

Nanopórusos és elektroreológiai rendszerek számítógépes szimulációs vizsgálata

Doktori (PhD) értekezés

DOI:10.18136/PE.2021.780

Készítette:

Fertig Dávid
okleveles vegyész

Témavezető:

Dr. Boda Dezső
egyetemi tanár

Pannon Egyetem

Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola

Természettudományi Központ

Komplex Molekuláris Rendszerek Kutatócsoport

2021

Kivonat

A mikro- és nano mérettartományba eső eszközök makroszintű viselkedése alatt a felhasználó által meghatározott bemeneti paraméterekre adott kimeneti választ értjük (válaszfüggvény). Egy nanopórus esetében például megmérhetjük, hogy adott elektromos feszültség hatására mekkora ionáram folyik keresztül a póruson. A válaszfüggvényt viszont a nanorendszer molekuláris szintű viselkedése határozza meg, ami mérésekkel nehezen vagy nem meghatározható. Ezért modellek megalkotására és azok statisztikus mechanikai (általában szimulációs) módszerekkel való vizsgálatára van szükség.

A disszertációban két rendszer kerül bemutatásra. A nanopórusokon keresztül zajló transzport-folyamatokat redukált modellek segítségével vizsgálom részecskeszimulációs és kontinuumelméleti módszerekkel a pórus falán elhelyezkedő felületi töltéssűrűség különböző mintázataira. Minden töltésmintázathoz különböző eszköz tartozik különböző válaszfüggvényel: egy egyenletesen töltött nanopórus szelektív, egy bipoláris nanopórus egyenirányít, míg a tranzistorral rokonítható töltésmintázat kapcsolásra használható. Utóbbinál mutatom be azt az esetet, amikor a felületi töltéssűrűség és így a kapcsolat a pH-val hangolható.

A dolgozatban igyekszem a nanopórusok viselkedésére vonatkozóan általános következtetéseket levonni a skálázhatóság jelenségén keresztül. A rendszer hangolható paramétereiből (pórus sugara, hossza, felületi töltéssűrűsége, az ionok koncentrációja és töltése) egy olyan skálázási paramétert állítok össze, amittől a válaszfüggvény egyértelműen függ (sima, szigorúan monoton függvény). Ezáltal előre megjósolható, hogy a bemeneti paraméterek különböző kombinációihoz milyen kimeneti tulajdonság tartozik, ami az eszköztervezésnél jól használható. Megmutatom, hogy ha multivalens ionokat tartalmaz az elektrolit, ettől a skálázási görbétől eltérő viselkedés tapasztalható. Az erős ionkorrelációk jelenléte pl. töltésinverziót okoz.

A disszertáció második felében elektroreológiai (ER) fluidumok modelljét mutatom be, és szisztematikus módon deríti fel a különböző modellparaméterek függvényében ezen ER fluidum viselkedését saját fejlesztésű Brown-dinamikai szimulációk segítségével. Az ER fluidumok esetében a külső hatás az elektromos tér, amelynek bekapcsolásakor a részecskék láncokba rendeződnek így megváltoztatva a fluidum tulajdonságait. Itt tranziens jelenségeket vizsgálok, mint például a láncosodás dinamikája, vagy a külső térre adott dielektromos válasz.

Abstract

The device function of a device is a macroscopic, measurable property of a micro/nano sized device which is the response of the device to a given set of input parameters. For example, in the case of nanopores, we can measure the total ionic current flowing through the pore at a given voltage value. This device function is governed by the system's molecular and ionic behavior which is hard to characterize experimentally. To understand these responses, models should be investigated with statistical mechanical, mainly computer simulation, studies.

In this dissertation, two systems are examined. The transport processes through a nanopore are investigated with reduced models using a particle simulation and a continuum theoretical method. Different surface charge values and pore wall charge patterns are examined. Every charge pattern has its own device function: a homogeneously charged nanopore is selective, a bipolar nanopore rectifies and a transistor-like charge pattern can be used for switching. In the latter case I show how the device's behavior can be tuned with the electrolyte's pH.

To generalize results considering nanopores, the phenomenon of scaling is discussed. Scaling means that from the input parameters of the nanopore (its radius, length, surface charge density, electrolyte concentration, valences of the ions) a composite scaling parameter can be constructed on which the nanopore's device function depends monotonously. This scaling makes the response of the nanopore at various combinations of the input parameters predictable that, in turn, can be used in designing new devices. I show that the results can differ from the expected scaling behavior if multivalent ions are used. The presence of strong ionic correlations can cause charge inversion.

In the second part of the dissertation, a model electrorheological (ER) fluid is presented via a systematic analysis of the effect of the various system parameters using a Brownian dynamics simulation code developed by me. The ER particles form chains when an external electric field is applied. The transient responses of the fluid are examined, the dynamics of chain formation and the dielectric response, for example.

Zusammenfassung

Die Gerätefunktion eines Geräts ist eine makroskopische, messbare Eigenschaft eines Geräts in Mikro- / Nanogröße, die die Reaktion des Geräts auf einen bestimmten Satz von Inputparametern ist. Zum Beispiel können wir im Fall von Nanoporen den gesamten Ionenstrom messen, der bei einem gegebenen Spannungswert durch die Pore fließt. Diese Gerätefunktion wird durch das molekulare und ionische Verhalten des Systems bestimmt, das experimentell schwer zu charakterisieren ist. Um diese Reaktionen zu verstehen, sollten Modelle konstruiert werden und diese Modelle müssen simulierten Untersuchungen unterzogen werden (unter Verwendung statistischer Mechanik).

In dieser Dissertation werden zwei Systeme untersucht. Die Transportprozesse durch eine Nanopore werden mit reduzierten Modellen unter Verwendung einer Partikelsimulation und einer Kontinuumstheoretischen Methode untersucht. Verschiedene Oberflächenladungswerte und Porenwandladungsmuster werden untersucht. Jedes Ladungsmuster hat seine eigene Vorrichtungsfunktion: Eine homogen geladene Nanopore ist selektiv, eine bipolare Nanopore wird gleichgerichtet und ein transistorartiges Ladungsmuster kann zum Schalten verwendet werden. Im letzteren Fall wird gezeigt, dass es einen Zusammenhang zwischen der Oberflächenladung der Pore und dem pH-Wert des Elektrolyten gibt.

Um die Ergebnisse unter Berücksichtigung von Nanoporen zu verallgemeinern, wird das Phänomen der Skalierung diskutiert. Skalierung bedeutet, dass aus den Eingabeparametern der Nanopore (Radius, Länge, Oberflächenladungsdichte, Elektrolytkonzentration, Valenzen der Ionen) ein zusammengesetzter Skalierungsparameter konstruiert werden kann, von dem die Vorrichtungsfunktion der Nanopore monoton abhängt. Diese Skalierung vereinfacht das Design von Geräten. Darüber hinaus kann unter Verwendung dieses Skalierungsphänomens die Reaktion einer Nanopore vorhergesagt werden. Aber diese Skalierung ist jedoch nicht perfekt. Durch die Verwendung multivalenter Ionen weichen die Ergebnisse von dem erwarteten Skalierungsverhalten ab. Das Vorhandensein starker ionischer Korrelationen kann eine Ladungsinversion verursachen.

Im zweiten Teil der Dissertation wird eine systematische Analyse eines elektrorheologischen Flüssigkeitsmodells (ER) unter Verwendung eines neuartigen, eigenen Simulators vorgestellt, der auf der Brownschen Dynamik basiert. ER-Teilchen bilden Ketten, wenn das elektrische Feld eingeschaltet wird. Die Übergangsreaktionen des Fluids werden untersucht, wie beispielsweise die Dynamik der Kettenbildung oder des dielektrischen Antwortverhaltens des Fluids.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Nanopórusok válaszfüggvényei, és a válaszfüggvényt befolyásoló fizikai-kémiai hatások	3
2.1. Irodalmi áttekintés	3
2.1.1. Kísérleti és modellezési előzmények	3
2.1.2. A kutatócsoport munkái	5
2.2. Nanopórusok modellezése	7
2.2.1. A Lokális Egyensúlyi Monte Carlo módszer	8
2.2.2. Poisson-Nernst-Planck elmélet	13
2.2.3. Alkalmazott modellrendszerek és paramétereik	15
2.3. A töltésmintázat hatása	19
2.3.1. Válaszfüggvények	19
2.3.2. Bipoláris és unipoláris nanopórus multiskálás modellezése	20
2.3.3. A pH hatása egy tranzisztor viselkedésére	26
2.4. A válaszfüggvények skálázhatósága	31
2.4.1. Előzmények	31
2.4.2. Bipoláris nanopórus skálaparamétere	33
2.4.3. Egyenletes töltéeloszlású nanopórus skálaparamétere	39
2.5. A Du_1 -skálázás bipoláris rendszerre	44
2.6. Töltésinverzió és hatása a transzportra	46
2.6.1. Az ionáramok és az egyenirányítás vizsgálata	47
2.6.2. Koncentrációprofilok vizsgálata	50
2.6.3. Anionszivárgás közelebbről	53
2.6.4. LEMC vs. PNP - mit használjunk?	57
3. Elektroreológiai fluidumok szimulációja	59
3.1. Irodalmi áttekintés	59
3.2. Az elektroreológiai folyadék modellje	60
3.3. Részecskeszám hatása	69
3.4. A sűrűdési együttható hatása	70
3.5. Elektromos térerősség hatása	70
3.6. Sűrűség hatása	76
3.7. Részecske-részecske polarizáció hatása	79
4. Összefoglalás	85

1. Bevezetés

Az elmúlt évtizedek folyamán az eszközök mérete folyamatosan csökkent. A nanotechnológia tudományterülete központi szerepbe került. Egy-egy nanoeszköz működésének megértése kiemelkedően fontossá vált. Kutatásaink során az eszközalapú megközelítést alkalmazzuk, ami alatt azt értjük, hogy a rendszer bizonyos bemeneti paraméterek változtatására kimeneti mennyiségek változásával válaszol. A bemeneti és kimeneti jelek közti viszonyt átviteli függvénynek, illetve ebben a dolgozatban válaszfüggvénynek nevezzük. Ez egy jól mérhető mennyiség, de pusztán a válaszfüggvény ismeretéből nem feltétlenül tudunk az eszköz belső, mikroszkopikus viselkedésére következtetni.

Fontos, hogy ne fekete dobozként tekintsünk egy nanoeszközre, hanem az eszközben végbemenő molekuláris mechanizmusokon keresztül megértsük annak viselkedését a lehető legnagyobb mértékben. Ezen nanoeszközök mérete (pl. a nanopórus sugara) összemérhető a karakterisztikus molekuláris dimenziókkal (pl. részecskeátmérő, elektrosztatikus árnyékolási hossz), ezért a működésük nem triviális módon függ a bennük zajló mikroszkopikus folyamatoktól. Ezen mikroszkopikus mechanizmusok megértése kutatás-fejlesztési szempontból is előnyös, főleg az új, hatékonyabb eszközök kialakításakor.

A makroszkopikus viselkedés ismeretében visszakövetkeztetni a mikroszkopikus tulajdonságokra nehéz feladat („*reverse engineering*”). Ezért szokás modelleket alkotni egy ilyen rendszerre, és azt statisztikus mechanikai módszerekkel tanulmányozni, mivel ezek a modellek az alapvető fizikai törvények alapján készültek, és a részecskék között ható kölcsönhatásokat tartalmazzák, ezért csak a modell egyes paramétereinek a válaszfüggvényhez való illesztésére van szükség.

Ma, a számítógépes technológia fejlődésével egy-egy ilyen nanoeszköz modellezése sokszor rutinfeladatnak mondható, például fejlett programcsomagok állnak rendelkezésre teljes atomi szintű modellezésre, molekuladinamikai (MD) szimulációk segítségével. A különböző mérnöki programcsomagokban megtalálhatóak különböző kontinuum elméleten alapuló modellek. Ez a két felbontású modell a szimulációs arzenál két szélső esetét mutatja meg a modell felbontásának szempontjából. A kutatócsoport nemcsak ezen a két szinten vizsgálódik, hanem a kettő között is, amikor a szabadsági fokok egy részét kezeljük csak elnagyoltan. Ezeket nevezzük redukált modelleknek. Mindig a vizsgált probléma dönti el, hogy milyen felbontású modell használata célravezető, de egy úgynevezett multiskálás megközelítés keretein belül a különböző felbontású modellek összevetése is nagyon hasznos lehet, ha fel akarjuk mérni, hogy egy egyszerűbb modellben alkalmazott közelítések milyen hibát okoznak.

Doktori munkám alapvetően két nagyobb rendszer vizsgálatára bontható fel. Megvizsgáltam a különböző töltésmintázatú nanopórusokban végbemenő transzportfolyamatokat, a pórusok válaszfüggvényeit kontinuum-számítások és részecskeszimulációk segítségével. Általánosabb oldalról is igyekeztem megközelíteni a válaszfüggvényeket: az eltérő rendszerekre skálázhatóságot kerestem. Skálázhatóság alatt azt értjük, hogy az eszköz válaszfüggvénye egy jól megválasztott skálaparaméter függvényében szigorúan monoton módon változik, ahol a skálaparaméter az eszköz bemeneti paramétereiből állítható elő. A skálázhatóság kísérlettervezés szempontjából is fontos jelenség, ugyanis meg tudjuk becsülni, hogy a bemeneti paraméterek különböző kombinációjánál mi lesz a rendszer válasza.

Különösen érdekelt az, hogy milyen tulajdonságokat mutat a rendszer, ha erős kölcsönhatások hatnak benne, mint például amikor multivalens elektrolitok jelenlétében töltésinverzió lép fel egy töltött falnál. Megvizsgáltam továbbá egy elektroreológiai (ER) fluidum viselkedését, amennyiben egy oldószerben diszpergált részecskékre elektromos teret kötve azokon dipólusmomentumok indukálódnak, ami által a részecskék láncba szerveződnek, és megváltoztatják a folyadék fizikai tulajdonságait. Ennek a láncosodási folyamatnak a dinamikáját vizsgáltam meg Brown-dinamikai (BD) szimulációkkal.

A munkámhoz a kutatócsoportban fejlesztett, Fortran90 nyelven íródott részecskeszimulációs programcsomagot használtam fel a nanopórusok transzportfolyamatainak vizsgálata során. A kontinuum-számításokat egy nemzetközi együttműködés keretei között kapott Matlab kód segítségével végeztem el. Az ER fluidum szimulációjához saját szimulációs programot fejlesztettem, szintén Fortran90 nyelven.

A dolgozat nem a hagyományos irodalmi összefoglaló - módszertan - eredmények felbontást követi. Mivel az eredményeim eléggé sokfélék, így minden fontosabb fejezet előtt írok egy rövidebb összefoglalót a tudományos irodalomban már meglevő eredményekből, majd ezt követi az adott rendszernél a módszertan leírása, és az eredmények diszkussziója.

2. Nanopórusok válaszfüggvényei, és a válaszfüggvényeket befolyásoló fizikai-kémiai hatások

2.1. Irodalmi áttekintés

A nanopórusok irodalmáról teljes áttekintést adni ekkora terjedelemben csakhogynem lehetetlen. Az utóbbi húsz évben a különböző nanopórusokkal kapcsolatba hozható kísérleti és elméleti munkák száma exponenciálisan növekedett. Így a doktori munkámban egy rövidebb, de áttekinthető összefoglalót szeretnék bemutatni a nanopórusok alkalmazhatóságáról, modellezéséről, és a Komplex Molekuláris Rendszerek Kutatócsoport tudományterülethez való hozzájárulásáról.

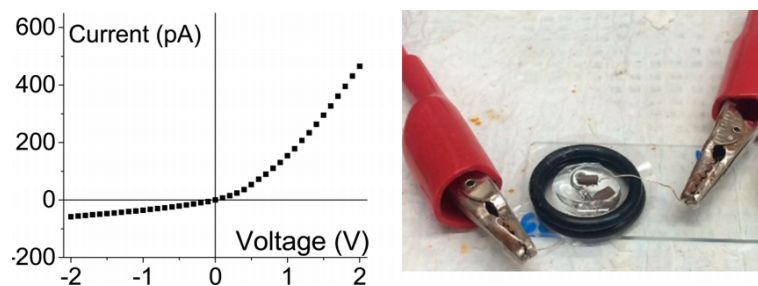
2.1.1. Kísérleti és modellezési előzmények

A nanopórusok alapvetően két fő csoportra bonthatók eredetük szerint: természetes és mesterséges nanopórusokra. Természetes nanopórusokat bárhol, bárkiben találhatunk; legjobb példa ezekre az ioncsatornák. [1] Az ioncsatornák olyan sejtfaiban elhelyezkedő fehérjék, amelyek ionok szelektív transzportját teszik lehetővé. Ez lehet Na^+ -ion (DEKA ioncsatorna) [2], Ca^{2+} -ion (Ryanodin-receptor, L-típusú kalciumcsatorna) [3], K^+ -ion (KcsA csatorna) [4], stb. Az elmúlt pár évtizedben, az ioncsatornák felderítésére számos tanulmány szolgált. Ezek szerkezete eleinte nem volt pontosan ismert (főleg *in vivo*), napjainkban már a kísérleti technológia (pl. röntgendiffrakciós eljárások) fejlődésének köszönhetően pontosabb képet kaphatunk egy-egy ilyen csatorna alakjáról. Természetesen kísérletezni a szerkezet részletes ismerete nélkül is lehet, a modellezési munkáknál viszont szükség van a pórus geometriájára.

A mesterséges nanopórusok egyszerűbb geometriájúak: nanoméretű csatornák, valamilyen membránba ágyazva, ez lehet félvezető, arany, polietilén, a lehetőségek száma meglehetősen nagy. Egy ilyen nanopórus két tömbfázis között teremt kapcsolatot. A nanopórus alakja sokféle lehet, beszélhetünk hengeres pórusról, ekkor a pórus sugara a membránban végig ugyanakkora. Kónikus pórusról van szó, ha a membrán két oldalán a pórus sugár különbözik, köztük folytonosan változik. Dupla kónikus vagy homokóra alakú pórus esetében mintha két kónikus pórust egymáshoz ragasztanánk a kisebb sugarú résznél fogva. Léteznek még egyéb, egzotikusabb alakú pórusok (pl. töltény alakú).

Mesterséges nanopórusok előállítása a legtöbbször nehézfém-ion (pl. Au, Bi, U) bombázással történik. Például Siwy munkájában [5] polietilén-tereftalát és poliimid fóliákat bombáznak nehézfém-ionokkal, majd a kialakult nanoméretű lyukakat kémiai maratással (sav) állítják be a kívánt méretre. Speciális esetben, pl. üveg nanopórusok esetén, kapillárisok húzásával állítják elő. [6]

A nanopórus belső felületének funkcionálizálásától függően sokféle nanoeszközt lehet előállítani. Az egyik, széleskörűen kutatott alkalmazása ezeknek a pórusoknak a nanoszenzoroként való használat. Ha egy pórust célzottan funkcionálizálunk, azzal szelektívvé tudjuk tenni adott specieszre a nanopórust. Kialakíthatóak nanoszenzorok szerves ionok, [7, 8, 9, 10] aminosavak [11] és cukrok [12] detektálására. DNS detektálása is lehetséges, [13] sőt, akár DNS szekvenálására is használhatók



2.1.1. ábra. Egy kísérleti dióda, amely a feszültség függvényében egyenirányítást mutat. Az ábra a [27]. cikkből származik.

nanopórusok. [14] Külön kiemelném Howorka és Siwy összefoglalóját, [15] melyben részletesen felsorolják, milyen különböző molekulák detektálhatók a különböző módon funkcionizált nanopórusokkal.

Dolgozatom azonban nem a nanoszenzorokkal foglalkozik, hanem különböző töltésmintázatú nanopórusok tulajdonságainak vizsgálatával. A funkcionizálással különböző töltésű csoportok vihetők fel a pórus falára, majd a felületi töltéssűrűséggel modulálható az ionok transzportja. A legegyszerűbb töltésmintázat a homogén módon negatívan vagy pozitívan töltött pórus. Amennyiben a pórus kónikus alakú, úgy egyenirányító tulajdonságot mutat, azaz az elektromos tér irányától függően a pórus vezetési tulajdonsága erősen eltér. [16, 17, 18, 19, 20, 21] Az ilyen kónikus pórusok egyenirányítását, és az egyenirányítás bemeneti paramétereiktől való függését több szimulációs munkában is vizsgálták, kontinuum közelítésben. [18, 22, 23, 24, 25]

Ahhoz, hogy egy pórus egyenirányítson, a pórus valamely tulajdonságának aszimmetrikusnak kell lennie. Ez lehet a pórus alakja - kónikus pórus rektifikál, míg a hengeres nem. Aszimmetriát okozhat az is, ha koncentrációgradienst hozunk létre a membrán két oldala között. A pórus belsejének funkcionizálásával is létrehozható ilyen pórus, ha a pórus falán elektrosztatikai aszimmetriát hozunk létre, például oly módon, hogy az eszköz belső falának egyik fele pozitívan, a másik fele negatívan töltött lesz. [26] Az ilyen eszközöket gyakran nanofluidikai diódának is nevezik, egy ilyen eszközre és az eszköz szolgáltatja feszültség-áram karakterisztikára mutatok példát a 2.1.1. ábrán. A pórust bipoláris nanopórusnak nevezik, ha elektrosztatikailag aszimmetrikus. A bipoláris nanopórust unipolárisnak nevezik, ha az elektrosztatikai aszimmetria fennáll, de az egyik régió töltetlen. Ha történetesen a vizsgált unipoláris/bipoláris nanopórus kónikus geometriával is rendelkezik, [28] akkor az egyenirányító jelleg mértékét főleg a nanopórus szűkebb régiója („tip”) határozza meg.

Ha a nanopórus egyik felét valamilyen aminosavval módosítjuk (pl. lizinnel), [29] olyan eszköz hozható létre, amely a pH változtatásával változtatja az egyenirányító jellegét, és kationszelektív eszközből anionszelektívvé alakul át. Az egyenirányító jelleg akkor is megmarad, ha a víz, mint oldószer helyett valamilyen más oldószert, pl. propilén-karbonátot használunk. [27] A nanopórusok egyenirányító tulajdonságát kontinuum módszerek alkalmazásával is igazolták, valamely aszimmetria jelenléte mellett. [30, 31, 32, 33]

Kónikus nanopórusok helyett a munkám során én hengeres nanopórusokat vizsgáltam. A kónikus nanopórusok ugyanis csak akkor mutatnak egyenirányítást, ha a pórus bemeneti és kimeneti suga-

ra között nagy az eltérés, miközben a pórus hosszúsága mikrométeres nagyságrendű. Jó példa erre egy Gillespie által vizsgált pórus, ahol az egyik sugár 2.7 nm, a másik 790 nm nagyságú. [34] Ezt a kutatócsoportban megszokott modellezési szinten (részecskeszimulációk) egyelőre nem tudtuk reprodukálni, így a hengeres nanopórusok kerültek előtérbe, az egyenirányító jelleget a töltésszimmetrián keresztül vizsgáltuk. Az ilyen nanopórusokra azonban a legtöbb munka szimulációs jellegű. [35, 36, 37] MD szimulációk alapján megállapították azt is, hogy az egyenirányító jelleghez elegendő mindössze egyetlen atomi réteg jelenléte az eltérő töltésű régiókban (pl. bór-nitrogén pórus). [38]

Kutatócsoportunknak nanopórusok vonatkozásában a legnagyobb kísérleti motivációt Siwy és kutatócsoportja adta. Ők foglalkoznak a különböző töltésmintázatú nanopórusokkal, diódák, tranzisztor [39] megalkotásával, és a nanoszenzorok fejlesztésével. A modelljeink megalkotásánál sok esetben ennek kutatócsoportnak a publikációit vettük figyelembe főleg, és a vizsgált jelenségeket vizsgáltuk meg mi is, szimulációs úton.

2.1.2. A kutatócsoport munkái

A ma már Komplex Molekuláris Rendszerek Kutatócsoportként működő csoport természetes és mesterséges nanopórusok viselkedését az utóbbi tíz év folyamán részletesen felderítette. Először a transzportfolyamatokat a nagykanonikus Monte Carlo („*Grand Canonical Monte Carlo*”, GCMC) módszer segítségével vizsgálták. Elsőként természetes ioncsatorna-modelleket vizsgáltak. [40, 41]

Az évek során a GCMC helyett a transzportfolyamatok direkt vizsgálata céljából új módszert alakítottak ki a kutatócsoportban: a Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (LEMC) módszert, [42] amit témavezetőm, Boda Dezső, és Dirk Gillespie fejlesztettek ki 2012-ben. A módszer működését a 2.2.1. fejezetben részletezem. Egy olyan, lokális egyensúlyt feltételező, GCMC alapon nyugvó módszerről van szó, mellyel lehetségessé vált transzportfolyamatok leírása tisztán Monte Carlo alapon (nem Kinetikus/Dinamikus Monte Carlo, vagy egyéb hasonló szimulációs technika segítségével).

Az évek folyamán a kutatócsoport az úgynevezett eszközalapú megközelítést („*device approach*”) sajátította el. Azaz nem elegendő a különböző természetes és mesterséges nanopórusokat fekete dobozként kezelni, hanem belenézünk a szimulációs dobozba, megpróbáljuk megérteni a pórusban végbemenő komplex elektrosztatikai viszonyokat. Ezt a különböző profilok (koncentráció, kémiai potenciál, stb.) analízisével tehetjük meg.

Mesterséges nanopórusoknál, a pórus funkcionálisától/töltéseloszlásától függően másként viselkedik az eszköz (dióda, tranzisztor, szenzor). A primer eredményünk mindig a póruson át folyó áramnak a nagysága, amit a feszültség hatására mérhetünk. Ezenfelül az eltérő eszközök válaszfüggvényeit határozzuk meg a pórus paramétereinek a függvényében.

Az sem mindegy, milyen szinten vizsgáljuk meg a különböző rendszereket. Egy-egy pórus leírásakor bizonyos szabadsági fokokat figyelembe veszünk (individuális, véges méretű ionok), de egyeseket elhanyagolunk (merev pórusfal, dielektromos háttérként kezelt oldószer vagy implicit oldószer). A csoport az LEMC módszert az évek folyamán összehasonlította Poisson-Nernst-Planck elmélettel (PNP), [43] BD-vel, [44] MD-vel [45, 46] - ezen munkákkal bizonyítva lett, hogy az LEMC módszer kiválóan

alkalmas nem-egyensúlyi rendszerek leírására, és ha az atomi felbontású modell túl bonyolult, helyettesíthető implicit vizes rendszerekkel. Az LEMC előnyeiről és hátrányairól a dolgozatban szót ejtek.

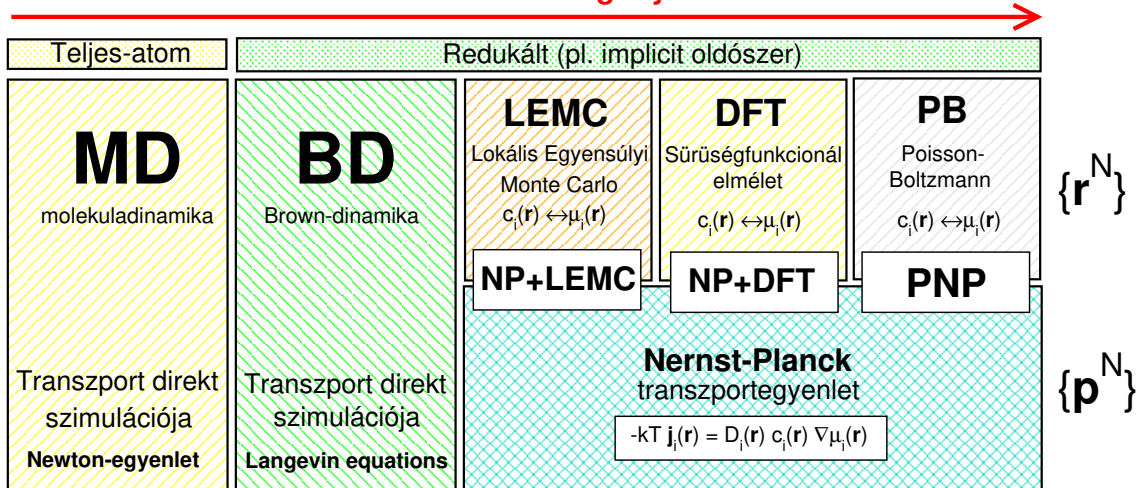
A mesterséges nanopórusok vizsgálata 2016 után került fókuszba. Ható Zoltán munkájában hasonlították össze először az LEMC módszert MD számításokkal. [46] A két módszer között több különbség akadt, pl. a módszerek szolgáltatta koncentráció- és potenciálprofilok eltértek. Ennek ellenére, a módszerek szolgáltatta eredmények kvalitatíve hasonlóak voltak. Ha a pórus radiális viselkedését kiátlagolták, a pórus axiális viselkedése (pórus hosszanti iránya) hasonló volt a két módszerre. Bebizonyították, hogy egy redukált modell segítségével is reprodukálható ez az axiális viselkedés. A redukált modellekről és alkalmazhatóságukról különböző modell rendszerekben, és a fontos szabadsági fokokról írnak Boda és munkatársai. [47] Egy redukált modell megalkotásánál azon szabadsági fokokat kell figyelembe venni, amik az eszköz bemeneti paramétereitől függenek (pl. pórus sugár és elektrolit koncentráció). Amelyek nem függenek ezektől, azokat a rendszer válaszfüggvényeibe redukálhatjuk. Ezzel az úgynevezett „*coarse-graining*”-gel nem veszítünk fontos tulajdonságokat. Kontinuum módszerek esetén az információvesztés már jelentős lehet.

Matejczyk munkájában egy bipoláris nanopórus transzportfolyamatainak szisztematikus vizsgálata történt meg a felületi töltéssűrűség, feszültség, és tömbfázisbeli koncentráció függvényében, PNP és LEMC módszerrel egyaránt, monovalens ionokat tartalmazó elektrolitokra. [43] E rendszerekre az LEMC szimulációs módszer és a PNP számítások szolgáltatta áramadatok, és az áramadatokból előállított válaszfüggvények és a mikroszkopikus viselkedés kvalitatíve hasonlóak. Ezt követően több publikációban is előkerült a PNP vs. LEMC összehasonlítás, erről még lesz szó a 2.3.2., 2.4. és 2.6. fejezetekben. Ha megjelennek multivalens ionok a rendszerben, a PNP módszer alkalmatlanná válik a transzport leírására.

Külön kiemelném Márai Eszter munkáit. Munkatársaival először egy modell tranzisztor viselkedését derítették fel szisztematikusán, [48] monovalens ionokra, sőt, a tranzisztor válaszfüggvényére skálázást is találtak. Az LEMC módszert ezután egy modell szenzor megalkotására használta, monovalens ionok detektálásának céljából. [49] A későbbiekben ezt módosította egy bipoláris nanoszenzorra, [50] ahol sikerült egy olyan eszközt megalkotnia, amelyben a válaszfüggvény és a detektálandó komponens koncentrációja között kölcsönösen egyértelmű összefüggés van: a válaszfüggvény megméréssel lehetséges a vizsgált monovalens analit ion pontos koncentrációjának meghatározása. Ezeket a vizsgálatokat multivalens analit ionok detektálására is kiterjesztette. [51] Utóbbi különösen fontos munka, egy ilyen szenzorral detektálhatók a sejtre is mérgező ólom(II) vagy gadolínium(III) ionok. Egy modell pH-optimalizált szenzort is megalkottak. [52] Hogy hogyan vihetjük bele a pH-t egy implicit vizes Monte Carlo módszerbe, arról a 2.3.3. fejezetben beszélek.

Doktori munkám során olyan modellrendszerekkel foglalkoztam, ahol sem a kontinuum elmélet, sem az MD nem tökéletes (utóbbi az ion-víz kölcsönhatási modelljének bizonytalansága miatt): elsősorban multivalens ionok transzportját vizsgálom, főleg bipoláris nanopóruson keresztül. Ezen felül a nanopórusok által szolgáltatott válaszfüggvények skálázhatóságát vizsgálom meg.

Felbontás és számítási igény csökken



2.2.1. ábra. A nanopórusok modellezésénél leggyakrabban használt, eltérő felbontású szimulációs módszerek. Balról-jobbra haladva a különböző módszerek számítási igénye és felbontása csökken, az atomi felbontású módszerektől a kontinuum módszerekig. Felső sorban a konfigurációs szabadsági fokokat jelölöm, alsó sorban a sebességi szabadsági fokokat. MD és BD módszer e kettőt együtt kezeli.

2.2. Nanopórusok modellezése

Ha kiválasztottuk a megfelelő nanoeszközt, aminek a viselkedését a modellezési arzenálunk segítségével meg szeretnénk érteni, fel kell tenni néhány kérdést, mielőtt nekiállunk a konkrét munkának. Milyen pontossággal vagyunk kíváncsiak a viselkedésére? Sem túl részletes, sem elnagyolt modellel nem akarunk foglalkozni? Érdekel-e minket a membrán, az oldószerek, vagy elhanyagolhatók a rendszer bizonyos, jól megválasztott tulajdonságai? Mekkora a rendszer mérete? Milyen tulajdonságokat redukáljunk, tegyük átlagolttá, helyettesítsük különböző függvényekkel? A kérdésekre adott válaszok függvényében kell kiválasztanunk azt a megfelelő felbontású szimulációs módszert, amire szükségünk van. Ezeket mutatja be a 2.2.1. ábra.

Amennyiben minden molekula és azok minden atomjának pontos pozíciójára, sebességére, és kölcsönhatásaira kíváncsiak vagyunk, úgy egy atomi felbontású módszerre van szükség, mint például MD-módszerek. Itt a részecskékre a Newton-féle mozgásegyenleteket oldjuk meg és a részecskék trajektóriájából következtethetünk a transzportfolyamatokra.

Ha egy eszköz viselkedése nagy vonalakban érdekel bennünket, pl. csak a transzportfolyamatokra vagyunk kíváncsiak, de nem érdekel bennünket az átlagtér közelítésen túl az oldószerek és a benne levő ionok kölcsönhatása, úgy elegendő egy kontinuum módszer alkalmazása, erre jó példa a PNP elmélet. Ebben az elméletben az ionok közötti kölcsönhatás az átlagtér közelítésen alapszik, az oldószerek csak egy ϵ relatív permittivitású dielektromos háttérként jelennek meg. MD módszerekkel sok információt kaphatunk a rendszerről, cserébe időigényes. Ezzel szemben a PNP-vel gyors, akár másodpercek/percek alatt megoldást kínál, azonban a kontinuum közelítéssel a rendszer túl sok fontos tulajdonságát hanyagoljuk el. (pl. ionok véges mérete)

E kettő között felbontás szempontjából többféle módszert találhatunk még, például a BD szimulációk.

mulációkat. Itt a Langevin-egyenletet oldjuk meg a részecskékre, de az oldószert már kezelhetjük implicit módon (lásd 3. fejezet) Használhatók sűrűségfukcionál-elméleten („*density functional theory*”, DFT) nyugvó számítások. [53, 54, 55]

A kutatócsoportban a transzportfolyamatokat a már korábban említett LEMC módszer segítségével vizsgáljuk, mely szintén az MD és a PNP módszer között foglal helyet. A szimulációs módszer neve korrekten NP+LEMC lenne (hiszen a Nernst-Planck (NP) transzportegyenletet csatoljuk a Lokális Egyensúlyi Monte Carlo-hoz). A PNP elméletet is korrektebb lenne NP+PB módszernek hívni, hiszen ott az NP-egyenletet a Poisson-Boltzmann egyenlet megoldásához kapcsoljuk (transzport vizsgálata során DFT helyett is NP+DFT).

Az egységes nevezéktan miatt a dolgozatban talán kicsit pongyola módon, a két módszerre LEMC módszerként és PNP számításként fogok hivatkozni.

2.2.1. A Lokális Egyensúlyi Monte Carlo módszer

Az MC módszer egy sztochasztikus szimulációs eljárás, amelyben a konfigurációs tér mintavételezésére statisztikai eljárást alkalmazunk. [56, 57] E téből vett mintákat nem az egyenletes eloszlás szerint sorsoljuk (minden állapot beválogatásának azonos a valószínűsége), hanem a valószínűbb állapotokat nagyobb valószínűséggel válogatjuk be a mintába. Ezt fontosság szerinti mintavételezésnek nevezzük.

A Metropolis-mintavételezésnél [58] egy random, a térben levő részecskét véletlenszerűen sorsolt új pozícióba mozgatunk, ennek a mozgatásnak kiszámoljuk az energiaváltozását (ΔU), majd ezt a mozgatást egy jól definiált kritérium alapján elfogadjuk vagy elutasítjuk. Ha a mozgatás után a rendszer belső energiája csökkent, a lépést automatikusan elfogadjuk, ellenkező esetben $p = \exp(-\Delta U/kT)$ valószínűséggel fogadjuk el a műveletet. A fent definiált részecskeelmozdítás LEMC módszer esetén is megjelenik, kissé módosított formában. A szimulációs lépéseket úgy kell megtervezni, hogy érvényes maradjon a mikroszkopikus reverzibilitás feltétele.

A szimulációt mindig egy adott, jól definiált geometriájú cellában végezzük. A tömbfázis szimulációja során a tér mindhárom irányába periodikus határfeltételt alkalmazunk. Inhomogén rendszer vizsgálatánál a periodicitást csak azon dimenziókban szükséges alkalmazni, amelyre nézve az adott tulajdonság homogén. A dolgozatban nem használunk periodikus határfeltételt, a cella véges, henger alakú. A rendszer határain feltételeket írunk elő az elektrokémiai potenciálra.

A kezdeti állapot - mivel véletlenszerűen előállított - nem szükségszerűen van az egyensúlyi állapot közelében, ezért egy egyensúlyba hozatali periódus kell a szimuláció elejére, csak ezután következik azon rész, ahol az átlagolást elvégezzük.

GCMC eljárás esetén (nagykanonikus sokaságot tekintve μ , V és T állandó) minden komponens kémiai potenciálja (μ), rögzített a rendszerben. Ebben az esetben a részecskemozgatások mellett további MC lépések végrehajtása szükséges. A részecskék száma fluktuál, következésképpen a szimuláció folyamán a részecskék mennyiségét véletlenszerűen változtatni kell. Definiálni kell egy olyan folyamatot, ami során egy random helyre beteszünk, illetve elveszünk egy véletlenszerűen választott részecskét. Ezeket a lépéseket jól meghatározott valószínűségekkel fogadjuk el, ami az

energiaváltozástól és a kémiai potenciáltól függ.

A transzportfolyamatok vizsgálatához a tapasztalati NP transzportegyenletet használom fel:

$$\mathbf{j}^\alpha(\mathbf{r}) = -\frac{1}{kT} D^\alpha(\mathbf{r}) c^\alpha(\mathbf{r}) \nabla \mu^\alpha(\mathbf{r}) \quad (2.2.1)$$

ahol $\mathbf{j}^\alpha(\mathbf{r})$ az áramsűrűség-vektor, $D^\alpha(\mathbf{r})$ a diffúziós állandó, $c^\alpha(\mathbf{r})$ a koncentráció, $\nabla \mu^\alpha(\mathbf{r})$ a kémiai potenciál gradiense, a transzportfolyamat hajtóereje az α specieszre, k a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet. Az NP egyenlet megoldásához összefüggést kell találni a koncentráció és az elektrokémiai potenciál között.

Az LEMC szimulációs módszert e célból használjuk fel. A rendszert felosztjuk kis elemi cellákra, és ezeket a cellákat nyitott, nagykanonikus sokaságú rendszereknek tekintjük. A rendszeren GCMC szimulációkat hajtunk végre, de a kémiai potenciál cellánként különböző. A módszer bemeneti paramétere a kémiai potenciál, a szimuláció kimenete a koncentráció.

LEMC módszer esetén nincs egyensúlyban a rendszer, így az elektrokémiai potenciál a térben változik. Az elektrokémiai potenciál általánosan, egy tetszőleges α kémiai komponensre felírható:

$$\mu^\alpha(\mathbf{r}) = \mu_C^\alpha(\mathbf{r}) + q^\alpha \Phi(\mathbf{r}) \quad (2.2.2)$$

alakban, ahol $\mu_C^\alpha(\mathbf{r})$ a kémiai potenciál, $\Phi(\mathbf{r})$ az átlagos elektromos potenciál. A 2.2.2 egyenlet azt írja le, hogy az elektrokémiai potenciál a kémiai és az elektromos munka összege, amely ahhoz szükséges, hogy egy iont vákuumból adott \mathbf{r} pozícióba hozzuk. Kísérleti úton ezek sem választhatók ketté, ellenben $\Phi(\mathbf{r})$ meghatározható a szimuláció során. Ebből számolható $\mu_C^\alpha(\mathbf{r})$ az egyenletből, ha $\mu^\alpha(\mathbf{r})$ -t ismerjük.

A szimulációs cellát kis \mathcal{D}_i elemi cellákra kell osztani, melyeknek térfogata V_i . Egy-egy ilyen elemi cellában az elektrokémiai potenciált μ_i^α -el jelöljük. Egy ion eltávolításának, valamint hozzáadásának valószínűsége $\min(1; p_{i,\chi}^\alpha(\mathbf{r}))$, ahol

$$p_{i,\chi}^\alpha(\mathbf{r}) = \frac{N_i^\alpha! V_i^N}{(N_i^\alpha + \chi)!} \exp\left(-\frac{\Delta U(\mathbf{r}) - \chi \mu_i^\alpha}{kT}\right). \quad (2.2.3)$$

Ebben az egyenletben N_i^α az α típusú ionok száma az i elemi cellában a hozzáadás/eltávolítása előtt, $\Delta U(\mathbf{r})$ a rendszer belső energiájának megváltozása, miközben a részecske az \mathbf{r} pozícióba került/onnán távolítottuk el és $\chi = \pm 1$ ionelhelyezésre és eltávolításra. Egy iont egy \mathbf{r}_i pozícióból \mathbf{r}_j -be mozgatva, a megfelelő Boltzmann-faktor a következőképpen módosul:

$$p_{i \rightarrow j}^\alpha(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \exp\left(-\frac{\Delta U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) - (\mu_j^\alpha - \mu_i^\alpha)}{kT}\right). \quad (2.2.4)$$

Mivel két különböző elektrokémiai potenciálú cella között mozgatunk, ezeknek különbségét figyelembe kell venni, ugyanis ezzel szemben munkát kell végezni.

ΔU nemcsak az ionok közti kölcsönhatásokat tartalmazza, magában foglalja a külső elektromos

térrel való kölcsönhatást is ($q^\alpha \Phi(\mathbf{r})$). A külső potenciál a $\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = 0$ Laplace-egyenlet megoldása, amit a rendszerre előírt elektrosztatikus peremfeltétel mellett oldunk meg. Ez úgy valósul meg, hogy a megoldási tartomány felszínén (Dirichlet-peremfeltétel) az egyik tömbfázisban Φ^L , a másikban Φ^R potenciált írunk elő. Így biztosítható a rendszerre kapcsolt feszültség, mely az ionok számára a koncentrációgradiensén kívül további hajtóerőként szerepel. A Laplace-egyenletet mátrixegyenletté alakítva, Gauss-Seidel iterációs módszerrel oldjuk meg.

A megoldási tartomány és a tömbfázis határfelületén (félhengerek) írjuk elő a peremfeltételeket. A két oldal különböző. Az elektromos potenciált, Φ^L , Φ^R , és a koncentrációt, $c^{\alpha,L}$, $c^{\alpha,R}$ írjuk elő peremfeltételként. $\mu^{\alpha,L}$ és $\mu^{\alpha,R}$ kiszámolásához meghatározzuk a $\mu_C^{\alpha,L}$ és $\mu_C^{\alpha,R}$ kémiai potenciálokat, majd ezekhez hozzáadjuk a külső térrel való kölcsönhatásokat:

$$\mu^{\alpha,L} = \mu_C^{\alpha,L} + q^\alpha \Phi^L \quad (2.2.5)$$

$$\mu^{\alpha,R} = \mu_C^{\alpha,R} + q^\alpha \Phi^R. \quad (2.2.6)$$

A $\mu_C^{\alpha,L}$ és $\mu_C^{\alpha,R}$ kémiai potenciálokat az Adaptív GCMC módszerrel határozzuk meg, amelyet Malasics dolgozott ki. [59]

A koncentrációprofil számítása kétféleképpen történhet meg: az egyszerűbb ezek közül, amikor az ionok átlagos számát meghatározzuk egy elemi cellában, és osztjuk a cella térfogatával. Ennél hatékonyabb, ha a Widom-féle tesztrészecske módszert használjuk fel, [60, 61] amit potenciáleloszlás-tételként is ismernek. [62, 63] Eszerint a többlet kémiai potenciál kiszámítható az alábbi módon:

$$\exp\left(-\frac{\mu_i^{\alpha,EX}}{kT}\right) = \left\langle \exp\left(-\frac{\Delta U_i^\alpha}{kT}\right) \right\rangle. \quad (2.2.7)$$

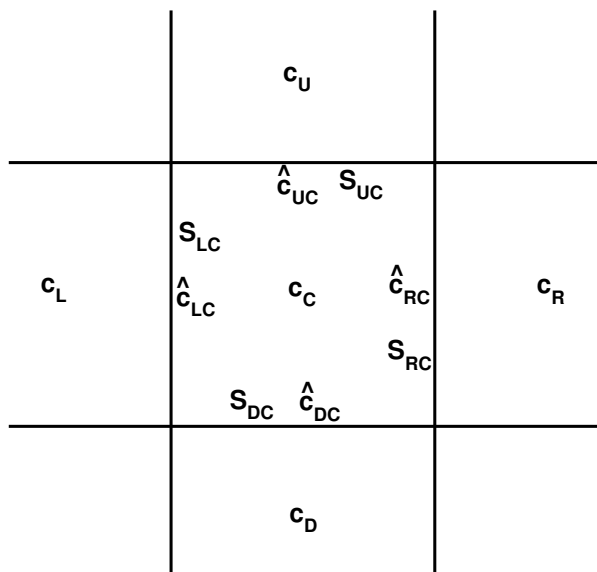
Ebben az egyenletben ΔU_i^α egy véletlenszerűen sorsolt pozícióba helyezett α típusú tesztrészecske energiája, ahol a behelyezést az i -edik elemi cellában végeztük. A többlet kémiai potenciál a

$$\mu_i^{\alpha,EX} = \mu_i^\alpha - kT \ln c_i^\alpha \quad (2.2.8)$$

egyenletből adódik. Mivel μ_i^α adott, a koncentráció a fenti két egyenletből kifejezhető:

$$c_i^\alpha = \left\langle \exp\left(-\frac{\Delta U_i^\alpha}{kT}\right) \right\rangle \exp\left(\frac{\mu_i^\alpha}{kT}\right). \quad (2.2.9)$$

A Widom-féle tesztrészecske módszer, monovalens ionokat tartalmazó, implicit oldószer modellt használó szimulációk esetén gond nélkül alkalmazható, a módszer szolgáltatja koncentrációprofilok sokkal simábbak, mintha a részecskék számából és az elemi cella térfogatából számolnánk koncentrációt. Multivalens ionokat tartalmazó elektrolitok esetén azonban probléma adódhat a Widom-módszerrel, a véletlenszerűen sorsolt pozíció miatt ΔU_i^α értéke rendkívül nagy lehet (pl. a trivalens kationt kontakt vagy közel kontakt távolságba teszi monovalens anionhoz), aminek következtében a számolt koncentráció több nagyságrendet is eltérhet. Ez az esemény viszonylag gyakran történik meg,



2.2.2. ábra. Az elemi cella, az azt határoló elemi cellák. Két szomszédos cella határán, az S_{ij} felületelem mentén a „kalapos” mennyiségeket (pl. koncentráció, \hat{c}_{ij}) lineáris interpolációval számoljuk a szomszédos cellákban található mennyiségekből.

hosszabb MC-szimulációkkal sem simíthatók ki az ilyesfajta „koncentrációtüskék”.

Ez a probléma akkor jelentkezett, ha egy cellában sok iont találhattunk meg. Így indokoltnak láttuk bevezetni egy küszöbkoncentrációt ($c = 0.01$ M), ami alatt a Widom-módszer hatékonyan, biztonsággal alkalmazható, míg felette a részecskeszámlálást használjuk.

Az LEMC szimulációból, a diszkrétizált μ_i^α elektrokémiai potenciál értékeket és a hozzájuk LEMC-vel számolt diszkrétizált c_i^α koncentrációértékeket a NP egyenletbe visszahelyettesítve számítjuk a fluxussűrűséget. Utóbbiakra teljesülnie kell a kontinuitási egyenletnek (anyagmegmaradás):

$$\nabla \cdot \mathbf{j}^\alpha(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.2.10)$$

A kezdetben kiválasztott $\mu^\alpha(\mathbf{r})$ profil, és az ebből szimulált $c^\alpha(\mathbf{r})$ profil, majd az ezekből kalkulált áramsűrűség azonban nem feltétlenül teljesíti a 2.2.10. egyenletet. Szükséges egy iterációs módszert alkalmazni, 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. Az iterációs mechanizmus a kontinuitási egyenlet integrális alakján alapul, melynek során a Gauss-Osztragszkij tételt felhasználva felületi integrállá alakítjuk át:

$$0 = \int_{\mathcal{D}_i} \nabla \cdot \mathbf{j}^\alpha(\mathbf{r}) dV = \oint_{\mathcal{S}_i} \mathbf{j}^\alpha(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) dA, \quad (2.2.11)$$

ahol a \mathcal{D}_i térfogatot az \mathcal{S}_i felület veszi körbe, $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ a kifelé mutató normálvektor a felület \mathbf{r} pontjában. Az \mathcal{S}_i felületet felosztjuk olyan \mathcal{S}_{ij} felületelemekre, amelyek mentén a \mathcal{D}_i elemi cella és a \mathcal{D}_j határosak. A feltevésünk, hogy a felületelemeken a koncentráció, az elektrokémiai potenciál gradiense, a diffúziós

együttható és az áramsűrűség konstans. Jelöljük ezeket \hat{c}_{ij}^α , $\nabla \hat{\mu}_{ij}^\alpha$, \hat{D}_{ij}^α és $\hat{\mathbf{j}}_{ij}^\alpha$ -val. Ahol a két térfogatelem érintkezik, a felület mentén a koncentrációt és az elektrokémiai potenciál gradiensét numerikusan, lineáris interpolációval számoljuk, az elemi cellák középpontjában vett értékeinek a felhasználásával. Ebben az esetben az integrált felírhatjuk egy felületelemenkénti összegzéssel:

$$0 = \sum_{j, \mathcal{S}_{ij} \in \mathcal{S}_i} \hat{\mathbf{j}}_{ij}^\alpha \cdot \mathbf{n}_{ij} A_{ij}, \quad (2.2.12)$$

ahol A_{ij} az \mathcal{S}_{ij} felülete.

Az algoritmus felépítése

1. Az elektrokémiai potenciálra egy alkalmas kezdeti találgatást alkalmazunk a megoldási tartomány belsejében, azaz az elemi cellák középpontjaiban egy alkalmas interpolációval. [42] Ezt jelöljük $\mu_i^{\alpha,1}$ -el. A megoldási tartomány felületén érvényesek a peremfeltételek, míg a határfelületen belül az elektrokémiai potenciál folytonosan és szigorúan monoton módon változik.
2. LEMC szimulációt hajtunk végre, melynek a bemenete az elektrokémiai potenciál, kimenete a koncentráció minden térfogatelemre. Ez utóbbit $c_i^{\alpha,1}$ -el jelöljük. Ezután kiszámoljuk a koncentrációkat a \mathcal{S}_{ij} felületelemeken lineáris interpolációval: $\hat{c}_{ij}^{\alpha,1}$. A 2. iterációra keresett elektrokémiai potenciált, $\mu_i^{\alpha,2}$ -vel jelöljük. Ezeket a mennyiségeket szemlélteti a 2.2.2. ábra. Ezekből számítható az elektrokémiai potenciál gradiense a \mathcal{S}_{ij} felületelemeken numerikusan: $\nabla \hat{\mu}_{ij}^{\alpha,2}$. Feltesszük, hogy ezt az új elektrokémiai potenciált használva teljesül-e a kontinuitási egyenlet. Általánosan, az $n \rightarrow n+1$ iterációra:

$$0 = \sum_{j, \mathcal{S}_{ij} \in \mathcal{S}_i} \hat{D}_{ij}^{\alpha, n} \nabla \hat{\mu}_{ij}^{\alpha, n+1} \cdot \mathbf{n}_{ij} A_{ij}. \quad (2.2.13)$$

Ez egy N lineáris egyenletből álló egyenletrendszerként, ahol $\mu_i^{\alpha, n+1}$ az N ismeretlen ($i = 1, \dots, N$). A megoldása numerikus úton történik, GMRES iterációs módszer segítségével.

3. Az LEMC szimuláció következő iterációjának bemeneteként használjuk a $\mu_i^{\alpha, n+1}$ értékeket. Ezek a szimulációk szolgáltatják a $c_i^{\alpha, n+1}$ koncentrációkat a következő iterációra, majd ezekből a 2.2.13 egyenlet felhasználásával újabb elektrokémiai potenciál nyerhető. Ezt az iterációs mechanizmust addig folytatjuk, ameddig az eredmény nem konvergál.

A konvergenciát a teljes részecskeáramon keresztül vizsgáljuk, ami az áramsűrűség-vektor pórus-keresztmetszetre vett felületi integráljából számítható:

$$J^\alpha = \int_A \mathbf{j}^\alpha(z, r) dA. \quad (2.2.14)$$

Ebből az elektromos áramerősség a töltéssel szorozva számítható:

$$I^\alpha = q^\alpha J^\alpha. \quad (2.2.15)$$

I^α -re röviden áramként vagy ionáramként hivatkozok a dolgozatban.

Az egyes iterációk áramadatai mellett a futóátlagot is vizsgáljuk oly módon, hogy a futóátlag számolása során az addig meglevő iterációk eredményeinek első harminc százalékát elhagyjuk, és a maradék hetven százalékából számoljuk az átlagot. A futóátlagból, és annak hibájából is következtethetünk a konvergencia mértékére.

A konvergencia gyorsítására még egy segítséget felhasználunk: az algoritmus eredményeként kapott $\mu^\alpha(z, r)$ profilt nem önmagában használjuk fel a következő iterációban. Egy keverési paramétert felhasználva állítjuk elő az új elektrokémiai potenciál profilt, a következő módon:

$$\mu^{n+1} = (1 - \beta)\mu^n + \beta\mu^{n,p} \quad (2.2.16)$$

ahol β a keverési paraméter, μ^n az előző iteráció kezdeténél az adott speciesz elektrokémiai potenciál profilja, $\mu^{n,p}$ az iteráció eredményeként kapott elektrokémiai potenciál profil, μ^{n+1} az új, keverés utáni profil. β a keverés mértékéről ad számot, egy konstans, mely a különböző rendszerekre eltér.

Az LEMC kódot nem én programoztam, ez témavezetőm, Boda Dezső munkája. A PhD-munka során a szimulációk elvégzésén túl a kódot fejlesztettem, illetve a szimulációs adatokat kiértékelő programokat írtam meg. A doktori dolgozat további részében a jelölésrendszer egyszerűsödik, az individuális tulajdonságokra, pl. ionáramra vagy koncentrációprofilra nem az α jelöléssel hivatkozok felső indexben (I^α), hanem i jelöléssel, alsó indexben (I_i).

2.2.2. Poisson-Nernst-Planck elmélet

A PNP elmélet esetében az elektrokémiai potenciál és a koncentráció között a statisztikus mechanikai kapcsolatot a PB-elmélet szolgáltatja. Az elektromos potenciálprofil és a koncentrációprofilok kapcsolatát a Boltzmann-eloszlás írja le:

$$c_\pm = c_0 \exp(\mp e\Phi(\mathbf{r})/kT) \quad (2.2.17)$$

ahol c_0 az elektrolit tömbfázisbeli koncentrációja, $\Phi(\mathbf{r})$ az elektromos potenciál, e az elektron töltése. A Boltzmann-eloszlás úgy érvényes, hogy közben a Poisson-egyenletnek teljesülnie kell:

$$-\nabla \cdot (\epsilon \nabla \Phi(\mathbf{r})) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_i q_i c_i(r) \quad (2.2.18)$$

Összekötve az előző kettőt az NP transzportegyenlettel kapjuk a PNP elméletet. Az LEMC-hez hasonló módon teljesülnie kell az anyagmegmaradás törvényének, a kontinuitási egyenletnek. Az LEMC módszerben nem a Poisson-egyenletet oldottuk meg, hanem a ponttöltésekből számoltuk ki az ionok keltette potenciált (párpotenciálok összege) - ez egyenértékű a Poisson-egyenlet megoldásával.

PNP elmélet esetén a Poisson egyenlet megoldásához szükséges peremfeltételeket a megoldási tartomány határfelületén írjuk elő. A koncentráció- és potenciálprofilokra a tömbfázisokban (Γ_L és

Γ_R) Dirichlet-peremfeltételt írunk elő:

$$\begin{aligned} c_i(\mathbf{r}) &= c_i^L \text{ és } \Phi(\mathbf{r}) = 0, \Gamma_L\text{-en} \\ c_i(\mathbf{r}) &= c_i^R \text{ és } \Phi(\mathbf{r}) = U, \Gamma_R\text{-en} \end{aligned} \quad (2.2.19)$$

A következő peremfeltételt a membrán határán írjuk elő, ahol a tömbfázisokkal kerül kapcsolatba. Az alkalmazott modellekben a membrán merev falú, nem áteresztő, így a membránon áthaladó fluxus sűrűségét 0 értéken rögzítjük:

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}_M = 0, \Gamma_M\text{-en}, \quad (2.2.20)$$

ahol \mathbf{n}_M a membrán felületére merőleges normálvektor. LEMC-ben a membránon át tud hatolni az elektromos tér, míg PNP-ben nem. Ezért, hogy a két módszert össze lehessen hasonlítani, a következő peremfeltételt alkalmazzuk a membrán falán:

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{n}_M} = g(r), \quad (2.2.21)$$

ahol $g(r)$ a Laplace-egyenlet megoldásának $(\Phi(\mathbf{r}))$ Γ_M melletti iránymenti deriváltja. Az utolsó peremfeltételt a pórus belső falára írjuk fel, melyet Γ_W -vel jelölök. Mivel ez is a membrán részét képezi, így a fal merev, áthatolhatatlan a részecskék számára:

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}_W = 0, \Gamma_W\text{-en}, \quad (2.2.22)$$

ahol \mathbf{n}_W a membrán felületére merőleges normálvektor. A pórus belső falán töltéssűrűséget biztosítunk, Neumann-peremfeltétel előírásával:

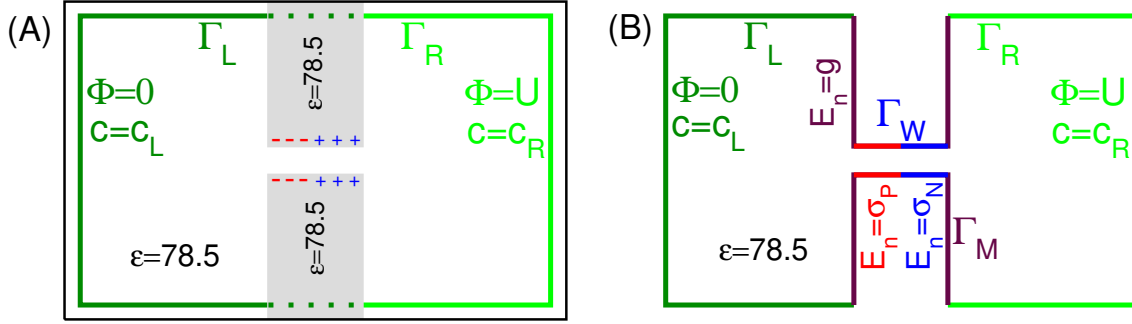
$$\frac{\delta \Phi(\mathbf{r})}{\delta \mathbf{n}^W} = \sigma_0(z), \Gamma_W\text{-en}, \quad (2.2.23)$$

ahol $\sigma_0 = \sigma_p$ a pozitív töltésű régióban és $\sigma_0 = \sigma_n$ a negatív töltésű régióban. Ezeket a peremfeltételeket mutatja be a 2.2.3. ábra. A PNP elmélet megoldására a Scharfetter-Gummel sémát alkalmaztuk. [64] A geometria generálásakor a háromszögekből álló hálót 20000-80000 részből állítjuk elő a pórus sugarától függően.

A PNP kód Matlabban készült, nem saját, nemzetközi együttműködés keretei között használtam. A kód Marie-Therese Wolfram, Bartłomiej Matejczyk és Jan-Frederik Pietschmann szellemi terméke, melyet a saját rendszereimre dolgoztam át.

A két módszertan (LEMC és PNP) között a fontos különbség az, hogy a PNP a sokaságátlag számítását, az átlagtér közelítés („*mean field approximation*”, MF) keretein belül kezeli, míg az LEMC módszer egyenként ad számot a sokaság konfigurációiról, és ezek felett veszi az átlagot. Hogy ezt megvilágítsam, felírom az elektrokémiai potenciált a következő módon:

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln c_i + \mu_i^{\text{EX}} \quad (2.2.24)$$



2.2.3. ábra. A nanopórus és az őt körbevevő tömbfázis modelljében a határfeltételek, LEMC (A panel) és PNP módszer (B panel) alkalmazása esetén. Γ_L és Γ_R a bal- és jobboldali tömbfázisban szabja meg az ionkoncentrációt, és az alkalmazott potenciál értékét. LEMC esetén a membrán merev falú, a pórus belső falán a felületi töltéssűrűség ponttöltésekből áll elő. PNP esetén Γ_M -n a membránra, Γ_W -n a felületi töltéssűrűsége vonatkozó határfeltételeket definiáljuk. Az oldószer (víz) dielektromos állandója mindkét szimulációs módszer esetén $\epsilon = 78.5$ értéken rögzített.

ahol μ_i^{EX} a részecskék közötti kölcsönhatásokról számot adó többlet („*excess*”, EX) kémiai potenciál. Ezt felírhatjuk egy inhomogén rendszerben a következőképpen:

$$\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r}) = -kT \ln \left\langle e^{-U(\mathbf{r})/kT} \right\rangle \quad (2.2.25)$$

ahol $U(\mathbf{r})$ az \mathbf{r} pozícióba helyezett tesztrészecske potenciális energiája (Widom-féle tesztrészecske módszer). Ha feltesszük, hogy a sok-sok különböző konfigurációra vonatkozó Boltzmann-faktorok sokaságátlaga helyett egy átlagos potenciális energiát tartalmazó Boltzmann-faktort használhatunk:

$$\left\langle e^{-U_i(\mathbf{r})/kT} \right\rangle \approx e^{-\bar{U}_i(\mathbf{r})/kT}, \quad (2.2.26)$$

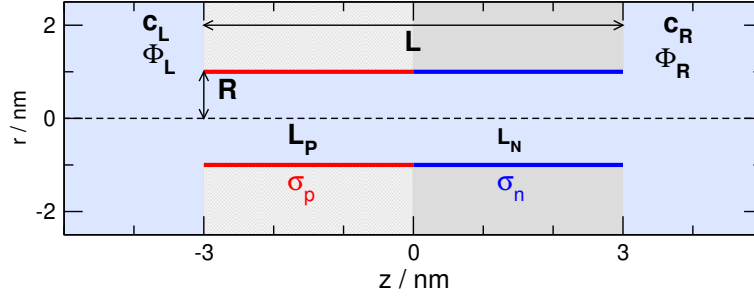
akkor a többlet kémiai potenciálra azt kapjuk, hogy:

$$\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r}) = \bar{U}_i(\mathbf{r}) = q_i \Phi(\mathbf{r}). \quad (2.2.27)$$

Itt a második egyenlőség abból következik, hogy $\bar{U}_i(\mathbf{r})$ ionos rendszerek esetén nem más, mint a behelyezett i fajtájú ionnak az átlagos elektromos térrel való kölcsönhatása. A 2.2.25. és a 2.2.27. egyenletek különbsége adja meg az átlagtér-közelítésen túli („*beyond mean field*”, BMF) ionkorrelációk hatását. Ebben benne vannak az ionok véges méretéből adódó merevgömbi és a BMF elektrosztatikus korrelációk is. A két módszer által szolgáltatott eredmények összehasonlításából arra következtethetünk, hogy az átlagtér közelítés mennyire pontosan írja le a rendszer viselkedését, azaz hogy mennyire erősek/fontosak a BMF-ionkorrelációk.

2.2.3. Alkalmazott modellrendszerek és paramétereik

Az LEMC módszer az elektrolitok Primitív Modelljét használja, amiben az ionok töltött merev gömbként vannak jelen. A megalkotott redukált modellben az oldószer (víz) implicit módon kezelem. A vizet dielektromos háttérként modellezem, a ionokra vett hatását két módon veszem figyelembe.



2.2.4. ábra. Egy nanopórus modellje. A baloldali tömbfázis koncentrációja c_L , a jobboldalié c_R , a potenciál értéke bal oldalon Φ_L , jobb oldalon Φ_R . A pórus hossza L , sugara R . A töltött régiók pozitív vagy negatív töltésétől függően, felületi töltéssűrűségeket σ_p -vel vagy σ_n , hosszukat L_p -ve vagy L_n -nel jelölöm.

Első, az ionok közötti Coulomb-kölcsönhatást árnyékolja a dielektromos állandón keresztül:

$$u_{ij}(r) = \begin{cases} \infty & \text{ha } r < R_i + R_j \\ \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} & \text{ha } r \geq R_i + R_j \end{cases} \quad (2.2.28)$$

ahol u_{ij} a Coulomb-kölcsönhatás erőssége két tetszőleges ion között, q_i a töltése, R_i a sugara az i -edik részecskének, ϵ_0 a vákuum permittivitása, $\epsilon = 78.5$ a víz dielektromos állandója, míg r a két ion távolsága. Ha a merevgömbi komponenstől eltekintünk, a PNP elméletben u_{ij} ugyanígy számítható.

Második, az ionok diffúziója. A valóságban vagy egy MD szimulációban az ionokat vízmolekulák veszik körbe, melyek árnyékolják a töltésüket, diffúziójuk is lassabban végbemenő lesz, az így kialakult molekula-klaszterek a többi vízmolekulával kölcsönhatnak, ami lassítja az előrehaladásukat. Ezt a kölcsönhatást veszem figyelembe az ionok diffúziós együtthatójában, $D_i(\mathbf{r})$ -ben, az NP egyenleten keresztül. A tömbfázisban, amennyiben valós ionokról van szó, az ionok kísérleti diffúziós állandóit használom, míg modell rendszerek esetén tetszőleges értéken rögzítem a tömbfázisbeli D_i -t, melyek értéke kationra és anionra megegyezik, $D = 1.334 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. A pórus diffúziós állandóját külön diszkutálom a 2.3.2. fejezetben, de alapvetően a pórus diffúziós állandói (D_i^P) tizedét veszik fel a tömbfázisbelinek. A kutatócsoport egyik korábbi munkájában, ezzel az egy tizedes értékkel lettek reprodukálhatóak a kísérleti eredmények, azóta a modell rendszerekben ezt az értéket használjuk.

A nanopórust egy merev falú hengerrel modellezem, melynek belső falán egy háló mentén ($0.2 \text{ nm} \times 0.2 \text{ nm}$) úgy helyezek el töltéseket, hogy a kívánt felületi töltéssűrűséget elérjem (σ). Ezek a töltések ponttöltések, értékük akár törtszám is lehet. A pórus hosszúsága L , sugara R_p . Megkülönböztetem a töltött régiókat pozitív vagy negatív töltés szerint, σ_p és σ_n , valamint az egyes töltött régiók hossza szerint L_p és L_n . Általánosan σ_i és L_i , ahol $\sum_i L_i = L$

További fontos paraméterek még az elektrolit tulajdonságai: a tömbfázisbeli elektrolit koncentrációja (c), az ionok, mint merevgömbök átmérője (d_{\pm}), valamint az ionokhoz tartozó valenciák (z_{\pm}). A nanopórus felsorolt paramétereit bemutatja az 2.2.4. ábra.

Rögzítettem egy alappontot, mely a következő paraméterekkel bír: $L = 6 \text{ nm}$, $R = 1 \text{ nm}$, $c_L = c_R = c = 0.1 \text{ M}$, bipoláris pórusra $L_p = L_n = 3 \text{ nm}$, $\sigma_p = |\sigma_n| = 1 \text{ e}/\text{nm}^2$, $U = \Phi_R - \Phi_L = \pm 200$

mV. Az ionok mérete rögzített, $d_+ = d_- = 0.3$ nm. Ettől eltérő esetekben jelzem a különbséget.

Az alkalmazott rendszerek hengersizmetrikusak, így kezelhetők háromdimenziós rendszer helyett kétdimenziósként. A rendszerméret 15 nm axiális irányban és 9 nm radiális irányban. Egy térfogatelem mérete 0.2 nm×0.2 nm. Kivételt képez az anionszivárgásról szóló fejezet, itt egy cella élhossza 0.1 nm vagy 0.12 nm volt, és a rendszerméretet is lecsökkentettem 6 nm-re axiális irányban és 3 nm-re radiális irányban.

Gyengén korrelált rendszerekre (pl. monovalens ionokat tartalmazó elektrolitok) egy iterációban $3 \cdot 10^7$ konfigurációt vettem figyelembe, és egy szimuláció 60 iteráció hosszúságú - összesen $1.8 \cdot 10^8$ konfiguráció. Annak érdekében, hogy az eredményül kapott áramadatok konvergenciája gyorsabb legyen, a keverési paraméter $\beta = 0.7$ értéken rögzített. A szimulációs idő közel két nap ezekre a rendszerekre.

Amennyiben erősebben korrelált rendszerek vizsgálatáról van szó (pl. trivalens ionokat tartalmaz a rendszer), úgy egy iterációban $5 \cdot 10^7$ konfigurációt vettem figyelembe. A szimulációk hosszúsága változó, a konvergenciától függően 80-120 iteráció ($4 \cdot 10^8$ - $6 \cdot 10^8$ konfiguráció). β értéke a vizsgált elektrolittól függ, elmondható, hogy β kisebb, ha az ion valenciáját növeljük (pl. divalensre 0.4, trivalensre 0.05-0.1). A szimulációs idő változó, két naptól egészen két hétig tartottak. A szimulációkat két helyen futtattam: a saját gépemén egyprocesszoros számításokat, míg a tanszéki szuperszámítógépen kétprocesszoros számításokat végeztem el.

Vizsgált mennyiségek

A szimuláció primer eredményéről, az áramadatokról (I_i) már beszéltem. Azonban ha meg szeretnénk érteni a pórusban zajló pontos mikroszkopikus folyamatokat, az áramadatokon túl bele kell nézni a szimulációs dobozba, mi zajlik pontosan a transzportfolyamatok mögött. E célt kiválóan szolgálják a különböző módszerek szolgáltatatta koncentrációprofilok: $c(z, r)$.

A rendszer hengersizmetrikusságából adódóan a koncentrációprofilok kétdimenziósak, függenek az axiális (z) és a radiális koordinátától (r). Mivel azonban kétdimenziós profilokat nehezebb értelmezni, így a különböző dimenziókra átlagolok. A dimenziókra való átlagolástól függően a rendszerből különböző információkat nyerünk ki:

- A radiális irányra átlagolva az axiális koncentrációprofilokat kapjuk meg:

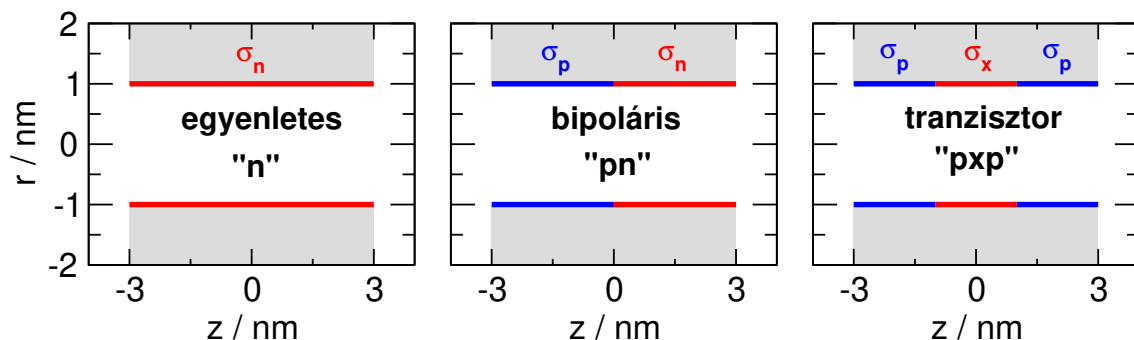
$$c_i(z) = \int_0^{R'} c_i(z, r) 2\pi r dr \quad (2.2.29)$$

Az axiális profilokról olvasható le, van-e fő töltéshordozó a pórusban. Az adott töltött régióban az ionok felhalmozódnak, nagy a koncentrációjuk, vagy éppen kiüresedést mutatnak, kicsi a koncentrációjuk.

- Az axiális irányra átlagolva a radiális koncentrációprofilokat kapjuk meg:

$$c_i(r) = \frac{1}{H_2 - H_1} \int_{H_1}^{H_2} c_i(z, r) dz \quad (2.2.30)$$

ahol H_1 és H_2 a régiók határai. A radiális profilokat a különböző töltött régiókra állíthatjuk elő. Segítségükkel megállapítható a töltött falnak a pontos hatása, kialakul-e az adott ionra az elektromos kettősréteg. Történik-e kettősréteg átlapolódás? Csak a fal mellett gyűlnek fel az ionok, vagy a transzportért a faltól távol levő régió is felel?



2.3.1. ábra. A nanopórus belső falára felvihető, különböző töltéeloszlások. Egyenletes töltéeloszlású pórus esetében egyféle töltést funkcionalizálnak a falra, bipoláris nanopórus esetén ez a töltéeloszlás aszimmetrikus, míg tranzisztor-jellegű töltésmintázat esetén a pórus újra szimmetrikus elektrosztatikai szempontból, ám a középső régió töltése eltér a két szélső régió töltésétől.

2.3. A töltésmintázat hatása

2.3.1. Válaszfüggvények

A töltésmintázat fontos paraméter, ha egy nanopóruson átfolyó transzportról beszélünk. Az elektromos tér az, ami tulajdonképpen a transzportot vezérli, azonban felületi töltéssűrűség hiányában az áram igen csekély lenne. Azzal, hogy egy pórus belső falára különböző töltött kémiai csoportokat funkcionalizálnak, egy lokális elektromos tér alá helyezik a pórusban levő ionokat, ami egy kettősréteget hoz létre, és az ellenionok mennyiségét megnöveli, míg a koionokét csökkenti a pórusban. Ezáltal a koionokra úgynevezett kiüresedési zónák jönnek létre, ami lehetőséget ad arra, hogy a koionok áramát érzékenyen moduláljuk a kiüresedési zóna mélységén keresztül. A kiüresedési zónák azért bírnak jelentős hatással a pórus vezetőképességére, mert nagy az ellenállásuk az adott ionra vonatkozólag. Mivel az axiális irányban a különböző zónák sorba kapcsolt ellenállásokként értelmezhetők, ha egy zóna ellenállása jelentősen megnő, akkor a teljes pórusé is megnő.

Az eltérő töltésmintázatú eszközök különböző válaszfüggvényekkel bírnak. Ezeket a töltésmintázatokat mutatja meg a 2.3.1. ábra. Egy egyenletes töltéeloszlású pórusal szelektív iontranszportot hozhatunk létre, például egy negatív töltésű fal a kationokat átengedi, míg az anionokat kevésbé. A válaszfüggvénye a szelektivitás. A szelektivitás kétféle módon definiálható, az áramokon, és a részecskeáramokon keresztül.

$$S_{\pm}^I = \frac{I_{\pm}}{I_{+} + I_{-}} \quad (2.3.1)$$

ahol S_{\pm}^I az áramokkal definiált szelektivitás, I_{\pm} a kation/anion árama,

$$S_{\pm}^J = \frac{I_{\pm}/z_{\pm}}{I_{+}/z_{+} + I_{-}/z_{-}} = \frac{J_{\pm}}{J_{+} + J_{-}} \quad (2.3.2)$$

ahol S_{\pm}^J a részecskeáramokkal definiált szelektivitás, J_{\pm} a kation/anion részecskeárama. 2.3.2. egyenletben definiált szelektivitásról elmondható, hogy értéke mindig 0.5, ha a pórus tökéletesen nemszelektív, és 1, ha szelektív. Alapesetben az áramokkal definiált szelektivitást használom, melynél a felső I indexet elhagyom. Ha részecskeáramról beszélek, azt külön jelezni fogom. A szelektivitást a koion

kiüresedési zónáján keresztül befolyásolhatjuk: minél mélyebb ez a kiüresedési zóna, annál inkább kizárjuk a koiont, az árama így kisebb, és annál szelektívebb a pórus az ellenionra.

Bipoláris nanopórus esetén az elektrosztatikus aszimmetria miatt egy egyenirányító pórust kapunk, azaz az elektromos tér irányától függően a pórus más vezetési tulajdonságokat mutat. A pórus egyenirányító tulajdonságát jellemezhetjük egy számmal. Ez az egyenirányítás, ami a teljes áramok hányadosa ellenkező előjelű feszültségértékeknél.

$$r(U) = \left| \frac{I_{\text{teljes}}(U)}{I_{\text{teljes}}(-U)} \right| \quad (2.3.3)$$

ahol r az egyenirányítás („*rectification*” vagy rektifikáció). A későbbiekben a teljes áramok jelölésénél elhagyom az alsó indexet. Az egyenirányítás mértéke függ a feszültségtől, de a dolgozat java részében az egyenirányítást rögzített feszültségértéken mutatom be. Az egyenirányítás mértéke szintén a koionok kiüresedési zónáitól függ, ugyanis a pórus zárt állásánál (negatív feszültségek) ezek a zónák mélyebbek, mint a pórus nyílt állásánál. Fontos hangsúlyozni, hogy amikor arról beszélek, hogy egy ion ellenion vagy koion, akkor azt egy adott régióra vonatkoztatom.

Tranzisztor esetében három különböző töltött régió van, melyek közül a középső régió töltéssűrűségével szabályozzuk a transzportot. A két szélső régió határozza meg a pórus fő töltéshordozóját, míg a középső régió töltése szabályozza ennek az ionfajtának a kiüresedési zónáját, és ezáltal a póruson át folyó áramot.

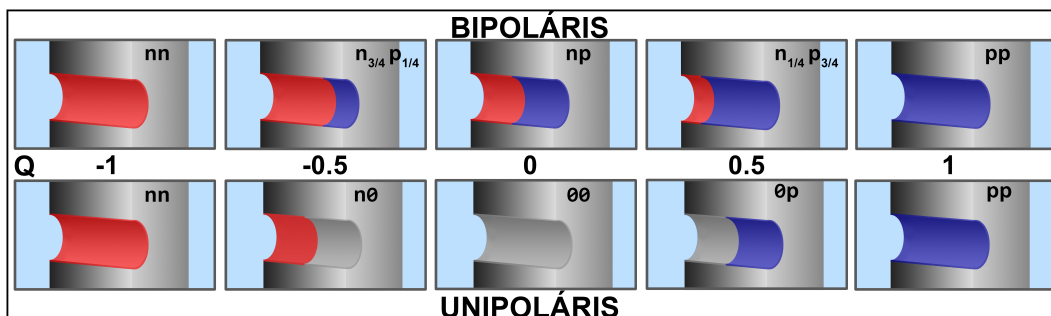
Tranzisztor esetén nem triviális a válaszfüggvény választása. A kapcsolási függvényt („*switching function*”) úgy definiáljuk, hogy a különböző töltésmintázatú tranzisztorok teljes áramait viszonyítjuk egy „zárt” álláshoz, melyben mind a két ionra kiüresedési zónát találunk. Nyílt állásban a fő töltéshordozó vezet. Ha a két régió pozitív töltésű, mint a 2.3.1. ábrán, a fő töltéshordozó az anion, a zárt állást egy „pnp” töltésmintázat biztosítja. Ha a középső régió töltését σ_x -szel jelöljük, akkor a kapcsolási függvény definiálható a következő módon:

$$k(\sigma_x) = \frac{I_{\text{p}\sigma_x\text{p}}}{I_{\text{pnp}}} \quad (2.3.4)$$

Beszélhetünk még egy negyedik típusú eszközről, az unipoláris nanopórusról. Egy ilyenben a bipoláris nanopórushoz hasonlóan két különböző régió található, azonban ezek közül az egyik töltetlen. Az unipoláris nanopórus válaszfüggvénye az egyenirányítás vagy a szelektivitás. Ezen két válaszfüggvény viszonyát a következő fejezetben tárgyalom. Általánosan kijelenthető, ha egy pórusban valamilyen aszimmetria van jelen (elektrosztatikai, geometriai, akár koncentrációviszonyokon alapuló), akkor a pórus egyenirányítani fog. [21]

2.3.2. Bipoláris és unipoláris nanopórus multiskálás modellezése

Elsőként megvizsgáltam ezen töltésmintázatok hatását a transzportra, több különböző felbontású szimulációs módszer segítségével. A kutatócsoportban az ilyen mélyreható analízist nevezzük többszintű, multiskálás modellezésnek - ez segít bennünket egy eszköz viselkedésének teljes megértésében.



2.3.2. ábra. A vizsgálathoz felhasznált töltésmintázatok, bipolaris és unipolaris nanoporusokra. Pirossal a negatív falitöltést, kékkel a pozitív falitöltést jelölöm. Az egyes feliratok a töltésmintázatokhoz tartozó jelöléseket jelentik. A középső sorban a pórus nettó, normált töltésének értéke található. A nanopórus hossza $L = 6.4$ nm, sugara $R = 0.97$ nm.

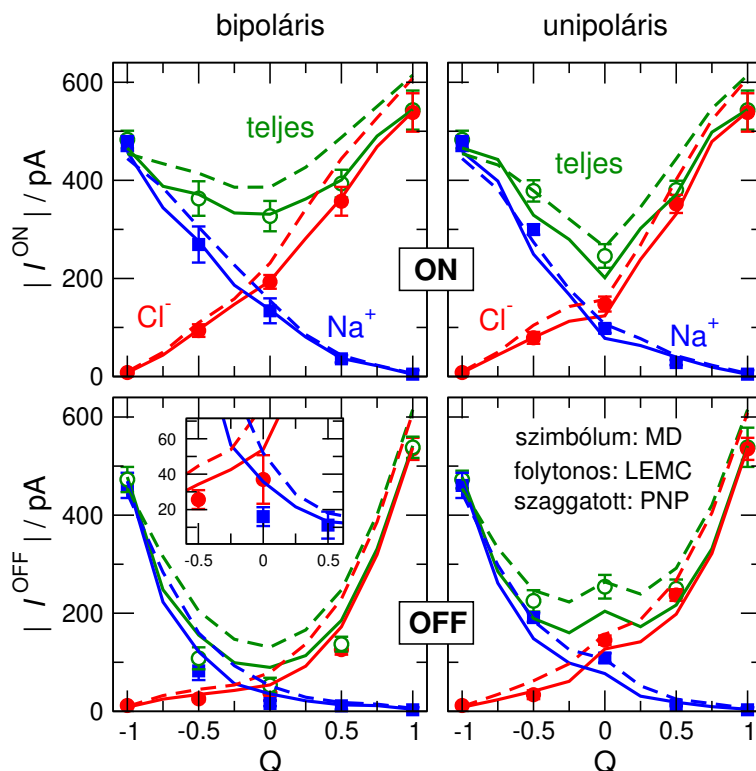
A kutatócsoportban, multiskálás modellezésnek hívott megközelítés különbözik az irodalomban megszokottól, ahol is egyidejűleg van jelen egy szimuláción belül több különböző felbontású modell.

Az alkalmazott három módszer a PNP elmélet, az LEMC szimulációs módszer és az MD szimuláció. Az összehasonlítás során [65] én a PNP számításokat és az LEMC szimulációkat végeztem el, az MD eredményeket Ható Zoltán szolgáltatta. Az atomi felbontású modell részletei megtalálhatók a [45, 46] publikációkban, a lényeg, hogy a vizet explicit módon modellezzük az SPC vízmodellel, az elektrolit (NaCl) ionjait a CHARMM erőterrel, míg a pórus falát szén nanocsővel („carbon nano tube”, CNT), a membrán falát szén nanosíkokkal („carbon nano sheet”, CNS). Próbáltuk a modelleket úgy megalkotni, hogy a fő különbség a modellek között a víz explicit/implicit volta legyen.

Két sorozat szimuláció eredményeit hasonlítom össze: az egyik bipolaris nanopórusra, a másik unipolaris nanopórusra vonatkozik. Mindkét esetben a pórust két régióra osztjuk fel a z -tengely mentén, melyek hosszúsága L_1 és L_2 , miközben a pórus hosszát állandó értéken tartom: $L_1 + L_2 = L$. Az ezekhez tartozó felületi töltéssűrűség-értékek σ_1 és σ_2 .

A 2.3.2. ábra felső sora mutatja a bipolaris nanopórus töltésmintázatait. A baloldali régió negatív ($\sigma_1 = \sigma_n$), míg a jobboldali régió pozitív töltésű ($\sigma_2 = \sigma_p$). Az ábrán balról jobbra haladva L_2 értéke fokozatosan nő L_1 kárára. Egy-egy töltésmintázatot a bal oldali régió szélességével, illetve a pórusból való részesedésével karakterizálunk: $x_1 = L_1/L$. A töltésmintázatot ezután „ $n_{x_1} p_{1-x_1}$ ” szerint jelölöm. Az egyszerűség kedvéért, amikor $x_1 = 1/2$, azt az esetet „ $n_{\frac{1}{2}} p_{\frac{1}{2}}$ ” helyett „np”-re egyszerűsíttem. A teljesen negatív és teljesen pozitív pórusokat hasonló módon „nn” és „pp” rövidítésekkel jellemezem.

Unipolaris pórusokra a nevezéktan hasonló (2.3.2. ábra alsó sora). A negatívan töltött régió mindig a pórus bal oldalán helyezkedik el, a pozitívan töltött régió a pórus jobb oldalán. A különbség a bipolaris esethez képest, hogy ha L_1 értékét csökkentem, akkor L_2 nem negatív töltésű, hanem semleges lesz. ($\sigma_1 = \sigma_n$ és $\sigma_2 = \sigma_0$). Miután „nn” pórusból teljesen semleges pórust alakítottunk ki („00”), a jobb oldali régió (L_2) hosszát elkezdjük növelni, de most ez a pozitív régiót jelenti ($\sigma_1 = \sigma_0$ és $\sigma_2 = \sigma_p$). Unipolaris pórusok jelölésénél az alsó indexet nem használom, a köztes eseteket „n0”, „00” és „0p”-vel jelölöm.



2.3.3. ábra. A különböző szimulációs módszerek által szolgáltatott individuális és teljes áram adatok, mint Q függvénye. Az eredményeket bipoláris nanopórusra (bal oszlop), unipoláris nanopórusra (jobb oszlop), a pórus nyílt (ON, felső sor) és zárt állására (OFF, alsó sor) mutatom be. Kékkel a Na^+ ionok áramát, pirossal a Cl^- ionok áramát, míg zölddel a póruson átmenő teljes áramot jelölöm. Szimbólumokkal az MD szimuláció, folytonos vonallal az LEMC szimuláció, míg szaggatott vonallal a PNP számítások eredményeit jelölöm. A bal alsó panelen felnagyítva megtalálható a $Q = 0$ körüli szakasz, hangsúlyozva az áramadatok közötti eltérést a különböző módszerek között.

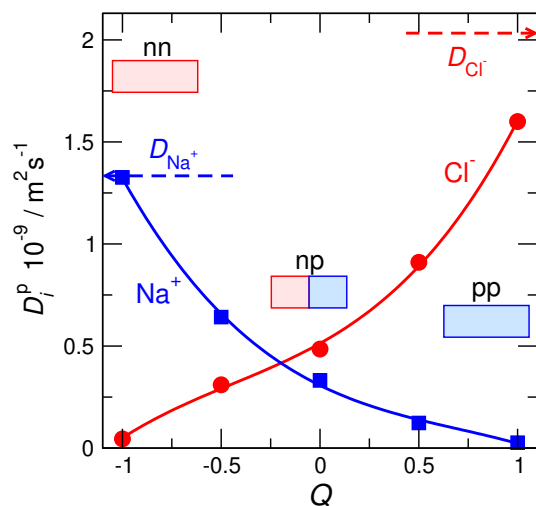
A töltésmintázatokat, egy egység dimenziójú nettó pórustöltés segítségével karakterizálhatjuk, melynek definíciója:

$$Q = x_1 \frac{\sigma_1}{\sigma_p} + (1 - x_1) \frac{\sigma_2}{\sigma_p}. \quad (2.3.5)$$

Q -n keresztül a töltésmintázatok összehasonlíthatók, akár bipoláris nanopórus az unipolárisal.

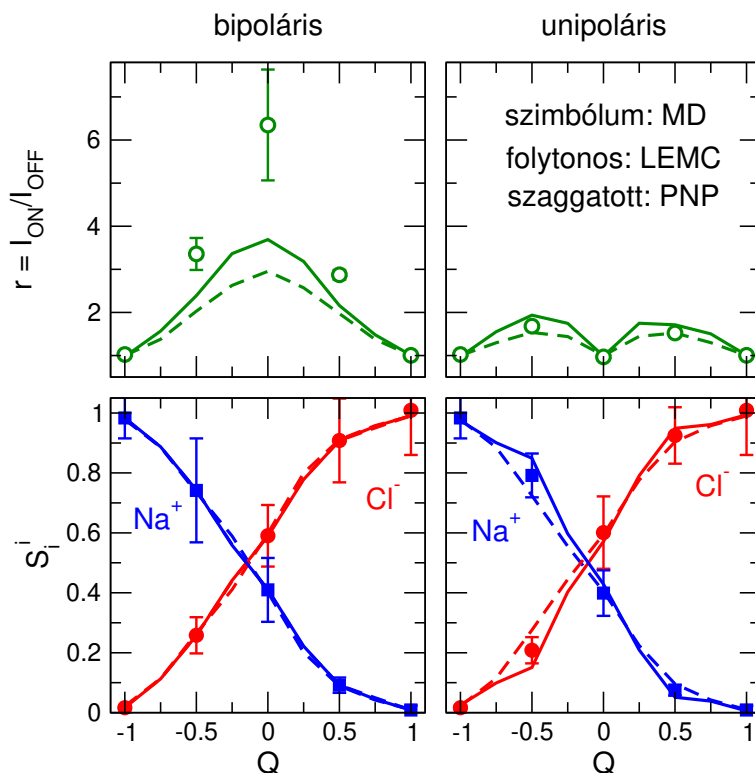
Az 2.3.2. ábrán szereplő töltésmintázatokra MD szimulációkat végeztünk el. Amennyiben egyenirányítást mutató pórusról van szó - ez bármelyik, töltésében aszimmetrikus pórust jelenti - ott a pozitív és a negatív feszültségeken mutatott viselkedése a pórusnak eltér. 200 mV-on bemutatott adatokat nyílt állásnak nevezem (ON), a -200 mV-on bemutatottakat zárt állásnak (OFF). Ezt a nevezéktant a dolgozat további részében is használom. Ezek az állapotpontok azok, amelyekre MD szimulációk állnak rendelkezésre (ld. 2.3.3. ábra, szimbólumok).

A 2.3.3. ábrán szimbólumokkal ábrázolom az MD szimuláció eredményeit. Az ábra a különböző ionáramokat mutatja a Q függvényében, bipoláris (bal oszlop) és unipoláris (jobb oszlop) nanopórusra, a pórus nyitott (felső sor) és zárt állására (alsó sor). A folytonos vonalak LEMC, míg a szaggatott vonalak PNP eredményeket jelölnek. A zöld vonalak a teljes áramokat ábrázolják. A bal felső panel különös jelentőséggel bír, mivel az itt ábrázolt áramokra (azaz bipoláris, nyílt állás) illesztettük a



2.3.4. ábra. A pórusban alkalmazott diffúziós állandók az egyes ionokra, amelyeket az LEMC szimulációkkal illesztettünk az MD eredményekre Q függvényében. Szaggatott vonallal az ionok tömbfázisbeli diffúziós állandóját jelölöm

diffúziós állandókat az LEMC módszer keretében. Ezután rögzítjük a diffúziós állandókat és ezeket használjuk fel az összes többi esetben (unipoláris, zárt állás, PNP). Ha a többi panelben jó egyezést tapasztalunk az MD áramok és a többi áramértékek között, akkor azt a következtetést vonhatjuk le,



2.3.5. ábra. A 2.3.3. ábrán látható áramadatokból származtatható válaszfüggvények: egyenirányítás (felső sor) és szelektivitás (alsó sor), bipoláris (bal oszlop) és unipoláris nanopórusra (jobb oszlop), mint Q függvénye. Az egyenirányítás értékeit zölddel, a kationok szelektivitását késsel, az anionok szelektivitását pirossal jelölöm. Szimbólummal MD, folytonos vonallal LEMC, míg szaggatott vonallal a PNP eredményeket jelölöm.

hogy az illesztett diffúziós állandó transzferálható ezekre az esetekre. Habár kvantitatív eltéréseket tapasztalhatunk, a görbék kvalitatív viselkedése megegyezik.

Azt látjuk, hogy a Q növelésével a Na^+ -áram csökken, a Cl^- -áram nő úgy, hogy a teljes áramban minimumot tapasztalunk, $Q = 0$ környékén. Ez vagy a maximális aszimmetriájú ($L_1 = L_2$) bipoláris pórusra, vagy a töltetlen pórusra vonatkozik.

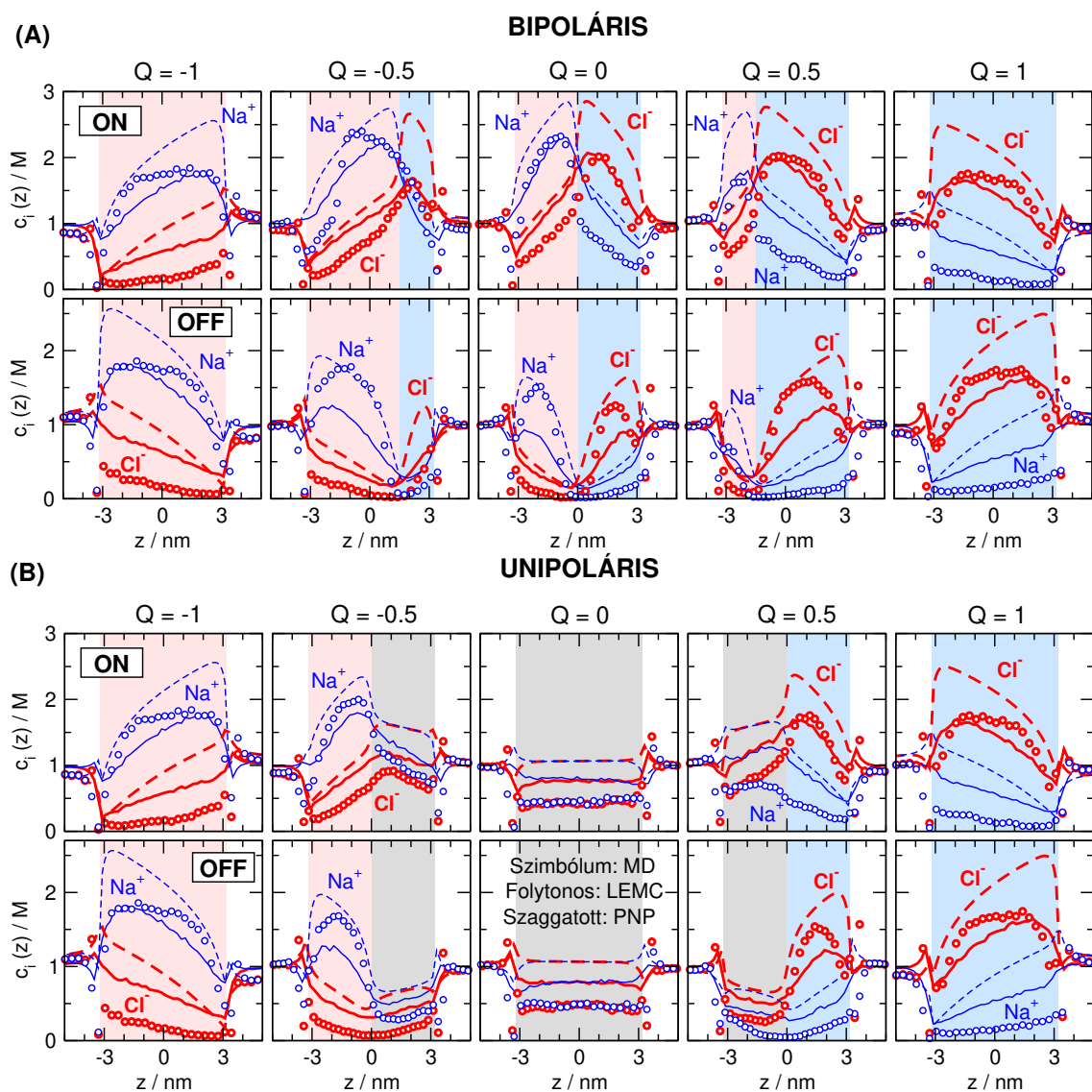
Az LEMC és PNP számítások elvégzése előtt ezen két módszerben szükség van a diffúziós állandó profilokra. Ehhez az MD adatokhoz való illesztés szükséges. A kutatócsoport egy korábbi munkájában [46] végeztek hasonló módon MD és LEMC szimulációkat, ahol a diffúziós állandó hasonló illesztése történt meg. LEMC esetén tömbfázisban az egyes ionokhoz tartozó kísérleti diffúziós állandót használták fel ($D_{\text{Na}^+} = 1.334 \cdot 10^{-9}$ és $D_{\text{Cl}^-} = 2.032 \cdot 10^{-9}$ m^2/s), míg a pórusban a diffúziós állandót (D_i^p) úgy illesztették meg, hogy az LEMC szimuláció reprodukálja az MD által szolgáltatott individuális áramadatokat, ugyanannál az állapotpontnál (bipoláris nanopórus, nyílt állás). Ezt alkalmazom a dolgozatban én is.

Miután D_i^p értékeit megkaptuk, ezeket használtuk fel más állapotpontokra. Ezek az illesztett együtthatók láthatók a 2.3.4. ábrán, mint Q függvénye, Na^+ -ra és Cl^- -ra egyaránt. A kloridion pórusbeli diffúziós állandója ($D_{\text{Cl}^-}^p$) egy nagyon alacsony értékről ($Q = -1$) a tömbfázisbeli érték közelébe nő ($Q = 1$). Nátriumion esetében az ellenkező folyamat játszódik le Q függvényében. Ezt a viselkedést később a koncentráció-profilok segítségével részletesen elemzem. A 2.3.3. ábrán látható áramadatokból különböző válaszfüggvények definiálhatók, az egyenirányítás (2.3.3. egyenlet) és a szelektivitás (2.3.1. egyenlet). Ezeknek a viselkedését a Q függvényében a 2.3.5. ábra mutatja.

Ugyanúgy, ahogy az áramoknál, jó kvalitatív egyezést tapasztalunk, kivéve az egyenirányításnál, bipoláris esetben. Ennek az az oka, hogy a nyílt állásra illesztett diffúziós állandó kevésbé jól transzferálható a pórus zárt állására. Nyilvánvalóan, ha jó egyezést akarunk, akkor minden esetben újra kellene illeszteni a diffúziós állandót, de a célunk az volt, hogy megvizsgáljuk, milyen esetben és milyen mértékben transzferálható a diffúziós állandó. Az eltérés mélyebb oka, hogy a pórus zárt állásában, bipoláris nanopórusra az MD szimulációk kisebb áramadatot produkáltak, mint az LEMC módszer és a PNP elmélet. Így, az MD-adatokból számolt egyenirányítás értékei mindig nagyobbak lesznek, mint a másik két módszeré.

A válaszfüggvényekből az olvasható le, hogy ha a bipoláris pórus egyenirányítása elhanyagolható mértékű ($r \approx 1$), akkor a pórus szelektíven viselkedik (Q értékétől függően kationra vagy anionra), míg ha a pórus egyenirányítása maximumot mutat ($Q = 0$, ahol a legnagyobb a töltésszimmetria), akkor a pórus nem szelektív ($S_+ = S_- = 0.5$). Ezt mindhárom szimulációs módszer esetében megállapíthatjuk. A szelektivitásgörbék együtt futnak, a három módszer szolgáltatva válaszfüggvények egybeesnek.

Az unipoláris pórusok kevésbé rektifikálnak (töltetlen régió a töltöttel párosítva gyengébb elektrosztatikai aszimmetriát produkál), a görbe két maximumot mutat $Q = -0.5$ és $Q = 0.5$ környékén. Ezt megintcsak mindhárom módszerrel láthatjuk. A bipoláris pórustól eltérően itt, a $Q = 0$ eset se nem rektifikál, se nem szelektív. Szembetűnő továbbá, hogy a bipoláris és az unipoláris pórus hasonló



2.3.6. ábra. A különböző szimulációs módszerek szolgáltatja axiális koncentrációprofilok, bipolaris (A panel) és unipolaris nanoporusokra (B panel), az összes vizsgált töltésmintázatra. A paneleken belül a felső sorok a pórus nyílt, az alsó sorok a pórus zárt állású profiljait mutatom. Kékkel a kationprofilokat, pirossal az anionprofilokat jelölöm. Az egyes régiókat a profilok mögött halványpiros/halványkék/szürke színnel jelölöm, a megértést elősegítendő, valamint hogy egyszerűbben meg lehessen különböztetni a töltésmintázatokat. MD szimbólummal, LEMC folytonos vonallal, PNP eredményeket szaggatott vonallal jelölöm.

szelektivitásgörbéket produkálnak Q függvényében. Ez mutatja, hogy a szelektivitás direktén nem a töltésmintázattól függ, hanem a pórus nettó töltésétől.

Ha meg akarjuk érteni a diffúziós állandó 2.3.4. ábrán mutatott viselkedését, jobban el kell merülnünk a részletekben, meg kell vizsgálni az axiális koncentráció-profilokat.

A 2.3.6. ábra mutatja a három szimulációs módszerre a radiális dimenzióra átlagolt koncentráció-profilokat bipolaris (A panel) és unipolaris nanoporusra (B panel). Egy panelen belül a felső sor a pórus nyílt állására, az alsó sor, a zárt állására vonatkozik. Az egyes oszlopokban balról jobbra növekszik Q értéke. Hogy érthetőbb legyen a kloridionok LEMC módszerben illesztett diffúziós állandójának

($D_{\text{Cl}^-}^{\text{p}}$) viselkedése, amelyet a 2.3.4. ábrán láthattunk, tekintsük a Cl^- koncentrációprofilokat (vörös szimbólumok és vonalak). Ha a töltésmintázat „nn” és nyílt állásban vagyunk, az LEMC módszer túlbecsüli az MD eredményeket, azaz az MD mélyebb kiüresedési zónát produkál. Ahhoz, hogy az áramokat ugyanarra az értékre hozzuk, az LEMC áramokat a $D_{\text{Cl}^-}^{\text{p}}$ értékével „át kell skálázni”. Ahogy Q értékét növeljük, a két módszer közti különbség csökken, ezért $D_{\text{Cl}^-}^{\text{p}}$ értéke is nő. Ha megvizsgáljuk az unipoláris nanopórusra, vagy zárt állásra ugyanezeket, hasonló következtetéseket vonhatunk le Q függvényében. A Na^+ -ra ugyanez a gondolatmenet vonatkozik.

Összefoglalva, a különböző töltésmintázatok hatása az elektrosztatikus kölcsönhatásokon keresztül olyan erőteljes, hogy ehhez képest az a tény, hogy miképpen modellezzük a vizet, elhanyagolható. A víz modellezésének a különbsége a redukált modellben (implicit víz) található modellparaméter (pórusbeli diffúziós állandók) illesztésével vehető figyelembe.

2.3.3. A pH hatása egy tranzisztor viselkedésére

Egy nanopórus vezetési tulajdonságait legfőképpen a pórus falára funkcionizált töltött csoportok térbeli elrendeződése határozza meg. Ha azonos funkciós csoportból egy adott térrészen sok helyezkedik el, azaz a csoport dominál, akkor egy töltött régióról beszélhetünk. Negatív töltést rendszerint karboxilcsoportokkal vagy foszfátcsoportokkal visznek fel a nanopórus belső felületére, míg pozitív töltést aminocsoportokkal. Ami elengedhetetlen paramétere egy ilyen rendszernek, az az elektrolit oldat pH-ja. Ha nincs megfelelő értéken, a csoportok semleges állapotukban maradnak, úgy a nanopórus elveszti az ionáramot moduláló képességét a fali töltésen keresztül.

Egy funkciós csoport protonáltsági/deprotonáltsági foka annak $\text{p}K_{\text{a}}$ -jától függ, egyedi jellemzője minden kémiai speciesznek, adott oldószerben (pl. víz). A $\text{p}K_{\text{a}}$ lényegileg azt fejezi ki, milyen mértékben hajlandó az adott speciesz megválni a saját protonjától.

Pl. ecetsavra a $\text{p}K_{\text{a}}$ értéke 4.7. Az ecetsav deprotonálódása a következő reakcióval írható le



aminek az egyensúlyi állandója:

$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (2.3.6)$$

ahol $[\cdot]$ az egyensúlyi koncentrációt jelenti.

A pH minden egyes protonálódási reakcióban megjelenik. A $\text{p}K_{\text{a}}$ adott hőmérsékleten változatlan értékű, így a 2.3.6. egyenletben bemutatott egyensúlyi reakcióban a pH önkényes megváltoztatásával az egyensúlyt olyan irányba tolhatjuk el, amivel a számunkra kívánt töltött/töltetlen speciesz-arányt érhetjük el. Pl. a pH megnövelésével a H^+ koncentráció csökken, így az egyensúly a töltött speciesz megjelenése felé tolódik el. Ellenkező esetben fordítva. Vagyis egy nanopórus vezetése a pH manipulálásával finomhangolható.

Az általunk végzett szimulációk esetén nem beszélhetünk explicit módon modellezett pH-ról, hiszen a szimulációkban nincsenek jelen sem H^+ , sem OH^- ionok, amelyek koncentrációját beállíthatnánk,

és aztán véletlenszerű mozgatóással elérnénk a kívánt protonációt. Ennek az is korlátot szab, hogy $\text{pH} + \text{pOH} = 14$. Ha a pH értékét 1-en rögzítenénk, az $\text{pOH} = 13$ -mal megegyezik, vagyis $c_{\text{OH}^-} = 10^{-13}$ M. Ilyen alacsony koncentrációt MC-vel sem tudunk elérni. Ha a pH hatását szeretnénk szemléltetni szimulációkkal, azt modellszinten implicit módon kell kezelni. Az egyik paraméteren keresztül (felületi töltéssűrűség) vesszük figyelembe a hatását.

Tekintsünk egy tetszőleges nanopórust, amelyet úgy funkcionizáltak, hogy pozitív és negatív töltéssel bíró csoport egyaránt jelen van bennük (általánosan tekintve: HA savas csoport, és B bázikus csoport). A protonált, pozitív töltésű csoportot is savnak tekintjük, hiszen az is képes megválni pH-tól függően a protonjától, így az is rendelkezik $\text{p}K_{\text{a}}$ -val. A falon rögzített különböző funkciós csoportok protonáltsági fokát azok móltörtjével jellemezhetjük. Ez a móltört csak a csoport $\text{p}K_{\text{a}}$ értékétől és az oldat pH-jától függ:

$$\Phi^{\text{A}^-} = \frac{1}{1 + 10^{-(\text{pH} - \text{p}K_{\text{a}}^{\text{A}^-})}} \quad (2.3.7)$$

$$\Phi^{\text{BH}^+} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pH} - \text{p}K_{\text{a}}^{\text{BH}^+})}} \quad (2.3.8)$$

ahol $K_{\text{a}}^{\text{A}^-}$ és $K_{\text{a}}^{\text{BH}^+}$ az $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$ és $\text{BH}^+ \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$ disszociációs reakciók egyensúlyi állandói. Ezeket a móltörteket a következő kapcsolatba hozzuk a felületi töltéssel:

$$\sigma_{\text{n}} = \Phi^{\text{A}^-} \sigma_{\text{n}}^{\text{max}} \quad (2.3.9)$$

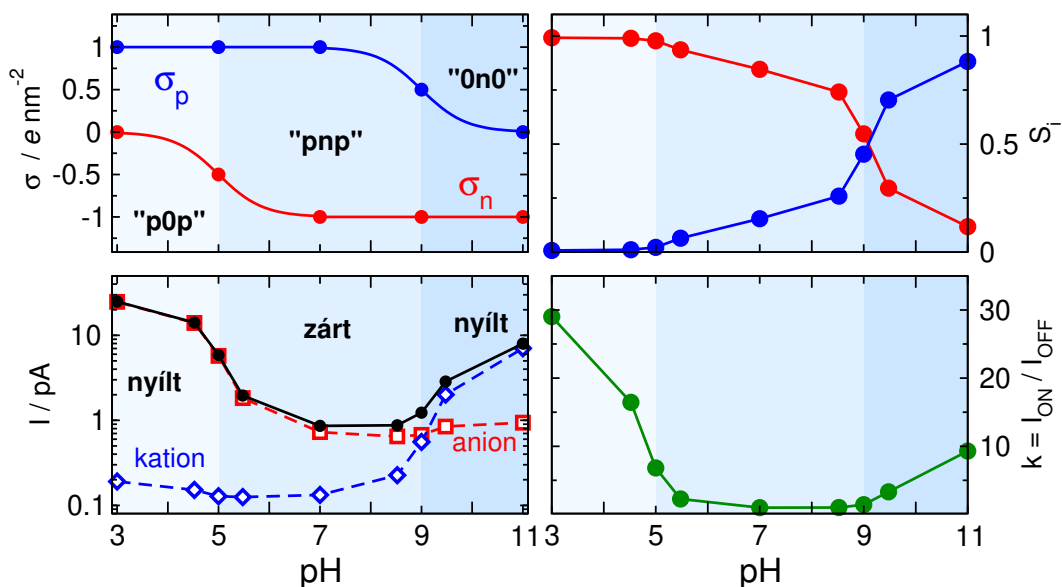
$$\sigma_{\text{p}} = \Phi^{\text{BH}^+} \sigma_{\text{p}}^{\text{max}} \quad (2.3.10)$$

ahol $\sigma_{\text{n}}^{\text{max}}$ és $\sigma_{\text{p}}^{\text{max}}$ a felületi töltések maximális értékei, melyek a funkciós csoportok felületi sűrűségétől függenek. Munkám során én a $\sigma_{\text{p}}^{\text{max}} = 1 \text{ e/nm}^2$ és $\sigma_{\text{n}}^{\text{max}} = -1 \text{ e/nm}^2$ értékeket használom, mely megfelel a kísérleti értékeknek. [39]

A kutatócsoport korábbi munkájában [48] egy olyan tranzisztort modelljét alkották meg, amelyben a tranzisztort úgy vizsgálták, amely a 2.3.1 ábrán látható geometrián alapszik. Egy részletes analízist adtak a kapcsolási függvény viselkedésére a modell különböző paramétereinek függvényében. Megmutatták, hogy a középső régió töltése szigorúan monoton módon függ az ezen régió felületének potenciáljától. A töltés változtatása analóg módon tárgyalható azzal az esettel, amikor a középső régió potenciálját egy elektród segítségével hangoljuk. Én azt az esetet vizsgáltam meg, amikor elektródos vezérlés helyett kémiai vezérlést használunk. Ilyen vezérlés az elektrolitoldat pH-jának változtatásával lehetséges. A pH változtatása és az előző fejezetben bemutatott Q között szigorúan monoton összefüggés van, így a következő eredményeket akár Q függvényében is bemutatathatnám.

Ha a felületen egyszerre vannak jelen pozitív és negatív jelleggel bíró funkciós csoportok, a pH változása mindkét csoport protonáltsági fokát megváltoztatja. Ez jelentősen befolyásolhatja a pórus vezetési tulajdonságait.

A protonáltsági fok attól függ, milyen az egyes funkciós csoportok (karboxil, foszfát, amin, stb.) közötti $\text{p}K_{\text{a}}$ értékek közötti különbség. Tekintsünk példának egy három régiós tranzisztort (2.3.1. ábra), ahol a két szélső régió ugyanolyan. A szélső és a középső régiók abban különböznek egymástól,



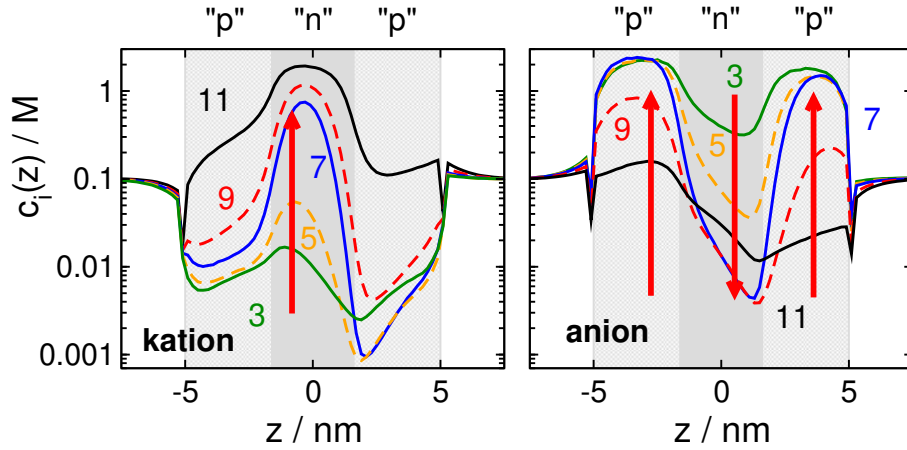
2.3.7. ábra. A pH és a pórusban levő különböző töltött régiók felületi töltésének viszonya (bal felső panel), pozitív töltésekre (kék) és negatív töltésekre (piros), a tranzisztoron át folyó individuális (kation: kék, anion: piros) és teljesáramok (fekete), mint a pH függvénye (bal alsó panel), az áramadatok értéke logaritmikus skálán ábrázolva. A jobb oldali ábrákon a különböző válaszfüggvényeket ábrázolom, a szelektivitást (felső panel) és a kapcsolási függvényt (alsó panel), a pH függvényében.

hogyan milyen pK_a értékkel bíró funkciós csoportot tartalmaznak.

Erősen savas pH-n a funkciós csoportok protonálódnak, a negatív töltésű csoportok semlegesé válnak (pl. $-\text{COO}^-/-\text{COOH}$ egyensúly a karboxilcsoport felé tolódik el), míg a bázikus csoportok H^+ -t vesznek fel, pozitív töltésűvé válva (pl. $-\text{NH}_2/-\text{NH}_3^+$ egyensúly a protonált forma felé tolódik el). A tranzisztor töltésmintázata így „p0p” lesz. Bázikus pH-n az ellenkezője történik, H^+ -ionok hiányában a sav-bázis egyensúlyi reakciók a deprotonált forma felé tolódnak el, a savas csoportok elvesztik protonjaikat, negatív töltésűvé válnak, míg a bázikus jellegű csoportok töltése semleges lesz. A tranzisztor így „0n0” töltésmintázatúvá válik.

Ha ezt az eszközt valóban tranzisztorként szeretnénk használni, szükség van egy zárt állásra, ennek „ablakát” befolyásolja a pH. Az előző alfejezetben is láthattuk, hogy zárt állás akkor alakul ki, ha mindkét ionra kiüresedési zónát mutat a nanopórus, ehhez a pórusban egyszerre kell jelen lennie pozitív és negatív régióknak. De milyen mértékben változzon a két töltött régió? Ha túl kicsi a két csoport pK_a értéke között a különbség, a pozitív és a negatív töltések közel azonos pH-n kezdenek el ellentétes irányba változni, nem alakul ki igazi zárt állás. Ha túl nagy a különbség, akkor viszonylag szélesebb pH-tartományban marad „pnp” a tranzisztor töltésmintázata. A zárt állás dominál, a nyílt állás kárára. Egyik sem jó tranzisztor, nem használható kapcsolásra a pH függvényében.

Szimulációval egy olyan rendszert vizsgáltam meg, ahol a két pK_a közti különbség optimális (2.3.7. ábra bal felső panele). A pozitív töltésű csoportokra $pK_a = 5$ a negatívra $pK_a = 9$. Ez megfelelő pórusokban kísérletileg mérhető pK_a értékeknek, karboxil és amincsoportok esetén. [66, 67] Ezekkel az értékekkel elegendően széles pH-tartományt biztosítunk arra, hogy beszélhessünk nyílt és zárt állásról egyaránt, valamint kapcsolóként is használható legyen a tranzisztor.



2.3.8. ábra. A pH függvényében az individuális axiális koncentrációprofilok, kation (bal panel) és anion (jobb panel) esetén, logaritmikus skálán. pH = 3, 5, 7, 9 és 11-hez rendben a következő színű görbék tartoznak: zöld, sárga, kék, piros és fekete. Az y-tengely értéke logaritmikus skálán szerepel.

A vizsgált rendszer 0.1 M koncentrációjú NaCl elektrolit, a pórushossz 10 nm, sugara 1 nm, a feszültség értéke 200 mV. A szélső régiók 3.4 nm, a középső régió 3.2 nm széles.

Az áramadatokból (2.3.7. ábra) kiolvasható a görbéről a zárt állás pH=5 és 9 között (fekete görbe, bal alsó panel). A zárt állásban egyik ion sem vezet. Ezt a kapcsolási függvény is tükrözi (jobb alsó panel). A kapcsolási függvény előállításánál definiáltam egy zárt állású pontot, amely a legkisebb áramértékű pH-hoz tartozik, jelen esetben pH = 7-hez:

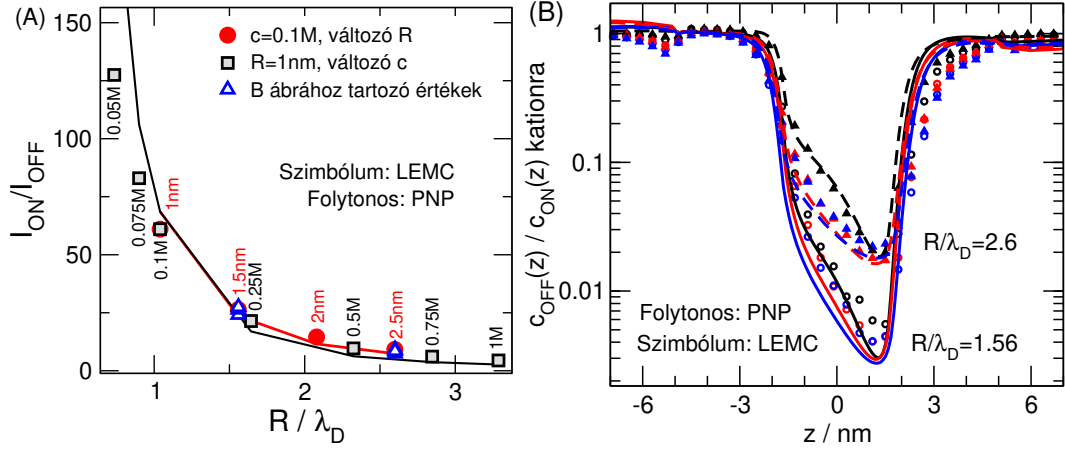
$$k = \frac{I_{ON}}{I_{OFF}} = \frac{I(\text{pH})}{I(\text{pH} = 7)} \quad (2.3.11)$$

k értéke a zárt állásban minimális, pH=5 alatt és pH=9 felett k értéke megnövekszik. A tranzisztor úgy használható kapcsolóként, hogy ha a pH-t semleges értékről vagy savasra, vagy bázikusra változtatom. A két pH-tartományban k értéke eltér. Ez a pórus töltésmintázatából adódik. Erősen savas pH-n ez „p0p” ($Q = 2/3$), míg bázikuson „0n0” ($Q = -1/3$) - savas pH-n kétszer annyi pórustöltés segíti elő a transzportot, mint bázikuson, ezért az eltérés. A nyílt állásokban a tranzisztor szelektív viselkedést is mutat (jobb felső panel), savas pH-n anionokra, lúgos pH-n kationokra.

Sikerült egy olyan eszközt megalkotni, amely a pH értékétől függően nemcsak kapcsolásra alkalmas, hanem még ionszelektív is. A nyílt állású kapcsolási függvény, valamint a szelektivitás az egyes töltött pórusrégiók hosszának változtatásával hangolható.

A zárt állás kialakulásának mechanizmusát mutatja a 2.3.8. ábra. pH = 3 értéknél (zöld görbék) a tranzisztor töltésmintázata „p0p”, a kationnak axiális koncentrációprofiljában kiüresedési zónák figyelhetők meg, míg az anion csúcsokat produkál. Ha elkezdjük növelni a pH-t egészen pH=7-ig (sárga és kék görbe), eljutunk a „pnp” töltésmintázatig - egy ilyen mintázat mindkét ionra kiüresedési zónákat okoz. Mivel mindkét ionra kialakultak nagy ellenállású régiók, az individuális áramok minimálisak lesznek: kialakul a pórus zárt állása. Még tovább növelve a pH-t, egészen 11-ig (piros, majd fekete görbe) a töltésmintázat megfordul, „0n0” lesz. Újra szelektív pórust kapunk, ám ezúttal az anionoknak lesz kiüresedési zónája, míg a kationoknak csúcsa.

A kialakított pH- σ kapcsolatot a kutatócsoport egy későbbi publikációjában nanoszenzorok érzékenységének vizsgálatában is felhasználta, [52] melyben a pH-változtatásával egy bipoláris nanoszenzor nemcsak különböző valenciájú analit ionok detektálására van lehetőség (X^+ , X^{2+} és X^{3+}), a pórus válaszfüggvényei, az egyenirányítás és a relatív áram is a pH-tól függenek.



2.4.1. ábra. Egy tranzisztor válaszfüggvénye a skálaparaméter függvényében (A panel), különböző paraméterű (eltérő pórussugár, koncentráció) nanopórusokra és az axiális koncentrációprofilok hányadosa, a skálaparaméter különböző értékeire (B panel). Az ábra Máday munkájából [48] származik.

2.4. A válaszfüggvények skálázhatósága

2.4.1. Előzmények

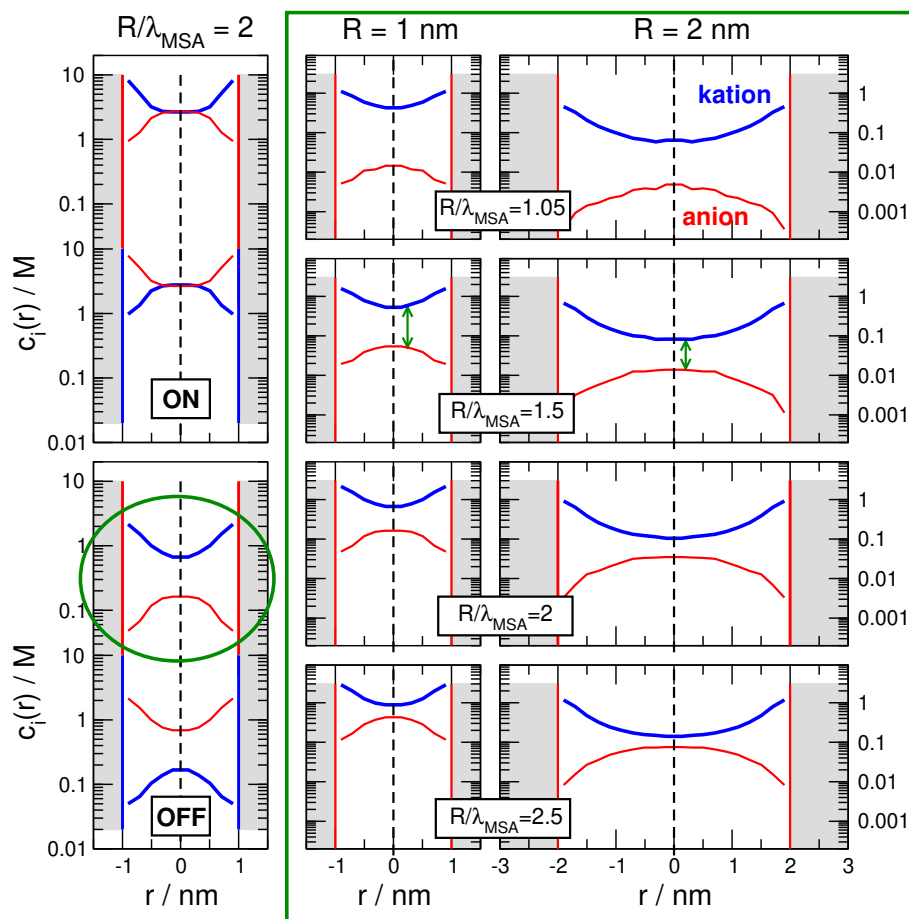
A nanopórusokat a mikropórusoktól az különbözteti meg, hogy a nanopórusok sugarának nagysága összemérhető a pórust megtöltő elektrolit karakterisztikus árnyékolási hosszával, λ -val. λ egy olyan paraméter, amely függ az elektrolit koncentrációjától (c), az ionok tulajdonságaitól (pl. valencia, z_i és ionsugár, R_i), és az oldószer tulajdonságaitól (pl. dielektromos állandó, ϵ). Legegyszerűbb példa egy ilyen árnyékolási hosszra a Debye-féle árnyékolási hossz, λ_D :

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 k T}{e^2 N_A \sum_i c_i z_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4.1)$$

A 2.4.1. egyenletben a koncentrációt (c), ami egy sűrűség jellegű mennyiség, megfelelő egységben mérjük, pl. $1/m^3$ -ben. A dolgozatban amikor konkrét értékről beszélek, akkor mol/dm^3 -ben adom meg, és a profilokon is. Amennyiben egy nanoeszköz válaszfüggvénye néhány jól meghatározott változótól függ (a_1, a_2, \dots), néha lehetséges ezeket egy kompozit paraméterben, ξ -ben csoportosítani. ξ hasonlóan a bemeneti paraméterekhez, ugyanúgy alkalmas az eszköz viselkedésének leírására. Ez egy skálaparaméter, ami egy jól meghatározott függvénye az eszköz viselkedését meghatározó független változóknak: $\xi = \xi(a_1, a_2, \dots)$. Amennyiben az eszköz válaszfüggvénye (F) és ezen skálaparaméter között kölcsönösen egyértelmű összefüggést találunk, akkor azt mondjuk, hogy F válaszfüggvény a ξ skálaparaméter függvényében skálázható:

$$F = f[\xi(a_1, a_2, \dots)] \quad (2.4.2)$$

Kísérleti oldalról megközelítve a skálázhatóság azt jelenti a vizsgált nanopórusokra, hogy azok



2.4.2. ábra. Az elektromos kettősrétegek viselkedése különböző R/λ_{MSA} értékekre a radiális koncentrációprofilokon keresztül, 1:1 elektrolitra. Az első oszlopban egy adott skálaparaméternél mutatom meg a két különböző régió viselkedését az eszköz nyílt és zárt állásában. A zárt állásban a negatív régiót zölddel karikáztam be. Az ábra második és harmadik oszlopában, a zöld téglalapon belüli profilokban is a pórus negatív régiójára fókuszálok, de eltérő pórus sugarak és koncentrációk mellett. Soronként a skálaparaméter azonos, de a pórus sugar eltér, a kettősrétegek átlapolódása viszont közel megegyezik. A profilokat logaritmikus skálán mutatom be.

azonos válaszfüggvényt produkálnak annak ellenére is, hogy a kísérleti elrendezések (pl. pórus sugar, elektrolit-koncentráció) eltérők. A skálázhatóság, a skálaparaméter jelenléte különösen kísérlettervezésnél fontos, hiszen néhány mérés eredményéből extrapolálhatunk más kísérleti paraméterű nanopórusokra is.

Felmerülhet az a kérdés, hogy minek a függvényében tekintsük ezt a skálázást, ha valós következtetéseket szeretnénk levonni. Egyelőre tekintsünk monovalens ionokat tartalmazó oldatokat (pl. nátrium-klorid, NaCl). Mivel elektrolitokról van szó, amelyek ionjai transzportálódnak egy nanopóruson keresztül külső tér hatására, így érdemes a pórus sugarát párba állítani az elektrolit karakterisztikus árnyékolási hosszával. A kutatócsoportban azt találták, hogyha tranzisztorok válaszfüggvényét vizsgáljuk a pórus sugar/Debye-hossz arány függvényében, akkor az azonos R/λ_{D} -vel rendelkező pórusok hasonló válaszfüggvényt produkáltak. A 2.4.1A. ábrán jól látható a skálázhatóság, ami szerint a nanopórus válaszfüggvénye egy monoton függvénye a skálaparaméternek. Ha rögzítjük R/λ_{D} értékét, melyek különböző R és λ_{D} párosításokból származnak, akkor az így eredményül ka-

pott $c_{\text{OFF}}(z)/c_{\text{ON}}(z)$ görbék hasonló lefutást mutatnak LEMC-re és PNP-re egyaránt. Rögzített skálaparaméternél, még ha a tranzisztor nyílt állásában eltérő koncentrációprofilokat, vagyis eltérő ionáramot is kapunk, az eszköz zárt állásában ugyanekkora változás következik be a kiüresedési zónák kialakulásánál. Így közel azonos lesz a két állás axiális koncentrációprofiljának hányadosa, és a válaszfüggvények is megegyeznek.

A pórussugár és az árnyékolási hossz viszonyával már több kísérleti és szimulációs munkában találkoztunk. [68, 26, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76] A pórus vezetési tulajdonságainak függvénye azonban más skálaparaméter mellett is tárgyalható. Bocquet [72] munkájában megjelenik a pórushossz és a pórussugár aránya, valamint figyelembe vehetjük a felületi töltést is. A pórushossz és a felületi töltés az én vizsgálataim során rögzítettek. A felületi töltés és a skálázhatóság kapcsolatáról a következő fejezetben ejtek röviden szót.

2.4.2. Bipoláris nanopórus skálaparamétere

Doktori munkám egy részében a skálázhatóságot vizsgáltam tovább, rögzített feszültségen ($U = \pm 200$ mV). Sokkal mélyebb analízist szerettem volna arra adni, hogy miért működik így a skálázhatóság, mik a pontos mechanizmusok a jelenség mögött. A skálázhatóságot első körben rögzített felületi töltés mellett vizsgálom meg. A tranzisztor helyett egyszerűbb töltésmintázatú pórust használtam, egy bipoláris nanopórust, „pn” töltésmintázattal.¹

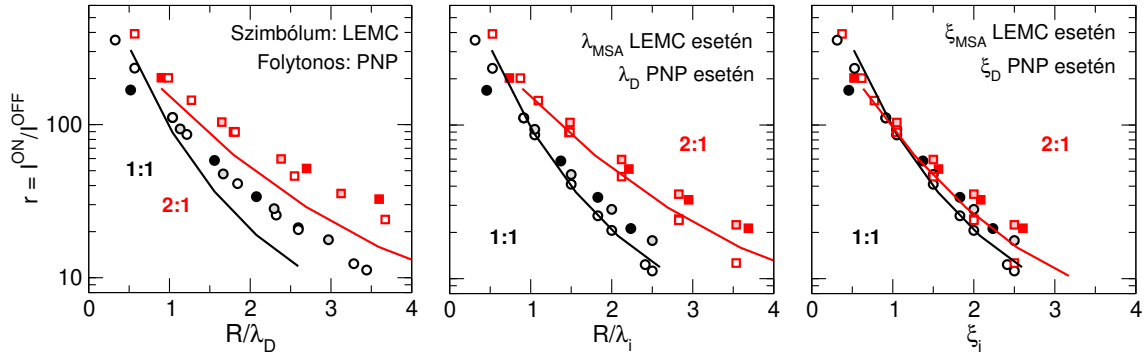
A bipoláris nanopórus válaszfüggvénye, az egyenirányítás főként az axiális koncentrációprofiloktól, és azok viszonyától függ ellentétes feszültségértékeken (ld. előző fejezet).

Nem hanyagolhatjuk el azonban a radiális dimenziót sem, ha az egyenirányítást szeretnénk összekapcsolni egyfajta skálázással. A nanopórus töltött falán elektromos kettősrétegek alakulnak ki - a radiális irányban attól függ a kiüresedési zónák kialakulása, hogy ezen kettősrétegek milyen mértékben lapolódnak át. Ezt az átlapolódást illusztrálja a 2.4.2. ábra 1:1-es elektrolitra.

A 2.4.2. ábra első oszlopa rögzített skálaparaméter mellett ($R/\lambda_{\text{MSA}} = 2$) mutatja a nyílt- és zártállású pórus radiális koncentrációprofiljait. Hogy miért λ_{MSA} szerepel λ_{D} helyett, arra a fejezet során választ adok. A pozitívan töltött régióban az anionok az ellenionok, a kationok a koionok - a negatívan töltött régióban ez fordítva van.

Nyílt állásban a pórus közepén ($r = 0$ nm) a kation és az anion koncentrációja megegyezik, hasonlóan, mint a tömbfázisban, azonban a pórusban nem a tömbfázisbeli értéket veszi fel ($c = 0.1$ M). Ez annak a hatása, hogy a rendszer geometriailag falak közé van határolva valamelyik dimezióban, ebben az esetben a radiális dimenzióban (angol nyelvben erre a frappáns „*confined*” szót alkalmazzák). A pórus zárt állásában ilyen tömbfázisú viselkedés nincs, a koion koncentrációja a pórus közepén jóval kisebb, mint az ellenionoké. Az ellenionok nagy koncentrációban található meg, kettősréteg-átlapolódást láthatunk, míg a koionok esetén a fal taszító hatása érvényesül, kevés található meg belőlük. Az, hogy milyen mértékű ez az átlapolódás, azt a két ion profiljai között a különbség adja

¹Felmerülhet a kérdés, hogy miért nem az egyenesen töltött pórusal kezdünk, hiszen annak a töltésmintázata még egyszerűbb. A fejezet során ezekkel a pórusokkal is foglalkozom, a tárgyalás menete tisztán az időbeli sorrenden alapszik.



2.4.3. ábra. Egyenirányítás, mint a bipoláris pórus válaszfüggvénye R/λ_D (bal panel), R/λ_D vagy R/λ_{MSA} (középső panel), ξ_D vagy ξ_{MSA} (jobb panel). függvényében, 1:1 (fekete) és 2:1 (piros) elektrolitokra, LEMC (szimbólum) és PNP (folytonos vonal) eredményekre egyaránt. Az LEMC eredményeket szimbólumokkal, a PNP eredményeket folytonos vonallal ábrázolom. Az y-tengelyt logaritmikus skálán ábrázolom. Üres szimbólumokkal az $R = 1$ nm - változó c szimulációkat mutatom, halvány színnel töltött szimbólumok esetén $R = 2$ nm - változó c , míg a teli szimbólum esetén c rögzített és a pórussugár változik.

meg.

Skálázhatóság oldaláról közelítve, érdemes megvizsgálni ezt az átlapolódást a skálaparaméter szemszögéből. E célt szolgálja a középső, és a jobboldali oszlop a 2.4.2 ábrán. Előbbinél a pórussugár 1 nm, utóbbinál 2 nm. Az egyes sorokban a skálaparaméter nagysága megegyezik. A koionra a radiális dimenzióban kiüresedési zónák alakulnak ki, a zóna pedig annál mélyebb, minél nagyobb a pórus. Ha növeljük a R/λ értékét, a különbség annál kisebb lesz a koion és az ellenion profilok között. A két pórussugarat összehasonlítva jól látható, hogy a profilok közti különbség hasonló azonos skálaparaméternél, noha ezek más tömbfázisú elektrolitkoncentrációhoz tartoznak. A „hasonló” nem egzakt fogalom, de a különbségek közelítőleg megegyeznek. Az eltérés a pórusban ébredő, koncentrációtól függő effektusok miatt lehet. Például a membrán falán elektromos tér következtében ébredő kettősréteg megváltoztatja a pórus transzporttulajdonságait, ám ez a „p”- és „n”-régióra átlagolt profilokban pont az átlagolás miatt nem látszik. A régiók érintkezésével is romolhat a „p”- és „n”-régió hatékonysága. Ezek az effektusok kisebb elektrolitkoncentrációnál jelentősebbek - a szélesebb kettősrétegek miatt. A membrán kettősrétegeinek és a régiók közti „kommunikáció” hatását a transzportfolyamatokra a dolgozatban nem diskusszálom.

Két dolgot tudunk most már:

- a pórus a feszültség előjelétől függően másként vezet a kiüresedési zónák miatt
- másrészt, a kiüresedési zónák kapcsolatban állnak az R/λ értékkel

E két kijelentés következtetéseként érdemes megvizsgálni az egyenirányítást, mint a skálaparaméter függvényét.

Az egyenirányítás számításánál PNP számításokat és az LEMC módszert is felhasználtam. Nemcsak monovalens ionokat tartalmazó oldatokra vizsgáltam meg a pórus vezetési tulajdonságait, kiterjeszttem az analízist multivalens ionokat tartalmazó elektrolitokra is ($|z| = 2, 3$).

Az első néhány szimuláció futtatása és kiértékelése után azonban nyilvánvalóvá vált rögtön, hogy a kutatócsoportban korábban felhasznált skálaparaméter (R/λ_D) nem szolgáltat kielégítő eredményt. Látható az 2.4.3. ábra bal panelén, hogy a különböző rendszerekhez tartozó egyenirányítás-értékek nem azonos görbe mentén futnak le, hanem széttartanak. A PNP és az LEMC szolgáltatta eredmények nem esnek egybe, de a mono- és divalens elektrolitokat tartalmazó szimulációk sem. Vagyis R/λ_D nem jó skálaparaméter ezekre a rendszerekre, egy alkalmasabb paraméterre van szükség.

A Debye-hossz egy olyan elektrosztatikus korrelációs hossz, amely az átlagtér közelítésen alapuló elméletből (PB) származik. Átlagtér közelítésben az ionoknak végtelenül kicsi a mérete, és az ionok között az átlagterén túl nincs kölcsönhatás. Ez nálunk, a PNP-szimulációknál fenn is áll, azonban az LEMC-ben az ionok véges nagyságú, töltött merev gömbökként vannak jelen, amelyekre az LEMC részecskeszimuláció „természetes módon” mintavételezi az összes lényeges konfigurációt, így az átlagtér közelítésen túli (BMF) korrelációkat is szolgáltatja. A Debye-hossz LEMC-re nem teljesen korrekt eredményt szolgáltat (ahogy a Debye-Hückel elmélet is divergál a kísérleti értékektől, ha elég nagy a koncentrációja az elektrolitoldatnak). Első ötletként a Debye-féle korrelációs hosszat cseréljük le LEMC szimulációk esetén egy alkalmasabb választásra. Ilyen például az elektrolitok MSA elméletből származó árnyékolási hossza („*Mean Spherical Approximation*”, λ_{MSA}). Az LEMC-hez hasonlóan az elektrolitok MSA-közelítése is töltött merev gömbök leírásán alapszik. Ebből az MSA-elméletből levezethető egy elektrosztatikus korrelációs hossz véges méretű ionokat tartalmazó elektrolitokra is – ezt nevezzük röviden MSA-árnyékolási hosszknak.

Az MSA-elméletből származó árnyékolási hosszt a következőképpen definiálhatjuk: [77, 78]

$$\lambda_{\text{MSA}} = \frac{1}{2\Gamma} \quad (2.4.3)$$

ahol Γ -t az alábbi implicit egyenlet megoldásaként kaphatjuk:

$$4\Gamma^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon k T} \sum_i c_i \left(\frac{z_i - \eta d_i^2}{1 + \Gamma d_i} \right)^2 \quad (2.4.4)$$

d_i az ionátmérő,

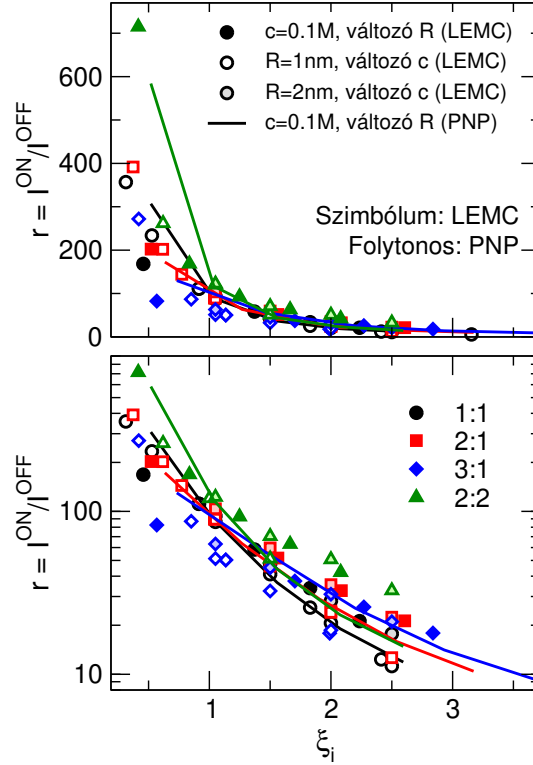
$$\eta = \frac{1}{\Omega} \frac{\pi}{2\Delta} \sum_i \frac{c_i d_i^3}{1 + \Gamma d_i} \quad (2.4.5)$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum_i \frac{c_i d_i^3}{1 + \Gamma d_i} \quad (2.4.6)$$

$$\Delta = 1 - \frac{\pi}{6} \sum_i c_i d_i^3 \quad (2.4.7)$$

Amennyiben $d_+ = d_-$, egyszerűsödik a képlet ($\eta = 0$), Γ -ra egy másodfokú egyenletet kapunk, amelynek egyetlen pozitív gyöke van. Az MSA-hosszra igaz még a következő állítás:

$$\lim_{d \rightarrow 0} \lambda_{\text{MSA}} = \lambda_D \quad (2.4.8)$$



2.4.4. ábra. Skálázhatóság, mint a megfelelő ξ_i paraméter függvénye a két különböző szimulációs módszerre (szimbólum - LEMC, folytonos vonal - PNP), négy különböző elektrolitra, 1:1 (fekete), 2:1 (piros), 3:1 (kék), 2:2 (zöld), lineáris (felső panel) és logaritmus skálán (alsó panel). A jelölések megegyeznek a 2.4.3. ábrán leírtakkal.

Az LEMC eredményekben λ_D λ_{MSA} -ra való cserélése után láthatjuk, hogy az azonos valenciához (2.4.3. ábra, középső panel) tartozó eredmények ilyen módon már skálázottnak számítanak.

A különböző minőségű elektrolitok is együtt tárgyalhatók válnak, egy z_{if} paraméter alkalmazásával: z_{if} megegyezik a kation és az aniontöltés abszolútértéken vett szorzatának négyzetgyökével:

$$z_{if} = \sqrt{z_+ |z_-|} \quad (2.4.9)$$

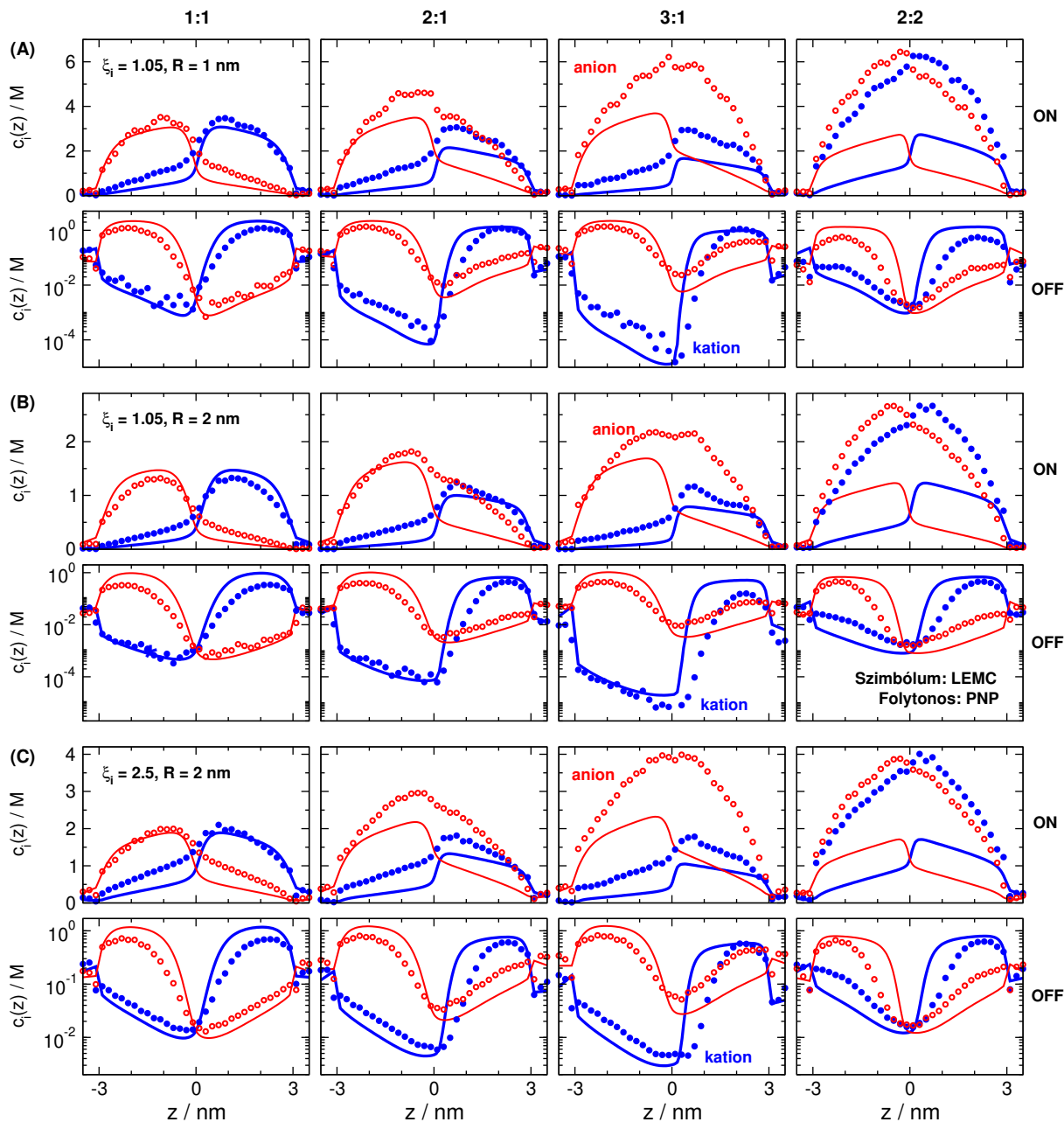
z_{if} -fel tovább osztva R/λ_i -t univerzális skálaparamétert kapunk $\sigma = \pm 1$ e/nm²-re, melyet ξ_i -vel jelölünk:

$$\xi_i = \frac{R}{\lambda_i z_{if}} \quad (2.4.10)$$

ahol i Debye-hosszból eredő skálaparamétert jelent PNP számításra, míg MSA-hosszból eredőt LEMC módszerre.

A 2.4.3. ábra jobb panelén látható, hogy az egyenirányítás ξ_i függvényében, többféle valenciától és szimulációs eredettől függetlenül, jó közelítéssel egy görbe mentén fut le.

A megfelelő skálaparaméter ismeretében a vizsgálatot többféle rendszerre kiterjesztettem. ξ_i alapvetően három paramétertől függ: a pórus sugarától (R), az elektrolit koncentrációjától (c), és az elektrolitot alkotó ionok elektromos töltésétől (z_+ , z_-). Az MSA-hossz attól is függ, mekkorák az oldatban a merevgömbök. Az ionméret hatásának vizsgálatára nem térek ki, az általam prezentált szimulációs



2.4.5. ábra. Axiális koncentrációprofilok (A) $\xi = 1.05, R = 1$ nm-re, (B) $\xi = 1.05, R = 2$ nm-re és (C) $\xi = 2.5, R = 1$ nm-re. Az egyes oszlopokban rendre az 1:1, 2:1, 3:1 és 2:2 elektrolitok találhatóak. A felső sorok a nyílt állású, az alsó sorok a zárt állású profilokat tartalmazzák. Kék és piros szimbólumok az LEMC szolgáltatotta kation- és anionprofilok, míg a kék és piros folytonos vonalak a PNP-szimulációból származó kation- és anionprofilok. Az LEMC és PNP szimulációknak más a tömbfázisbeli koncentrációja, ez a különböző elektrosztatikus korrelációhosszból ered (λ_D vs. λ_{MSA}).

eredmények LEMC esetén rögzített ionméret mellett történnek, $d_+ = d_- = 0.3$ nm. Megvizsgáltam a skálázhatóságot többféle pórusugára, eltérő koncentrációértékekre, többféle minőségű elektrolitra.

A ξ -skálázhatóság sikerességét illusztrálja a 2.4.4 ábra, lineáris és logaritmikus skálán egyaránt. Nem tökéletesen esnek egybe a különböző görbék, de figyelembe véve azt, mennyire eltérő tulajdonságú rendszereket sikerül egy paraméter segítségével közös nevezőre hozni, örömmel adhat okot.

- Megfelelő skálaparaméter használata nélkül nem kapnánk ilyen jó egybeesést. Azért sem tökéletes, az $r(\xi)$ függvényben - főleg logaritmikus skálán - látható szórás, többek között a pórus viszonylagos rövidegének tudható be. A „p” és „n”-régiók ugyanis „kommunikálnak egymással”. Az egyik befolyásolja az elektromos teret, és így az ioneloszlást a másikban. A pórushossz hatását a bipoláris nanopórusokra egyelőre nem vizsgáltuk.
- Annak ellenére, hogy Monte Carlo szimulációk esetén, főleg multivalens ionokat tartalmazó elektrolitoknál az ionok között fellépő elektrosztatikus korrelációk jelentősen megváltoztatják a pórus vezetési tulajdonságait monovalens elektrolitokhoz képest, λ_{MSA} és z_{if} alkalmazásával a skálázhatóság érvényes marad. Ha csak átlagtérből származó korrelációk hatnak az ionok között, azokat MF-korrelációknak, míg ha azon túl is megjelennek korrelációk a rendszerben, azokat BMF-korrelációknak nevezem. A multivalens elektrolitok $r(\xi)$ görbéi - szóráson belül -, a görbesereggel együtt maradnak.
- A nanopórus a különböző elektrolitok ionjait, az ébredő eltérő effektusok miatt másként vezeti (ezekről a következő alfejezetben részletesen beszélek), ennek ellenére a különböző egyenirányítás értékek jól skálázhatók ξ függvényében.
- Ha dominánsan BMF-korrelációk vannak jelen, eltérést tapasztalhatunk a skálázhatóságtól (ez főleg LEMC-re, a 3:1-es és a 2:2-es, nagy ionkoncentrációjú rendszerek esetén tapasztalható)

Annak érdekében, hogy a pontos mechanizmusokra rávilágíthassak, meg kell vizsgálni a szimulációk által szolgáltatott koncentrációprofilokat ($c(z, r)$) - ezek kapcsolják össze az áramadatokat a nehezen számszerűsíthető, mikroszinten jelenlevő elektrosztatikus korrelációkkal. Az áramadatok integrált mennyiségek (az NP-egyenlet bal oldalán szereplő fluxusok integrálja), míg a c -profilok az NP-egyenlet jobb oldalán meghatározzák, hogyan viselkednek ezek az áramadatok a különböző beemeneti feltételek mellett.

A $c(z, r)$ profilokat a szimulációk szolgáltatják, de praktikusabb az egyik dimenzióra átlagolt profilokat megvizsgálni - ez lehet axiális (z -irányú, 2.2.29. egyenlet) vagy radiális (r -irányú, 2.2.30. egyenlet), utóbbira jó példa a 2.4.2. ábra.

Az axiális profilokat három különböző ξ , R értékre mutatom meg (2.4.5. ábra). Ha megnézzük a négy különböző elektrolit, nyílt és zárt állású koncentrációprofiljait, akkor nem sok egyezést látunk a különböző rendszerek között. Ráadásul, a két különböző szimulációs módszer sem szolgáltat azonos eredményt, az 1:1-es rendszert leszámítva. 1:1-nél nyílt állásban kialakulnak az ellenionra a különböző régiókban a csúcsok, míg a koionra kiüresedési zónák, míg zárt állásban ugyanez történik, csak a koionra a kiüresedési zónák jóval mélyebbek. Az LEMC szimulációkra általánosan kijelenthető, hogy a kationra zárt állásban mindig kialakulnak a kiüresedési zónák, viszont anionra, a megnövekedett BMF-korrelációknak köszönhetően ezek kevésbé mélyé válnak. Nyílt állásban egyenesen eltűnnek a nagy ellenállású régiók, anionokat nemcsak a „p”-régióban találunk, hanem a teljes pórusban mindenhol (leghangsúlyosabb ez 3:1-re és 2:2-re - ezt a következő fejezetben tárgyalom). PNP-re viszont ezek nem jelennek meg, anionokra a kiüresedési zóna csak azért válik sekélyebbé (kevesbé mélyé) pl.

egy 3:1-es rendszerre, mert az anionok tömbfázisbeli koncentrációja háromszor akkora, mint az 1:1-es rendszerre.

Az axiális profilok szépsége úgy nyilvánul meg, hogy annak ellenére, hogy ezek a rendszerek teljesen más viselkedést mutatnak mikroszinten, nyílt és zárt állásban egyaránt, a globális válaszfüggvény, mely ezen profilok hányadosával hozható kapcsolatba rögzített ξ mellett közel ugyanazt az értéket veszi fel. Az egyes komponensekre jellemző mennyiségek (individuális áramadatok és egyenirányítás, szelektivitások, valamint egyenirányításhoz való járulék) ξ -től való függését az eredeti publikációban diszkutálom. [79]

A skálázhatóság (legalábbis a ξ -skálázás) érvényes marad többféle elektrolitra, és ha megfelelően választjuk az elektrosztatikus korrelációs hosszt, több különböző módszerre is. Ez a skálázás úgy is működik, hogy a különböző elektrolitot tartalmazó rendszerekben, rögzített σ érték mellett, teljesen más folyamatok dominálnak - ennek ellenére a globális kép hasonló. Felmerülhet a kérdés, hogyan fejleszhető tovább a skálázhatóság elmélete? Milyen paraméterekkel egészíthető ki ξ , és ez mit jelent az eszköz szintjén?

2.4.3. Egyenletes töltéseloszlású nanopórus skálaparamétere

A ξ -skálázást kiegészítendő, a skálázhatóságot meg szeretnénk volna vizsgálni a felületi töltéssűrűség (σ) függvényében is, rögzített feszültség mellett (200 mV). Annak érdekében, hogy egyszerűbben tárgyalható legyen a folytatás, bipoláris pórus helyett áttértem „egy egyszerűbb” pórus vizsgálatára, az egyenletes töltéseloszlású pórusra.

Egy ilyen pórusban a töltésmintázat a falon egyenletes, azaz vagy csak pozitív, vagy csak negatív a pórus. Egy ilyen rendszer a feszültség előjelétől függetlenül ugyanazt az áramadatot fogja adni, legfeljebb ellentétes előjellel. A helyzet egyszerűsödik, nincs szükség válaszfüggvényenként két szimulációra.

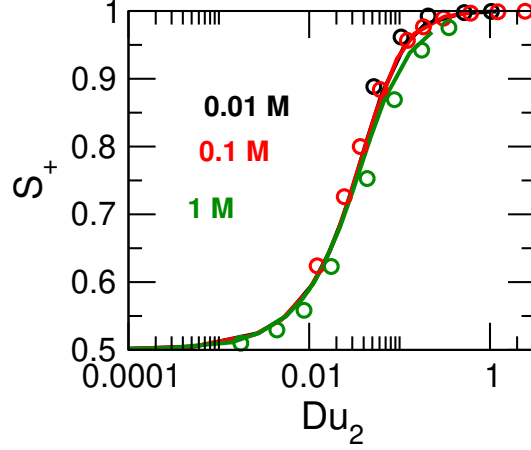
A szelektivitás is monoton függvénye a ξ -paraméternek, rögzített σ érték mellett. Más rögzített ξ érték mellett hasonló válaszfüggényt kapunk, eltérő rendszerparaméterek mellett. Az előző fejezetben bemutatott ξ -skálázás rögzített σ mellett itt is működik. Ha be akarjuk emelni a felületi töltéssűrűséget is a skálázhatóságba, a ξ nem jó skálaparaméter. Szükség van egy olyan skálaparaméter megalkotására, ami tartalmazza R -t, c -t és σ -t egyaránt.

A szakirodalom erre megoldást nyújt, a Dukhin-számot: [80, 81, 72]

$$Du = \frac{|\sigma|}{ecR} \quad (2.4.11)$$

A Dukhin-szám azt fejezi ki, hogy egy adott póruson belül a felületi és a térfogati vezetés milyen arányban vannak jelen. Nagy Dukhin-szám esetén a felületi vezetés dominál, míg kis értékre ($Du < 1$) a térfogati vezetés. A kérdés az, hogy használható-e Du , mint skálaparaméter?

A Dukhin-szám azonban semmit nem mond az elektrolit minőségéről annak koncentrációján túl. Így megalkottam egy, a Dukhin-számhoz hasonló (ugyanúgy c^{-1} -től függő), de az elektrolitról is



2.4.6. ábra. Végtelenül hosszú pórus esetén a kation szelektivitása, mint Du_2 függvénye, PB egyenlet megoldása (folytonos vonalak) és GCMC szimulációk eredménye (szimbólumok) alapján. Az eltérő színekkel eltérő tömbfázisbeli koncentrációjú elektrolitot jelölök. A pórus sugár rögzített, $R = 1$ nm. Az x-tengely logaritmikus skálán van.

információt nyújtó skalázási paraméter-jelöltet, egy alternatív Dukhin-számot, amit Du_2 -vel jelölök:

$$Du_2 = \frac{\sigma \lambda^2}{eR} \quad (2.4.12)$$

ahol $\lambda = \lambda_D$ vagy λ_{MSA} , attól függően, hogy a szelektivitást kontinuum- vagy részecskeszimulációk eredményeiből származtatom. Monovalens ionokat tartalmazó elektrolitra Du és Du_2 csak egy konstansban térnek el. Elsőként azt vizsgáltam meg, hogy egy végtelenül hosszú pórus esetén teljesül-e a skalázhatóság. A kontinuum megoldást itt a PB egyenlet radiális dimenzióra történő megoldása szolgáltatta:

$$\frac{d^2\Psi(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\Psi(r)}{dr} = \frac{1}{\lambda^2} \sinh(\Psi(r)), \quad (2.4.13)$$

ahol $\Psi(r)$ az elektromos potenciál. Az egyenlet megoldása $\Psi(r = R) = \Psi_R$ és $\frac{d\Psi}{dr}(r = 0) = 0$ peremfeltételek mellett történt. A $\Psi(r)$ profil ismeretében számíthatók a koncentrációprofilok:

$$c_i(r) = c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \Psi(r)}{kT}\right) \quad (2.4.14)$$

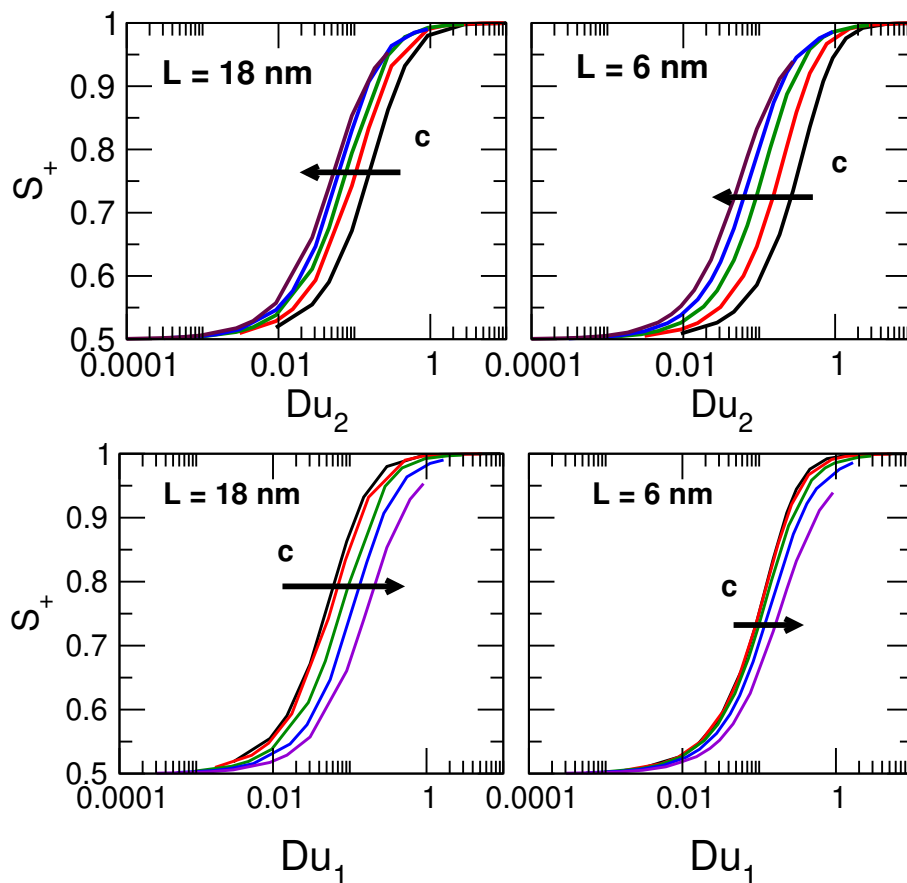
majd a koncentrációprofilokból integrálással megkapható a pórusban levő ionok egységnyi pórus-hosszra vonatkozó darabszáma:

$$\frac{N_i}{L} = \int_0^R c_i(r) 2\pi r dr. \quad (2.4.15)$$

Az ionszámokból számolható a szelektivitás. A pórus felületi töltéssűrűségét a következő módon kapjuk meg:

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon \frac{d\Psi(r = R)}{dr}. \quad (2.4.16)$$

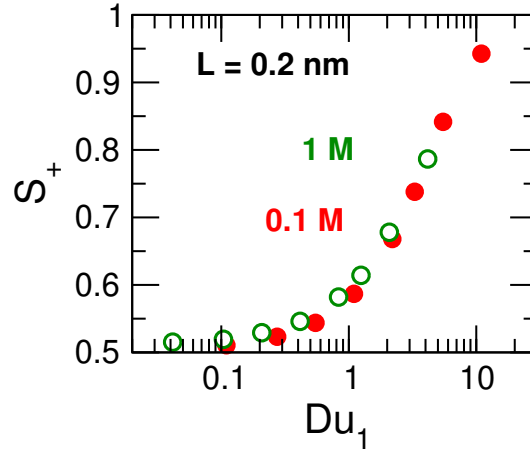
Részecskeszimuláció esetén véges hosszúságú, töltött nanopórust szimuláltam GCMC módszerrel, periodikus határfeltételek mellett. A szimulációban ionpárokat helyezek be/veszek ki, ezáltal biztosítva



2.4.7. ábra. A kation szelektivitása, mint Du_2 (felső sor) és Du_1 (alsó sor) függvénye, 18 nm hosszúságú pórusra (bal oszlop) és 6 nm hosszúságú pórusra (jobb oszlop), PNP-számítások alapján. A különböző színű görbék eltérő tömbfázisú elektrolitokra vonatkoznak ($c = 0.01 - 1$ M), a nyilak irányába növekszik c . A pórusradius rögzített, $R = 1$ nm. Az x-tengely logaritmikus skálán van.

a pórus elektronneutralitását. Az ionszámok ebben a pórusban az axiális koncentrációprofilok integráljaként kaphatók meg, melyből számolható a szelektivitás. Mindkét esetben egyensúlyi számításokat végeztem. Az áramok arányára a koncentrációk arányából következtetünk (tapasztalati NP-egyenlet), így a szelektivitás $U \rightarrow 0$ határértéke kapható („*slope conductance*”).

A két számítási módszerből származtatott kationra vonatkozó szelektivitás értékeket mutatom be a 2.4.6. ábrán, a Du_2 függvényében, több különböző koncentrációjú, monovalens elektrolitra. A PB és a GCMC eredménye összesimulnak, még az eredmények széttartása is kisebb, mint az előző fejezetben az $r(\xi)$ függvényeké. A szelektivitás egy szigmoid jellegű görbe mentén változik, amennyiben Du_2 -re logaritmikus skálát használunk. Kis Du_2 értékekre a pórus nemszelektív ($S_+ = 0.5$), míg $Du_2 = 0.1$ felett a pórus teljesen kationszelektív ($S_+ = 1$), e két érték között monoton módon változik. A végtelenül hosszú pórusra működik a skálázhatóság, azonban ez a kísérleti szempontból releváns, azaz véges hosszúságú pórusokról nem ad túl sok információt. Így megvizsgáltam, Du_2 alkalmazható-e véges hosszúságú pórusok vizsgálatára. Ezt mutatja a 2.4.7. ábra felső sora egy 18 nm (bal panel) és 6 nm hosszúságú pórusra (jobb panel). A skálaparaméterek alkalmazhatóságánál mindig azt a szimulációs módszert használtam, amellyel az adott rendszerre gyorsabban kaptam eredményt,



2.4.8. ábra. Kation szelektivitása, mint Du_1 függvénye, $L = 0.2$ nm hosszúságú pórusra, LEMC számítások eredményei alapján. Az eltérő színek eltérő tömbfázisbeli koncentrációjú elektrolitokra vonatkoznak. A pórus sugár rögzített, $R = 1$ nm. Az x-tengely logaritmikus skálán van.

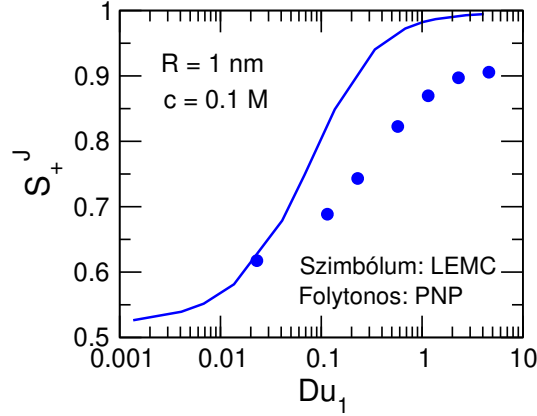
jelen esetben ez a PNP számítás.

Látható, hogy a különböző koncentrációhoz tartozó szelektivitásgörbék Du_2 függvényében ugyan skálázódnak valamennyire, de a görbék széttartása jóval nagyobb, mint a végtelenül hosszú pórus esetén, ráadásul a szórás egyre nagyobb, ahogy csökkentjük a pórus hosszát. A görbék viselkedésében szisztematikusság fedezhető fel, ugyanis azok inflexiós pontjai egyre kisebb Du_2 értéknél jelennek meg, ha megnöveljük a tömbfázisbeli koncentrációt. Du_2 csak a végtelen hosszú pórus esetében használható skálaparaméterként. Hogy megállapítsam a helyes skálaparamétert véges pórusokra is, megvizsgáltam a transzportfolyamatokat egy rendkívül rövid, $L = 0.2$ nm-es pórusra is, az LEMC módszer segítségével. Azt találtam, hogy a skálaparaméter a következő:

$$Du_1 = \frac{\sigma \lambda}{eR}. \quad (2.4.17)$$

Du_1 csak λ kitevőjében tér el Du_2 -től. A Du_1 és Du_2 elnevezéseket az inspirálta, hogy λ milyen kitevőben van az egyenletben. Láthatjuk, hogy a Du_1 paraméter az előző fejezetben bevezetett ξ -paraméterrel hozható kapcsolatba, mert mindkettő az R/λ hányadost tartalmazza. A szelektivitásokat Du_1 függvényében a 2.4.8. ábra mutatja. A különböző koncentrációhoz tartozó görbék ismét együtt futnak, a széttartás mértéke elhanyagolható. A teljesen szelektív esetet nem fedi le a számításorozat, az ábrán szereplő legnagyobb szelektivitás-értékekhez tartozó szimulációkban a felületi töltés nagysága így is irreális, $\sigma = -10$ e/nm².

Kérdés, hogy Du_1 alkalmazható-e véges, ennél hosszabb pórusokra? Ezt mutatja meg a 2.4.7. ábra alsó sora. $L = 6$ nm hosszúságú pórus esetén (jobb oldali panel) a görbék közel együtt futnak, de azért tapasztalható eltérés, például amikor a tömbfázisbeli elektrolit koncentrációja nagyobb (lila görbe). Vagyis Du_1 alkalmasabb skálaparaméter rövidebb pórusokra, mint Du_2 . Az inflexiós pontok eltolódása a tömbfázisú koncentráció növekedésével itt is megjelenik, csak itt nagyobb Du_1 felé. $L = 18$ nm-es pórus esetén (bal panel), amely már egy hosszabb pórus, ismét a görbék szétválása figyelhető meg,



2.4.9. ábra. A részecskeáramokra vonatkoztatott szelektivitás, mint Du_1 függvénye, 3:1-es elektrolitra. Az LEMC eredményeket szimbólumokkal, a PNP eredményeket folytonos vonallal jelölöm. $c = 0.1$ M, $R = 1$ nm, $L = 6$ nm. Az x-tengely logarimtikus skálán van.

nincs egybeesés, Du_1 ennél a rendszernél nem jó skálaparaméter.

Univerzális skálaparamétert tehát - egyelőre - nem sikerült találnunk. A vizsgálatok során kiderült, hogy a helyes skálaparaméter felírásához, az elképzelttel szemben, szükség lesz a pórushossz belefoglalására is. A két rendszer, amire jól működik a skálázhatóság, a végtelenül hosszú pórus ($L/R \rightarrow \infty$), és a „végtelenül rövid” pórus ($L/R \rightarrow 0$). Utóbbi egy nanoméretű lyuk egy elhanyagolhatóan kicsi, de még véges vastagságú membránban. A szelektivitás pórushossztól, pórusugártól, koncentrációtól és felületi töltéssűrűségtől való függésének a mélyreható analízise a doktori dolgozat lezárását követően tovább folyik. Ezek a dolgozat írásának időpontjában folyó vizsgálatokból kapott eredmények. A felületi és térfogati vezetés viszonya a pórusban befolyásolja a szelektivitást. Az elektromos tér hatására, a pórus külső falán ébredő elektromos kettősrétegek befolyásolhatják a póruson keresztül zajló transzportfolyamatokat - ez a hatás a pórus hosszának rövidülésével erősödik.

Az univerzális skálaparaméterre a dolgozat lezárásakor még csak ötletek vannak. Egy olyan paraméterre ($mDu(R, L, c)$) lenne szükség, amelyre a következők igazak:

$$Du_1 = \lim_{L/R \rightarrow 0} mDu \quad (2.4.18)$$

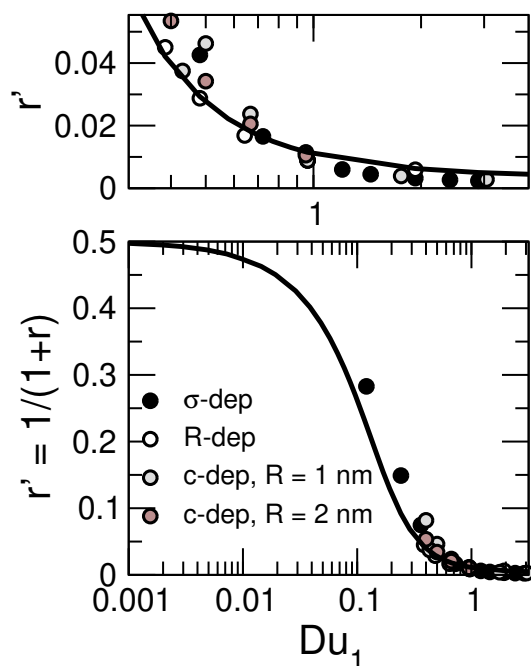
$$Du_2 = \lim_{L/R \rightarrow \infty} mDu \quad (2.4.19)$$

Mivel a két paraméter csak az elektrosztatikus korrelációs hossz kitevőjében tér el egymástól, így érdemes lenne a kitevőt megadni a következő alakban:

$$n = 1 + f(R, L, c) \quad (2.4.20)$$

ahol $f(R, L, c)$ egy pórushossztól, pórusugártól és koncentrációtól függő, korlátos függvény, $f \in [0, 1]$. f alakja egyelőre nem ismert.

Du_1 -gyel és Du_2 -vel van egy olyan probléma, hogy ξ -vel szemben nem egység dimenziójúak. Így szükség van egy megfelelő dimenziójú, normalizáló mennyiségre, amellyel elosztva a skálaparaméterre-



2.4.10. ábra. A transzformált egyenirányítás, mint Du_1 függvénye, $L = 6$ nm-re, különböző monovalens ionokat tartalmazó rendszerekre. Folytonos vonallal a σ -függő PNP eredményeket mutatom be, $c = 0.1$ M, $R = 1$ nm mellett. Teli szimbólumokkal ugyanezt LEMC-re mutatom. Ha nem fekete a szimbólum belseje, $\sigma = \pm 1$ e/nm². Fehér belsejű szimbólumra $c = 0.1$ M és a sugárméret változik, sötét belsejű szimbólumokra $R = 1$ nm, és a koncentráció változik, míg barna belsejű szimbólumokra $R = 2$ nm és a koncentráció változik. Az x-tengely logaritmikus skálájú. A felső panelben az alsó panel eredményei vannak, $Du_1 = 1$ körüli értékekre nagyítva.

ket, dimenziómentes számot kapunk. Ezen értékkel történő osztással az ábrákon látható szigmoid görbék az x-tengely mentén tolódnak el, a kvalitatív megállapításaink viszont ugyanazok maradnak.

Mielőtt továbblépnék, fontos megemlítenem a Du_1 paraméterrel kapcsolatban még egy fontos dolgot. Ha 3:1-es elektrolit transzportját vizsgáljuk akár PNP számítással akár LEMC módszerrel egyenletesen töltött pórusra, azt vehetjük észre, hogy elég nagy Du_1 értékek mellett a PNP és az LEMC más szelektivitás értékeket ad (2.4.9. ábra). Míg a PNP az intuíciónak megfelelő eredményt ad ($S_+^J = 1$), addig az LEMC módszer ennél kisebb értékre áll be. Azt már az előző fejezetben is láthattuk, hogy a skálázhatóság nem tökéletes, főleg a multivalens ionokat tartalmazó rendszerek térnek el a vezető görbétől. Ezekben a BMF-korrelációk olyan erősek lehetnek, hogy képesek megváltoztatni a pórus vezetési tulajdonságait. A teljesen negatív pórusnál is pontosan ezt tapasztalhatjuk: trivalens kationok túltöltik a pórus negatívan töltött falát, ezzel árnyékolva a falat, lehetőséget adva ezzel az anionok póruson átfolyó transzportjára (anionszivárgás).

Ezt a túltöltést, és a következményeit együttesen nevezzük töltésinverzióknak.

2.5. A Du_1 -skálázás bipoláris rendszerre

Ha elfogadjuk azt a kijelentést, hogy rövidebb, véges méretű pórusokra (pl. $L = 6$ nm), $U = 200$ mV feszültségen Du_1 használható skálaparaméterként, akkor megvizsgálható a bipoláris nanopórus válaszfüggvénye is, mint Du_1 függvénye.

Az egyenirányítás az egyes bemeneti paramétereknek (σ , R , c) nem korlátos függvénye, így ha a szelektivitáshoz hasonló módon szeretném tárgyalni a skálázhatóságot, egy olyan transzformáció végrehajtására van szükség, mellyel az egyenirányítást korlátossá tesszük:

$$r' = \frac{1}{1+r} \quad (2.5.1)$$

ahol r' a transzformált egyenirányítás. Egy egyenirányító nanopórusban ($r \rightarrow \infty$) r' értéke 0 lesz, míg egy nem egyenirányító pórus esetén (pl. egyenletesen töltött nanopórusra $r = 1$) $r' = 0.5$.

A 2.4.10. ábra mutatja r' Du_1 -től való függését.

Az ábra alsó paneljén a szimuláció (szimbólumok) jó egyezést mutat a PNP eredményekkel (folytonos vonal). Ha ráközelítünk a görbe $Du_1 = 1$ körüli régiójára, akkor az eredmények széttartása megmutatkozik, de az LEMC eredmények így is a PNP eredmények körül fluktuálnak, Du_1 erre a pórusra alkalmas skálaparaméternek tűnik. Az 2.4.10. ábra tovább erősíti Du_1 rövid pórus határértékben történő használatát.

2.6. Töltésinverzió és hatása a transzportra

Az MF közelítés azon alapszik, hogy egy ion kölcsönhatását a többi ionnal úgy határozzuk meg, hogy a többi (az összes) ion átlagos elektromos terével való kölcsönhatást számoljuk.

Ahogy azt a 2.2.2. szekcióban kifejtettem, az MF közelítésen túli ionkorrelációkat az LEMC módszer egzakt módon (eltekintve a rendszerméret és a minta nagyságának végességétől) kezeli.

A PNP elmélet is tartalmaz ionkorrelációkat, de csak MF szinten, a BMF korrelációkról nem ad számot. Az MF és a BMF korrelációkat együttesen ionkorrelációnak hívom.

A kation vonzza az aniont, és fordítva. Ha a kation valenciáját növeljük, ez a vonzás kétszeres-háromszoros is lehet. Ha egy ion multivalens, azaz a töltése nagyobb, mint egy ($|z| \geq 1$), az nemcsak a többi ellenionnal lép erősebb Coulomb-kölcsönhatásba, hanem a nanopórus falán levő töltésekkel is. A negatív falon akkumulálódnak a trivalens kationok, túltöltik azt - és a túltöltés következtében egy, a túltöltött régiót kompenzáló ellenion réteg jelenik meg. Ez utóbbi a töltésinverzió. A túltöltés és a töltésinverzió együttes hatásaként megváltoznak a pórus vezetési tulajdonságai.

A töltésinverziót vizsgálták elektromos kettősrétegekben, [55, 82, 83] agyagásványok ioncserélőként való használatánál, [84] illetve cement megkötési mechanizmusánál. [85, 86, 87] Nanopórusokban is jelen van a töltésinverzió, [88, 89, 90, 91, 92, 93, 94] sőt, trivalens ionok jelenlétében szelektívitas-inverziót is tapasztaltak, [90, 88] de ezek a tanulmányok egyenletesen negatívan töltött pórusra készültek. Legjobb tudomásunk szerint bipoláris nanopórusra egyetlen publikációt leszámítva [93] nem vizsgálták meg a multivalens ionok hatását.

Sok esetben a töltésinverzióval magyarázható a vonzó erők jelenléte két hasonló töltésű részecske között. Például, ha valamilyen multivalens bázist (spermint (3+) vagy spermidint (4+)) adnak DNS-hez, a molekula kicsapódik a vizes oldatból - ha több monovalens kationt adnak a rendszerhez, a DNS visszaoldódik. [95, 96, 97, 98]

Vizsgáljunk meg egy ilyen rendszert egy átlagtér közelítésen nyugvó elmélet segítségével - ilyen a PNP elmélet is. Mivel az elmélet pusztán az MF korrelációkat veszi figyelembe, nem kapjuk vissza multivalens ionokra a valós viselkedést, nem tapasztalunk töltésinverziót. A PB elméletben túltöltést sosem fogunk tapasztalni: a túltöltéshez és a töltésinverzióhoz szükség van BMF-korrelációkra. Az LEMC tartalmazza ezeket a BMF korrelációkat, így egy kísérleti rendszerhez hasonlóan itt is lesz töltésinverzió.

Ez természetesen nem azt jelenti, hogy a PB elmélet használhatatlan lenne, ezzel is foglalkozom a munka folyamán. A statisztikus mechanikán alapuló modern elméletekbe beleépítik már az ionok véges méretét is, pl. az MSA-közelítésbe, [78, 99] az ionok integrálegyenleteken alapuló vizsgálatába [100, 101, 102] és DFT-számításokba. [103, 104, 105, 106]

Doktori munkám során azt a célt tűztem ki, hogy megvizsgáljam a BMF korrelációk hatását a nanopóruson át menő transzportra, és ezt összehasonlítsam tisztán MF korrelációkat tartalmazó PNP-számítások eredményével. Bipoláris, hengeres nanopórusra ezt elsőként tettem meg az irodalomban.

2.6.1. Az ionáramok és az egyenirányítás vizsgálata

Az előző fejezetben a felületi töltéssűrűség $\sigma = \pm 1.0 \text{ e/nm}^2$ értéken rögzítve volt. Ebben a fejezetben megvizsgálom σ változtatásának hatását többféle elektrolitra, rögzített pórusugár ($R = 1 \text{ nm}$), koncentráció ($c = 0.1 \text{ M}$) és feszültség mellett ($U = \pm 200 \text{ mV}$). Mivel nagyobb felületi töltés több ion vonz a pórusba, az így megnövekedett lokális ionkoncentráció várhatóan erősebb BMF korrelációkat eredményez. A céloom ezek vizsgálata, LEMC és PNP eredmények összehasonlításán keresztül.

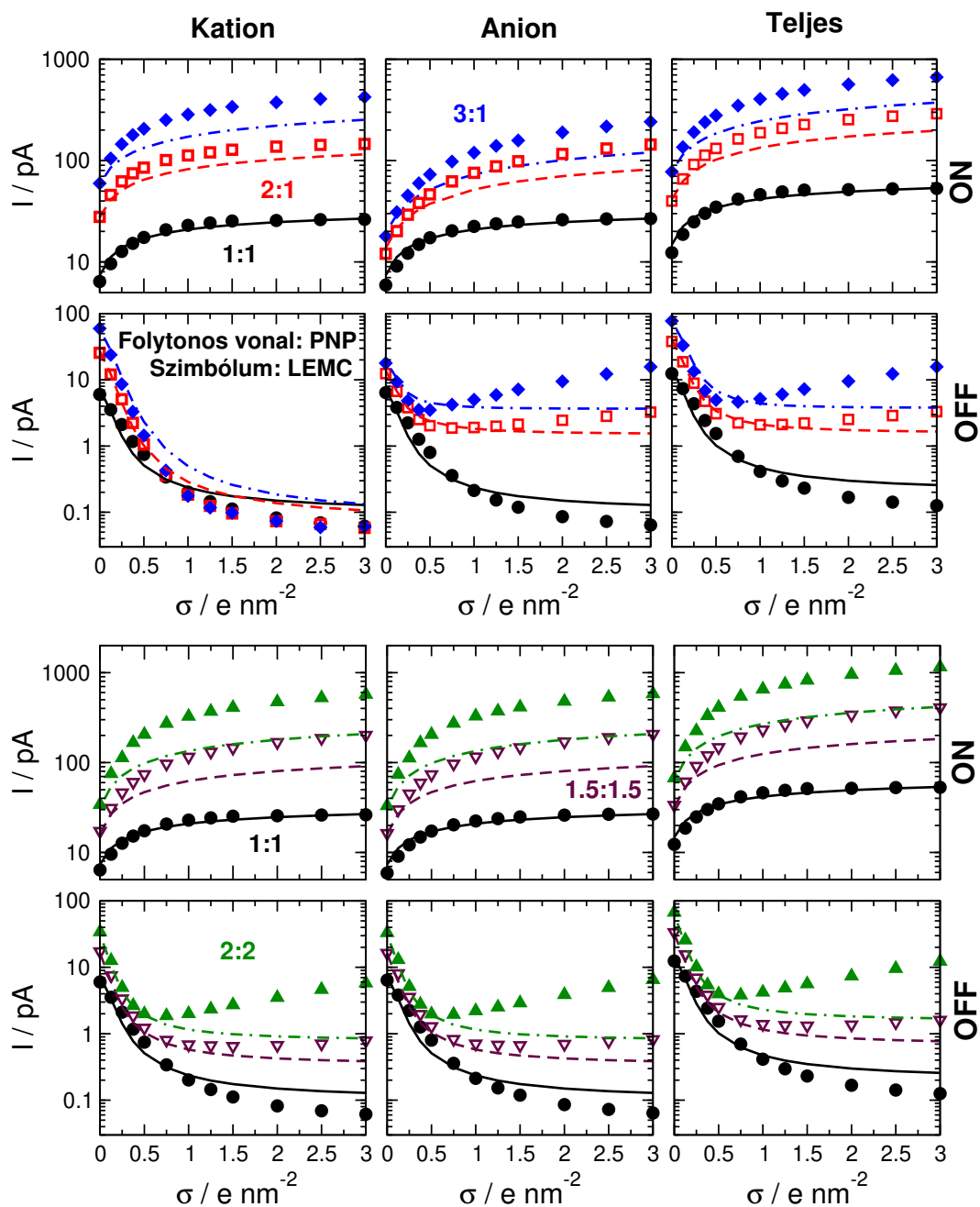
Kétféle elektrolit típust különíték el: szimmetrikus elektrolitnak nevezem azt, amikor a kationtöltés megegyezik abszolút értékben az anion töltésével, míg aszimmetrikusnak, ha a kationtöltés nagyobb, mint az anion töltése. Mivel az ionok mérete megegyezik, így szükségtelen tárgyalni a nagyobb aniontöltés esetét. Aszimmetrikus elektrolit esetén ez 2:1-et és 3:1-et jelent, míg szimmetrikusra 1:1, 1.5:1.5 és 2:2. A másfeles töltésű ionokat azért vontam bele a vizsgálatokba, hogy legyen egy olyan rendszer, ami az erősen korrelált 2:2-es, és a gyengén korrelált 1:1-es rendszer között van. A skálázhatósághoz hasonlóan, a vizsgálatokat elvégeztem LEMC módszerrel és PNP számításokkal egyaránt. PNP-re azért van szükség, hogy lássuk, miben tér el egy pusztán MF korrelációkat tartalmazó rendszer a teljes ionkorrelációt tartalmazó transzporttól. Nanopórusok modellezésénél bevett szokás egy adott rendszer vizsgálatához PNP számításokat használni, mivel gyorsan szolgáltat kvantitatíve jó eredményt. Egy gyengén korrelált rendszerrel, mint ezt majd látni is fogjuk, az LEMC és a PNP közötti különbség nem jelentős, az átlagtér közelítésen alapuló elmélet is teljesen jól használható. Viszont ha csak egy iont kicserélünk multivalensre, az eltérés kézzel foghatóvá válik.

Az jól ismert tény, hogy a PNP nem képes az erősen korrelált rendszerek helyes leírására. A PNP elméletet ilyenkor kiegészítik félempirikus jelleggel, hogy a kísérleti és a szimulációs eredmények megegyezzenek. Elegánsabb megoldás valamely DFT módszer alkalmazása. Termodinamikai számításokban első közelítésben a DFT használata abban tér el a kvantumkémiai DFT-től, hogy a szabadenergia funkcionál minimalizálása nem az elektronsűrűség, hanem a részecskesűrűség függvényében történik, és ez a funkcionál klasszikus közelítésben van felírva.

Ebben a szabadaenergia funkcionálban figyelembe vehetjük a BMF korrelációkat is - például az ionméret hatását (meregömbi tag), vagy az elektrosztatikus korrelációkat. Gillespie munkáiban [53, 54, 55] DFT-számításokat végez el elektromos kettősrétegekre, és igen jó egyezést kap a szimulációs eredményekkel. A DFT-módszernek a PNP-vel és az explicit molekulaszimulációs módszerekkel szemben egy nagy hátránya van: csak egydimenziós, illetve egy dimenzióra redukált rendszerekre használható hatékonyan.

A munkám célja - ugyan indirekten - de az is volt, hogy a figyelmet az LEMC módszer alkalmazhatóságára irányítsam. Nem-egyensúlyi rendszerek szimulációiban, több dimenziós rendszerekben megjelenik a töltésinverzió.

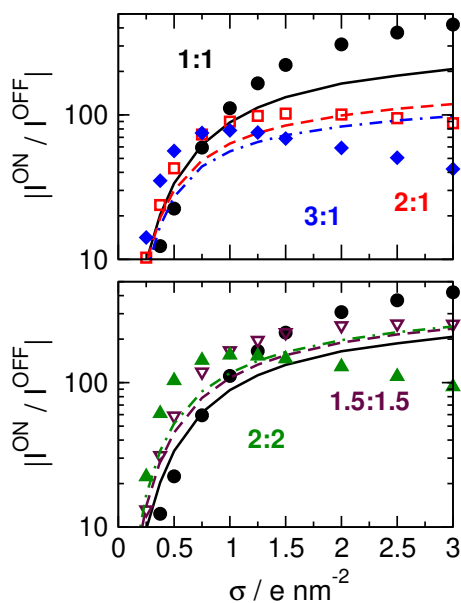
A szimulációk primer kimenete az individuális és a teljes áramok σ függvényében, melyek láthatóak a 2.6.1. ábrán. Maga az ábra két részre bontható, aszimmetrikus és szimmetrikus elektrolitoknak a bipoláris nanopórus nyílt és zárt állásában mérhető áramait mutatja be, elkülönítve a kation-, anion- és teljes áramot. A jobb összehasonlíthatóság érdekében az aszimmetrikus részárbrán az



2.6.1. ábra. Az individuális és teljes áramok aszimmetrikus (felső két sor) és szimmetrikus (alsó két sor) elektrolitokra, a pórus felületi töltésének függvényében. Az első és a harmadik sor a pórus nyílt állásra, a második és a negyedik sor a pórus zárt állására vonatkozik. Az oszlopok rendre a kation, az anion és a teljes áramot mutatják. Feketével mindkét esetben az 1:1-es elektrolitot jelölöm. Aszimmetrikus esetben a piros görbék 2:1-es, a kék görbék 3:1-es elektrolitra vonatkoznak, míg szimmetrikus esetben a bordó görbék 1.5:1.5-es, a zöld görbék 2:2-es elektrolitot jelentenek. Szimbólummal az LEMC szimuláció eredményeit jelölöm, míg folytonos vonallal a PNP-számításokét. Az áramadatokat logaritmikus skálán mutatom be.

1:1-es elektrolit eredményeit is bemutatom, így egyértelműbbé téve az eltérést gyenge és erős BMF korrelációkat tartalmazó rendszerek között.

Láthatjuk, hogy az 1:1-es elektrolitok esetén, ahol az ionkorrelációk viszonylag gyengék, az LEMC és a PNP eredmények kvalitatíve megegyeznek. Azaz, σ növelésével a pórus nyílt állásában nőnek az



2.6.2. ábra. Egyenirányítás, mint a felületi töltés függvénye, aszimmetrikus (felső panel) és szimmetrikus (alsó panel) elektrolitokra. A vonalak és szimbólumok jelentése megegyezik a 2.6.1. ábrán leírtakkal. A egyenirányítást logaritmikus skálán mutatom be.

áramok, míg zárt állásban csökkennek. Nyílt állásban, és zárt állásban kis σ értékeknél az egyezés kvantitatív is mondható. Ez tükröződik a 2.6.2. ábrán, ami az egyenirányítást mutatja a felületi töltéssűrűség függvényében.

Mind szimmetrikus esetben (1.5:1.5, 2:2), mind aszimmetrikus esetben (2:1, 3:1) viszont kvalitatív eltérést tapasztalunk az LEMC és a PNP eredmények között a pórus zárt állásában, amennyiben multivalens iont tartalmaz a rendszer. Nyílt állásban a két módszer ugyanazt a kvalitatív viselkedést mutatja, azaz az áram nő σ függvényében. Amennyiben növeljük az egyik vagy mindkettő ion töltését, egyre növekvő kvantitatív eltérést tapasztalunk.

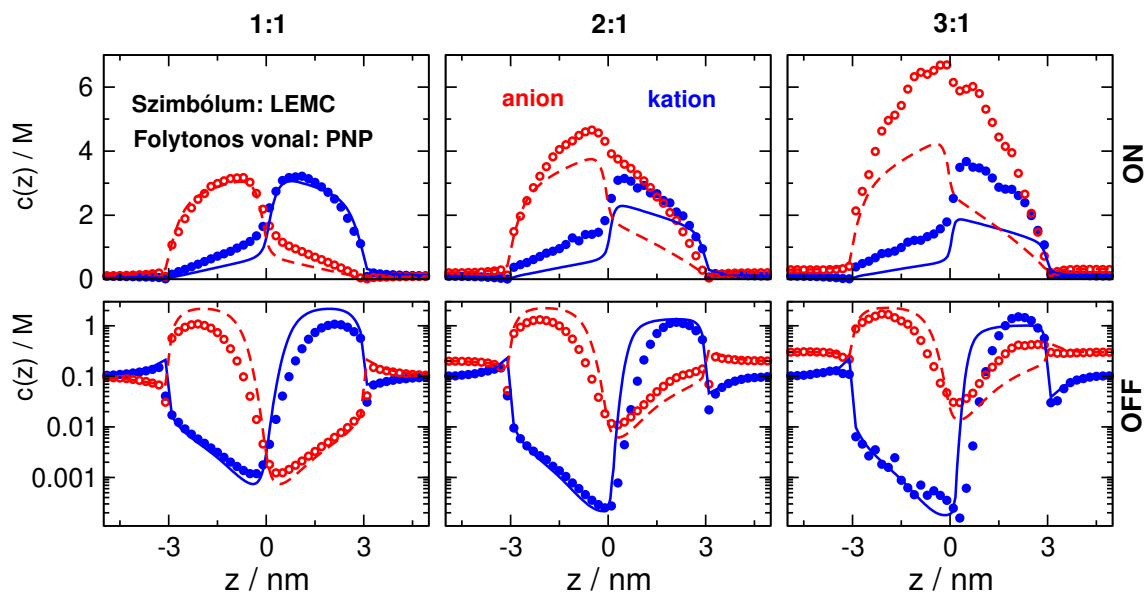
Zárt állásban az áram csökken valamilyen küszöbértékig (ahol minimum található, ez különböző elektrolitok esetén más σ értékeken jelentkeznek), majd σ további növelésével nő az áram. Ezt nevezzük anionszivárgásnak. Ez a 2.6.2. ábrán maximumként jelentkeznek, mivel osztunk a zárt állásbeli teljes áramok értékével. PNP esetén az individuális áramokban nem tapasztalható minimum, és így az egyenirányításban sem található maximum.

Több kérdés is felmerülhet. Miért van minimum? Miért mutatja ezt az LEMC és miért nem a PNP? A választ sejtjük: BMF korrelációk és a töltésinverzió az oka.

A zárt állású teljes áram felületi töltéssűrűségtől való függése alapján a pórus viselkedése három jól elkülöníthető régióra bontható:

- kis felületi töltéssűrűség értékek ($|\sigma| < 0.5 \text{ e/nm}^2$)
- a minimumérték és környezete
- a minimumot szolgáló felületi töltéssűrűségnél nagyobb σ értékek.

A diskussziót, miután bemutattam a koncentráció-profilok viselkedését egy tetszőleges felületi töltés



2.6.3. ábra. Axiális koncentrációprofilok $\sigma = 1 \text{ e/nm}^2$ -nél aszimmetrikus elektrolitokra, 1:1 (első oszlop), 2:1 (második oszlop) és 3:1-es rendszerre (harmadik oszlop). A felső sor a pórus nyílt állású profiljait mutatja, az alsó sor a zárt állású. Szimbólummal az LEMC szimuláció szolgáltatja koncentrációprofilokat, folytonos vonallal a PNP számítások eredményeként kapott koncentrációprofilokat jelölöm. Az anionhoz tartozó profilokat pirossal, a kationhoz tartozókat kézzel jelölöm. A zárt állású profilokat logaritmikus skálán ábrázolom.

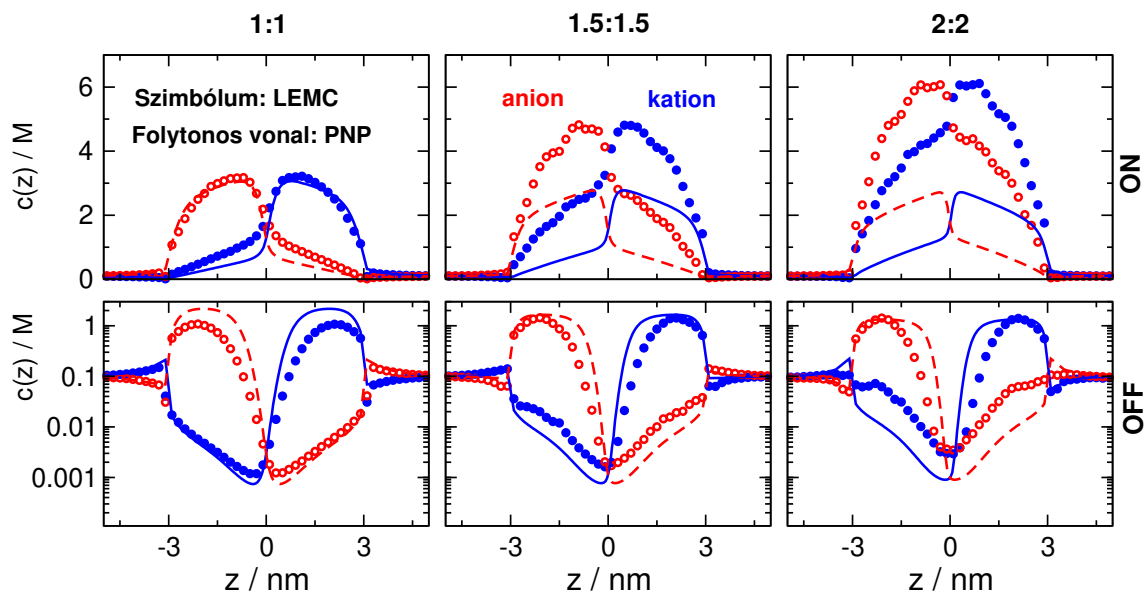
értékére, ezen három régió köré építem fel. A töltésinverziót leginkább 3:1-es rendszereken mutatom be, mivel itt jelentkeznek a vizsgált rendszerek közül a legerősebben az effektusok. A PNP görbékéből a BMF korrelációktól mentes eseteket kaphatjuk meg.

2.6.2. Koncentrációprofilok vizsgálata

A töltésinverzió tetten érhető a koncentrációprofilok analízisén keresztül, melyek közül elsőként az axiális koncentrációprofilokat vizsgáljuk meg (2.6.3. és 2.6.4. ábrák). Először vizsgáljuk meg az ionok töltésének a hatását, a felületi töltés rögzített értékénél: $\sigma = \pm 1.0 \text{ e/nm}^2$.

A pórus nyílt állásánál azt tapasztaljuk, hogy a kation koncentrációja az „n” régióban és az anion koncentráció a „p” régióban csúcsokat produkál, míg a másik régióban koionként viselkednek, és kicsi a koncentrációjuk. Ahogy nő egy vagy mindkét ion töltése (aszimmetrikus vagy szimmetrikus elektrolit), mind a kation, mind az anion koncentrációk megnövekednek az LEMC szimulációk esetén, míg PNP esetén a koncentrációk nem nőnek jelentősen. A kation- és anionprofilok különbsége a felületi töltéssel áll relációban, nem annyira változik, mivel σ rögzített.

Látható, hogy egy adott régióban a koion jelentős koncentrációban megjelenhet annak ellenére, hogy a felületi töltés taszítja. Ez különösen igaz abban az esetben, amikor egy monovalens koionról van szó egy multivalens ellenion mellett. Szimmetrikus elektrolitnál mindkét ionnál ezt tapasztaljuk. Ennek részben az a magyarázata, hogy viszonylag rövid pórussal dolgozom, egy adott régióban az ionok a másik régió felületi töltésének a hatását is érzik. Hosszabb pórus esetén ez a hatás, ami a PNP modellben is jelen van, csökkenthető. Az LEMC és a PNP görbék közötti különbség a BMF

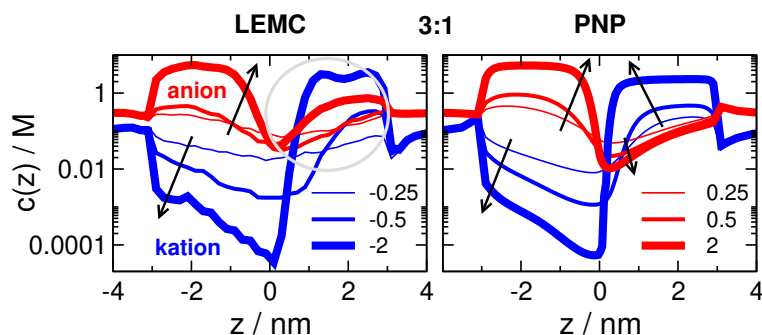


2.6.4. ábra. Axiális koncentrációprofilok $\sigma = 1 \text{ e/nm}^2$ -nél aszimmetrikus elektrolitokra, 1:1 (első oszlop), 1.5:1.5 (második oszlop) és 2:2-es rendszerre (harmadik oszlop). Az ábra jellemzői megegyeznek 2.6.3. ábrával.

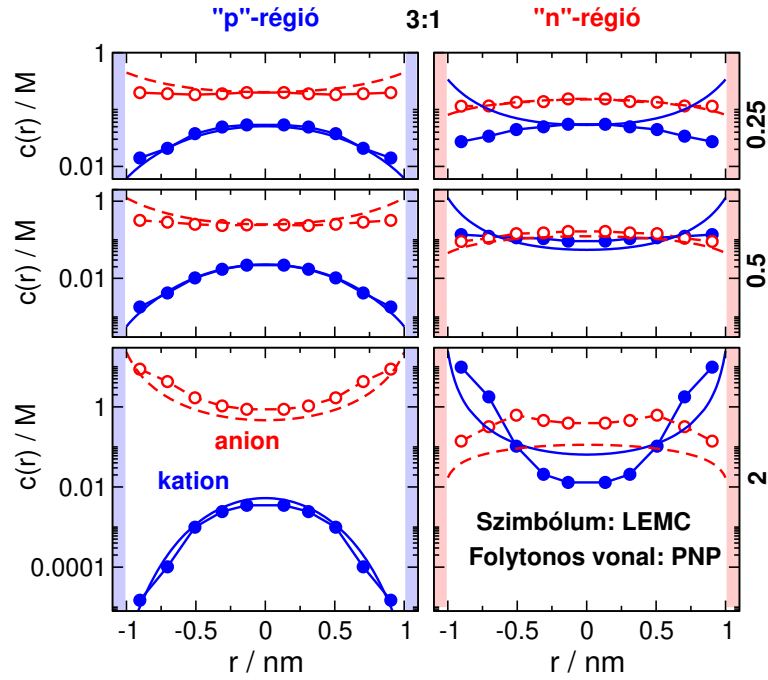
korrelációknak köszönhető.

A pórus zárt állásában, ahogy azt az előző fejezetben már láttuk, az ionkoncentrációk jelentősen lecsökkennek, és a koionok mély kiüresedési zónákat mutatnak (a kationok a „p” régióban, az anionok az „n” régióban). Ebben az esetben az LEMC és a PNP hasonló kvalitatív viselkedést produkál egy lényeges eltéréssel. A logaritmikus skála ugyan elfedi, de jelentős kvantitatív eltérések is mutatkoznak a két módszer között.

A lényeges eltérés (multivalens ionokat tartalmazó elektrolitra), ami az áramok és az egyenirányítás nem-monoton viselkedését okozza az, hogy az anion az „n” régióban, LEMC esetén nem produkál olyan mély kiüresedési zónát, mint a PNP módszer esetén. Szimmetrikus elektrolitra ugyanez az állítás érvényes kationokra is a „p” régióban. Ennek a jelenségnek azonban a σ -függése érdekes. Ezt vizsgáljuk meg a 2.6.5. ábrán 3:1-es elektrolitra.



2.6.5. ábra. 3:1-es elektrolit zárt állású axiális koncentrációprofiljai anionra (piros görbék) és kationra (kék görbék), LEMC és PNP szimulációkra (bal és jobb panel), mint a felületi töltés függvénye, zárt állásban. Vékony vonallal $\sigma = 0.25 \text{ e/nm}^2$, közepes vastagságú vonallal $\sigma = 0.5 \text{ e/nm}^2$, míg vastag vonallal a $\sigma = 2 \text{ e/nm}^2$ esetet jelölöm. A profilokat logaritmikus skálán ábrázolom.



2.6.6. ábra. Radiális koncentrációprofilok 3:1-es elektrolitra, a „p”- és „n”-régióra átlagolva (bal és jobb oszlop), $\sigma = \pm 0.25, \pm 0.5$ és $\pm 2 \text{ e/nm}^2$ értékénél (első, második és harmadik sor), kationra és anionra egyaránt (kék és piros görbék). Folytonos vonallal a PNP eredményeket, szimbólumokkal az LEMC eredményeket jelölöm. A profilokat logaritmusos skálán ábrázolom.

A 2.6.5. ábra $0.25, 0.5$ és 2.0 e/nm^2 felületi töltéssűrűségekre mutatja az axiális koncentrációprofilokat LEMC-re (bal oldali panel) és PNP-re (jobb oldali panel). A nyilak jelzik σ növekedésének az irányát. A nyilakat követve megfigyelhetjük, hogy LEMC és PNP esetében a görbék ugyanazt a kvalitatív viselkedést követik (a koionok koncentrációi csökkennek, az ellenionok koncentrációi nőnek), kivéve az aniont az „n”-régióban, amelynek kiüresedési zónája először mélyül, aztán sekélyebbé válik.

Az, hogy hol találjuk meg ezt a minimumot az individuális ionáramokat, az elektrolit minőségétől függ. Ahol az átlagos elektrosztatikus kölcsönhatás ereje gyengébb, ott a BMF korrelációk okozta töltésinverzió is nagyobb felületi töltésnél eredményez csak anionszivárgást. Ez a viselkedés a radiális koncentrációprofilok analízisében is tettenérhető. Ezt mutatja a 2.6.6. ábra, „p” és „n”-régióra egyaránt, szintén 3:1-es rendszerre, a három kiválasztott felületi töltéssűrűség értékére.

A „p”-régióban a két módszer, σ értékétől függetlenül hasonló eredményt ad. σ növelésével nő az anion- és a kationprofilok közti különbség. Az „n”-régióban, $\sigma = 0.25 \text{ e/nm}^2$ -re a PNP elmélet a klasszikus kettősréteg-viselkedést produkálja: a kationprofilok növekvő, míg az anionprofilok csökkenő viselkedést mutatnak a fal mellett. Az LEMC esetében viszont mindkét ionprofil csökkenő tendenciát mutat. Ez is a BMF korrelációk hatása: az ionok közötti korreláció erősebb, mint az ionok és a töltött fal közötti.

$\sigma = 0.5 \text{ e/nm}^2$ -re a kation koncentrációja nő, míg az anion koncentráció kismértékben csökken. Az anionáram csökkenése $z = 0$ helyen lévő kiüresedési zóna mélyülésének köszönhető, ami a 2.6.5. ábra bal oldali panelén megfigyelhető. Eddig a pontig az LEMC és a PNP eredmények közel megegyeznek.

Eltérés tapasztalható viszont, amikor tovább növeljük a felületi töltést. $\sigma = 2 \text{ e/nm}^2$ esetén a PNP

anionprofil tovább csökken, míg LEMC esetén nő. Ez annak köszönhető, hogy a nagy fali töltés úgy megnöveli a fal melletti kationkoncentrációt, hogy fellép a fal túltöltésének jelensége. Ennek következtében megjelenik egy csúcs az anion koncentrációprofiljában $r \approx 0.5$ nm-nél. Ez a töltésinverzió jelensége. Ezt a radiális csúcsot azonosítjuk az axiális koncentrációprofilokon, „n”-régióban található koncentráció-csúcsként. A radiális profilokon ezt a réteget azonosítjuk a töltésinverzió következményeként, ami az anionszivárgást okozza. A megnövekedett BMF korrelációk eredményeként a kationoknak és az anionoknak kedvezőbb egymás közelében tartozkodni. Amennyiben a fali töltés sok kationt vonz a pórusba, ezek magukhoz vonzzák az anionokat is, megnövelve azok pórusbéli koncentrációját. Ezek még több kationt hoznak magukkal, és így tovább, valahol ez a BMF tagban (2.2.25. és 2.2.27. egyenletek különbsége) megjelenő többtest-korrelációk lényege. Ugyanebből a korrelált viselkedésből adódó koncentráció-növekedést láthattuk a nyílt állásnál. Szimmetrikus, multivalens elektrolitnál mindkét régióban ez történik.

Láthattuk a töltésinverzió kvantatív megjelenési formáit a koncentráció-profilokon keresztül. Felmerülhet a kérdés, más paraméterek változtatásának milyen hatása van a töltésinverzióra, mikor jelenik meg az anionszivárgás az LEMC szimulációkban, és milyen hatással van a póruson át folyó transzportfolyamatokra?

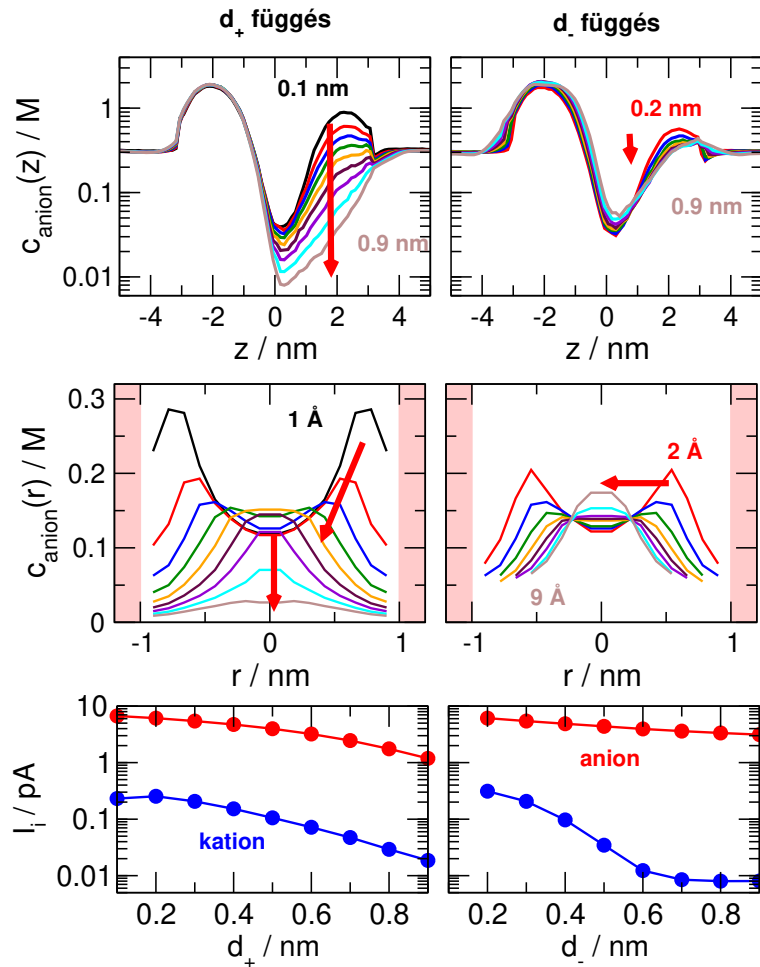
2.6.3. Anionszivárgás közelebről

Ha az anionszivárgásra szeretnénk fókuszálni, azt kell megvizsgálunk, milyen módon erősíthető az ionkorreláció két ion között. Eddig a σ -függést vizsgáltam különböző elektrolitokra, most áttérek más paraméterektől való függésre. Az egyik az elektrolit koncentrációja - intuitíve azt feltételezhetjük, hogy minél több ionunk van, annál korreláltabb a rendszer (MF és BMF egyaránt), és nagyobb valószínűséggel alakul ki a pórusból való anionszivárgás. A másik a pórusugár, amivel a pórus „confined” jellegét szabjuk meg. Ennek a négy paraméternek a hatását szeretném kibontani, a koncentráció-profilok analízisén keresztül.² Ahol nem a valencia hatását vizsgálom, ott 3:1-es elektrolitról van szó, rögzített felületi töltés mellett, $\sigma = \pm 1$ e/nm². A sugár és a koncentráció alapponti értéket vesznek fel ($R = 1$ nm és $c = 0.1$ M), kivéve ha ezek hatását vizsgálom. Az elektrosztatikus kölcsönhatás erőssége akkor erősebb, ha két ion középpontja a lehető legközelebb kerül egymáshoz. Mivel töltött merev gömbökről van szó, amelyek nem polarizálhatóak, a kép jelentősen egyszerűsödik: az ionok legfeljebb a kation és az anion merevgömbi sugarának összegéig közelíthetik meg egymást. Itt is két opciónk van: rögzíthetjük az anion sugarát, miközben a kationé változik, vagy a kation sugara a fix, miközben az anioné változik. Ezek láthatók a 2.6.7. ábrán.

Az individuális áramok ionmérettől való függésén (2.6.7. ábra alsó sora) látható, hogy a kation áram értéke az anionáramhoz képest elhanyagolható (logaritmikus skála!), a különbség pedig tovább nő, ha valamely ion méretét növeljük. Az anionáramok mindkét esetben csökkenő viselkedést mutatnak, a kationméret növelésével azonban a csökkenés mértéke nagyobb.

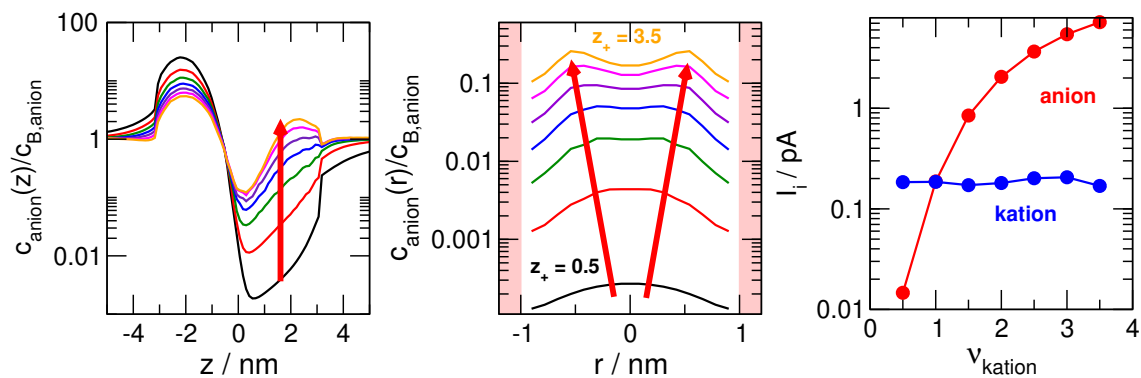
A kisméretű kationok hatékonyabban túltöltik a falat, előidézve a töltésinverziót és az anion-

²Ez a négy paraméter egyesítve ξ_{MSA} -ként is azonosítható, tulajdonképpen a töltésinverzió ξ -függését vizsgálom, ám szeretném szétválasztani a különböző paraméterek anionszivárgásra gyakorolt hatását.



2.6.7. ábra. Az anionszivárgás kation- (bal oszlop) és anionmérettől (jobb oszlop) való függése, az anion axiális koncentrációprofiljainak (felső sor), az anion „n”-régióra átlagolt radiális koncentráció profiljainak (középső sor) és az individuális ionáramok (alsó sor) bemutatásán keresztül. A koncentrációprofilok esetén a különböző színek különböző átmérőjű kationhoz/anionhoz tartoznak, az individuális áramok esetén a kék szín a kationáramot, a piros szín az anionáramot jelenti. Az axiális koncentrációprofilok és az individuális áramok esetén az y-tengely logaritmikus skálán van. Kationméret hatásának vizsgálata esetén $d_- = 0.3 \text{ nm}$, anionméret hatásának vizsgálata esetén $d_+ = 0.3 \text{ nm}$ értéken rögzített.

szivárgást (2.6.7. ábra bal oszlopa). Kicsi kationok mellett erős az anionrétegződés - ez látszik mind az axiális, mind a radiális profilokon (fekete, piros és kék görbék, ezek rendre 0.1, 0.2 és 0.3 nm átmérőjű kationhoz tartoznak). Az átmérőt növelve az anionrétegek összeolvadnak, egyetlen réteget mutat a radiális koncentrációprofil a pórus közepén (például narancssárga görbe, $d_+ = 0.5 \text{ nm}$), míg nagy kationra ($d_+ = 0.8 \text{ nm}$ és afelett, világoskék és barna görbe) teljesen eltűnik. Az axiális koncentrációprofilról is eltűnik az anionszivárgásra utaló koncentrációcsúcs az „n”-régióból: itt a profil mintha közelítene a BMF-korreláció mentes esethez, nagy kation mellett az anionra kiüresedési zónát produkál az „n”-régió. Az BMF korreláció ugyan gyengül, de nagy kation esetén is jelen van. A radiális koncentrációcsúcs eltűnésének az oka egyszerű: túl kicsi a pórus két ilyen ionhoz, nincs rétegződés. Ezért csökken az anionáram jelentős mértékben. Jól mutatja, hogy a rétegződés és az anionszivárgás megmarad, ha a kation méretét rögzítjük változó anionátmérő mellett. Az anionprofilon látható



2.6.8. ábra. Az anionszivárgás a kation valenciájának függvényében, az anionok axiális koncentrációprofiljaira (bal panel), az anionok „n”-régióra átlagolt radiális koncentrációprofiljaira (középső panel) és az individuális ionáramokra (jobb panel). A koncentrációprofilokon a különböző színek különböző valenciájú kationt tartalmazó elektrolitokhoz tartoznak, az individuális áramok esetén a kék szín a kationáramot, a piros szín az anionáramot jelenti. Az összehasonlíthatóság érdekében a koncentrációprofilok a tömbfázisbeli anionkoncentráció értékével normáltak. Az anion töltése rögzített, $z_- = -1$. Mindhárom ábrán az y-tengely skálája logaritmikus.

koncentrációcsúcs nem tűnik el az ionméret növelésével. A maximumhely radiális dimenzióban elfoglalt helye „vándorol” mindössze, ami az ionátmérettől függ, a két réteg összeolvadása is nagyobb anionméret mellett történik meg, mint kationoknál. Mivel kb. 0.6 nm-t foglalnak el a kationok, így a pórusban marad helye az anionoknak is, az anionáram nem csökken jelentősen.

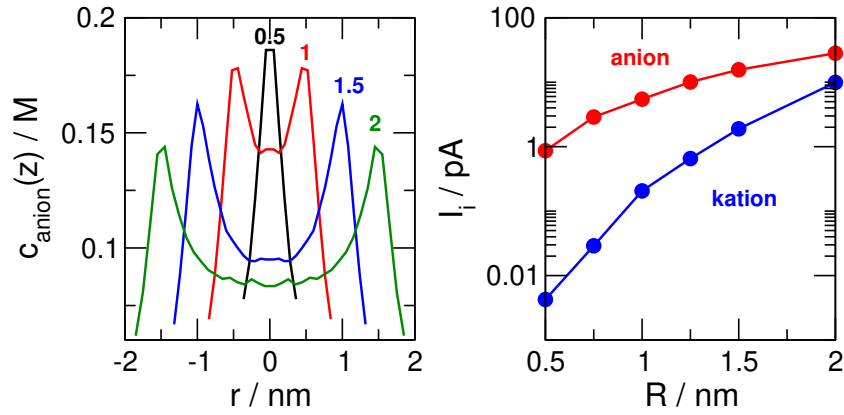
Az ionsugár növelésével nem tudjuk megszüntetni a töltésinverziót, legfeljebb a kation méretével szabályozhatjuk az anionszivárgást. Azt már korábban is láttuk, hogy monovalens ionokat tartalmazó oldatban nincs töltésinverzió a korrelációk gyengesége miatt. Felmerülhet a kérdés, hogy milyen töltésű kationnál jelentkezhet először az effektus? Ezt mutatja a 2.6.8. ábra.

A vizsgálathoz tört-töltésű kationokat is használtam, 0.5-3.5 e töltésig. Az individuális ionáramok (jobb panel) megmutatják, milyen töltés mellett jelentkezik dominánsan anionszivárgás: ahol az anionáram jóval meghaladja a kationáramot. Az ábra logaritmikus skálán mutatja az eredményeket, így a két görbe közötti különbség utal az áramok arányára. A kation elektromos árama stagnál - részecskéből azonban egyre kevesebb jut át a póruson. Az ionáramot σ szabályozza, ezért is ugyanakkora, z_+ -tól függetlenül. Az anionáram növekedését a koncentrációprofilok analízisén keresztül mutatom be.

A normált axiális profilokról leolvasható, hogy ha a kation töltése kicsi ($z_+ < 1.5$, fekete és piros görbe), az „n”-régióban kiüresedési zónák alakulnak ki, az anionok nem csoportosulnak. Ez a radiális profilokon is megfigyelhető, a fal mellett kiüresedés tapasztalható, és a pórus közepén is nagyon kevés anion található. 1.5-ös töltés felett az ionkorrelációk felülkerekednek a falhatáson, és kialakul - axiális profilban az „n”-régióban anionszivárgásra jellemző koncentrációcsúcs, míg radiális profilban az anionréteg jelenik meg.

Az anionrétegek a kationvalencia növelésével egyre élesebben mutatkoznak meg a radiális profilokban. Minél több anion van ebben a rétegben, a póruson átmenő áram is egyre nagyobbá válik.

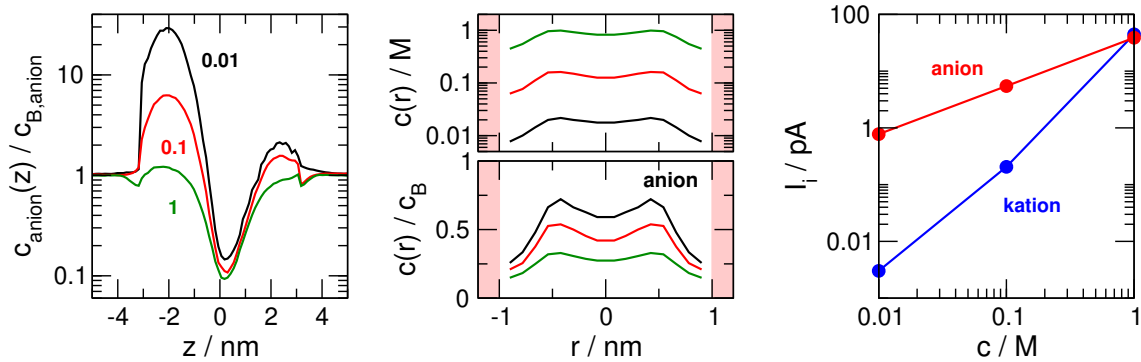
A pórus sugarának növelésével „helyet engedünk” a transzportfolyamatoknak. A sugár változtatá-



2.6.9. ábra. Az anionok „n”-régióra átlagolt radiális koncentrációprofiljai, különböző pórus sugarakon (bal panel), és a pórusugártól függő, individuális ionáramok (jobb panel). A radiális profilokon a különböző színek, különböző pórus sugarakat jelentenek, melyek értékét a megfelelő színnel a profiok mellett jelzem, nm-ben. Az individuális áramok esetén a kék szín a kationáramot, a piros szín az anionáramot jelenti.

sának hatását mutatom be a 2.6.9. ábrán. Az individuális ionáramok azt mutatják (jobb panel), hogy minél kisebb a pórus, annál inkább szétválik az anion és a kationáram (logaritmikus skála). Kis pórus sugaraknál az anion dominál, a pórusugár növelésével haladunk a nemszelektív transzport felé³.

A kationok minden esetben pórusugárnál túltöltik az „n”-régió falát, és kialakul a töltésinverzióra jellemző anionréteg is, utóbbi leolvasható a radiális koncentrációprofilokból (bal panel)⁴. Kis pórusugárnál (fekete görbe), a két anionréteg egybeolvad, mivel a pórusban kevés a hely. A pórusugár növelésével ezek az anionrétegek egyre messzebb kerülnek egymástól. További rendezettség nem tapasztalható, helyette a pórus sugarának növelésével, a faltól egyre távolodva inkább tömbfázis jellegű oldat alakul ki. Nagyobb pórus sugaraknál ez a „tömbfázis-szerű tartomány” egyre szélesebb.



2.6.10. ábra. Anionok axiális koncentrációprofilja (bal panel), a tömbfázisú koncentráció értékével normálva, „n”-régióra átlagolt radiális koncentrációprofilok (középső panel), normálva (alsó sor) és normálás nélkül (felső sor) és az individuális áram értékei a tömbfázisbeli elektrolitkoncentráció függvényében. A különböző színű görbék különböző elektrolitkoncentrációhoz tartoznak, melyek az ábrán szerepelnek a megfelelő színnel, mol/dm³ egységben. Az individuális áramok esetén a kék szín a kationáramot, a piros szín az anionáramot jelenti.

³Nemszelektív részecskeáram (S^J), és nem ionáram tekintetében (S^I).

⁴Az axiális profilokat a pórusugártól való függésnél mellőzöm, nem állapíthatunk meg belőlük tendenciákat, szemben a radiális profilokkal.

A pórussugár hatása a koncentráción keresztül is vizsgálható (R/λ). Feltételezhetnénk, hogy a koncentráció hatása úgy jelenik meg, hogyha több van az ionokból (azaz nagyobb a tömbfázisbeli koncentráció), akkor a töltésinverzió is dominánsabb lesz. Nézzük meg a 2.6.10. ábrát.

Az individuális ionáramokat tekintve (jobb panel), ugyanolyan tendenciát láthatunk, mint a sugár növekedésénél: a kationáram nagyobb mértékben nő, mint az anionáram (sőt, meg is haladja). A pórussugár itt azonban változatlan. Ha megnézzük az „n”-régió radiális koncentrációprofiljait (középső panel, felső sor), láthatjuk, hogy a pórus közepén kialakult, térfogati vezetésre alkalmas rétegben egyre több ion található meg (az elektrolit tömbfázisbeli koncentrációja is növekszik). A töltésinverzió és az anionszivárgás szerepe a koncentráció növelésével (a pórussugár növeléséhez hasonló módon) csökken. Ha megnézzük a tömbfázisú értékekkel normált axiális (bal panel) és radiális (középső panel, alsó sor) koncentrációprofilokat, azt láthatjuk, hogy az anionszivárgásra jellemző koncentrációcsúcsok, a tömbfázisbeli koncentrációval csökkennek.

2.6.4. LEMC vs. PNP - mit használjunk?

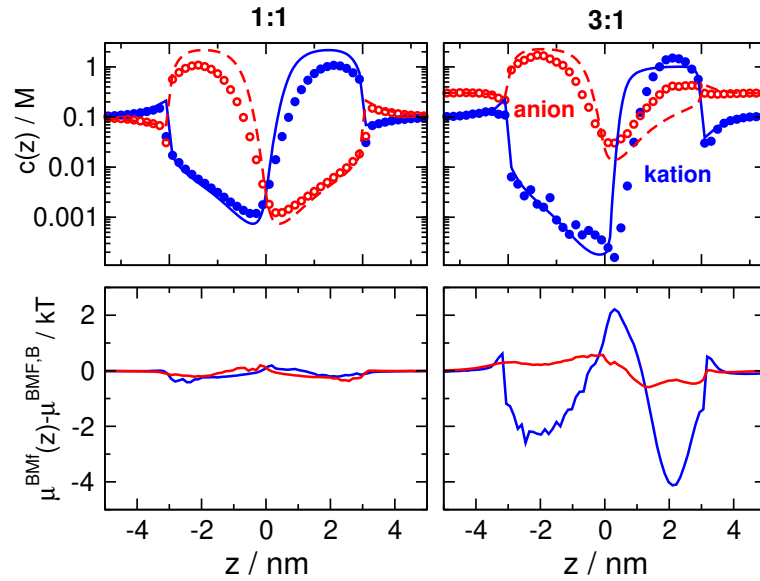
A PNP elmélet szélesen elterjedt a tudományos közösségben. Robosztus, gyors eredményt kínál még bonyolultabb geometriájú rendszerekre is, azonban szeretném hangsúlyozni, hogy ez egy átlagtér közelítésen alapuló módszer. Valós rendszerekkel csak akkor kapható egyezés, ha abban a BMF-korrelációk igen gyengék (pl. 1:1-es elektrolitra). Ha multivalens ionokat is szeretnénk szimulálni, akár egy biológiai rendszert, amiben Na^+ és Ca^{2+} ionok is vannak, a PNP elméletet csak körültekintően érdemes használni, hiszen láttuk, milyen nagy eltérés van az LEMC módszer és a PNP számítások között már divalens ionokra is, trivalens ionokról és 2:2-es elektrolitot tartalmazó rendszerről nem is beszélve.

Arról, hogy az LEMC és a PNP között mekkora az eltérés (azaz a BMF korrelációk mértékéről), az elektrokémiai potenciál BMF tagja is számot ad (μ^{BMF}). Pontosabban, a tömbfázisbeli értéktől ($\mu^{\text{BMF,B}}$) való eltérést vizsgáljuk, aminek definíciója:

$$\Delta\mu_i^{\text{BMF}} = \mu_i^{\text{BMF}} - \mu_i^{\text{BMF,B}} \quad (2.6.1)$$

Minél nagyobb $\Delta\mu^{\text{BMF}}$, annál nagyobb az eltérés az MF-megoldástól. Ezt mutatja meg monovalens és trivalens elektrolitokra a 2.6.11. ábra. A felső sorban a zárt állásbeli koncentrációprofilokat mutatom kationra és anionra, míg az alsó sorban az ionokhoz tartozó BMF tagot. Utóbbi a tömbfázis értékével korrigált, hogy a két rendszer összehasonlíthatóbb legyen.

Látható, hogy monovalens elektrolit esetén $\Delta\mu^{\text{BMF}}$ értéke alig különbözik nullától. Ez a koncentrációprofilokban (2.6.11. ábra, bal felső panel) a két módszertan eredményének egyezésében nyilvánul meg. Trivalens elektrolit esetén $\Delta\mu^{\text{BMF}}$ kationra (kék görbe) jelentősen eltér, a pórusban akár $-4kT$ is lehet az eltérés. Az anion kisebb mértékben tér el 0-tól, de az eltérés így is nagyobb, mint a monovalens rendszernél: ez meg is nyilvánul az anion koncentráció profilján (jobb felső panel), a két módszer eredménye eltér.



2.6.11. ábra. Monovalens (bal oszlop) és trivalens ionokat (jobb oszlop) tartalmazó elektrolit, zárt állásbeli axiális koncentrációprofiljai (felső sor), illetve a tömbfázishoz képest viszonyított μ^{BMF} potenciál, kationra és anionra (kék és piros görbék). Koncentrációprofilok esetén folytonos vonallal a PNP-számításokat, szimbólumokkal az LEMC szimulációkat jelölöm, míg $\Delta\mu^{\text{BMF}}$ esetén folytonos vonallal jelölöm az eredményeket. Az axiális koncentrációprofilok esetén az y-tengely logaritmikus skálán van.

A PNP számításokat tényleg csak gyengén korrelált rendszerekben lenne szabad használni. Multivalens ionok esetén a kontinuum számítások csak nagyságrendben adnak jó eredményt, kvalitatíve nem. Mivel azonban a PNP-számítások rendkívül gyorsan adnak eredményt, így ez az elterjedtebb, a Monte Carlo számításokkal ellentétben. A töltésinverziót természetesen nem hanyagolják el a PNP-vel foglalkozó szakemberek sem, pl. Ramirez [88] munkájában is figyelembe veszik, de csak egy úgynevezett „ad-hoc töltéseloszlás” erejéig - a pórusban a felületi töltéseloszlást módosítják olyan módon, hogy visszakapják a kísérleti áram-feszültség karakterisztikákat. Egy ilyen megoldás kevésbé elegáns, mint egy MC módszer.

3. Elektoreológiai fluidumok szimulációja

A tudományos irodalomban nem találtunk olyan publikációkat, amelyek szisztematikus módon, az elektoreológiai folyadékokat a különböző paraméterek (elektromos tér erőssége, folyadék viszkozitása, sűrűség, polarizáció) részletes analízisnek vetették volna alá. Továbbá, az ER-fluidumokban az elektromos tér hatására végbemenő láncosodási folyamatok dinamikáját sem vizsgálták meg mélyen. Doktori munkám e fejezete bepótolja ezt a hiányt.

3.1. Irodalmi áttekintés

Az elektoreológiai (ER) fluidumok nemvezető szilárd részecskék elektromosan szigetelő folyadékokban lévő szuszpenziói. Ezeknek a részecskéknek a mérete a nanotartománytól a mikrotartományig terjed. Ha ezeket a részecskéket gömbszerűnek, vagy közel gömbszerűnek képzeljük el, valamint más dielektromos állandóval rendelkeznek, mint a gömböket körbevevő oldószer, akkor elektromos tér bekapcsolása esetén ezen részecskék felülete dielektromos határfelületeknek felelnek meg. A dielektromos válasz a gömbök elektromos polarizációja, melynek hatására polarizációs töltéseloszlás alakul ki a felületen. Ha egy ilyen gömbre alkalmazzuk a multipólus-sorfejtést, a domináns komponens a dipólusokból eredő tag lesz.

A tér bekapcsolása után a dipólusok kölcsönhatnak egymással, strukturális változást okozva ezzel az ER fluidumban, amit ER válasznak nevezünk. Ez a változás a részecskék láncosodása/tömbösödése miatt jön létre, ahogy a polarizált gömbök egymással összekapcsolódnak. Ez az ER válasz viszonylag gyorsan kialakul, és reverzibilis, a láncok a hőmozgás következtében, az elektromos tér kikapcsolása után felbomlanak.

A struktúrában létrejövő változás az ER fluidum fizikai-kémiai paramétereiben is végigkövethető, például viszkozitás, dielektromos állandó, stb. Mivel pusztán a külső tér vezérlésével gyors és reverzibilis választ mutat az ER fluidum, egyfajta intelligens anyagként használható különböző eszközökben, például fékekben, kuplungokban és szelepekben. [107, 108] A különböző iparágak számára ez teheti vonzóvá az ER fluidumok alkalmazását.

Az ER-eszközöket is mikroszkopikus folyamatok vezérlik. Ezek viselkedését valamint azt, hogy mi a kapcsolat a mikroszkopikus kölcsönhatások és a mérhető fizikai-kémiai mennyiségekben történő változások között, több, modellezésen nyugvó tanulmányban vizsgálták már, [109, 110, 111, 112].

Melrose és Heyes [113] az ER-fluidum tulajdonságait elektromos tér hiányában vizsgálta meg. A részecskék közötti párpotenciál Lennard-Jones (LJ) vagy Weeks-Chandler-Andersen (WCA) potenciál) volt. Utóbbi a LJ potenciál módosítása oly módon, hogy csak taszító tagja marad a potenciálnak. Azt találták, hogy egyszerűbben reprodukálhatók a kísérleti adatok, ha nincs a párpotenciálban vonzó kölcsönhatás.

A részecskék klaszteresedését vizsgálták a klaszterméret, [114, 115, 116, 117, 118, 119] rendparaméterek, [117, 120, 121, 122, 123] átlagos négyzetes elmozdulás és diffúziós állandó, [114, 124, 117] párkorrelációs függvények [124, 117] és relaxációs idők függvényében. [113, 116, 120, 121] Cao[125]

a láncosodás/klaszteresedés különböző részfolyamataihoz rendelt időállandókat, például kezdeti aggregáció, láncképződés, láncok aggregációja. Ezen folyamatok identifikálása a mi céljaink között is szerepel. Több kutatómunkában az ER-folyadékok nyírását is megvizsgálták szimulációs úton, főleg a nyírási sebesség hatását a stressztenzorra és a viszkozításra. [113, 124, 126, 122, 125] Hosszútávú céljaink között az ER-fluidum nyírása is szerepel, a doktori munkában ezt mellőzöm.

A kapacitás változásának mérésével, az ER-fluidum relatív permittivitása is mérhető (ϵ). Több kísérleti munka is foglalkozik az ER-folyadékok nemlineáris dielektromos tulajdonságaival, [127, 128, 129, 130, 131] köztük Horváth és Szalai is. [132] Utóbbi munkában megvizsgálták a relatív permittivitást és a dielektromos korrekciót, mint az elektromos tér függvényét. Erről a publikációról a későbbiekben is beszélek, az én munkámnak ez adta a kísérleti motivációt.

A dolgozatban a láncképződés dinamikájára és a dielektromos korrekcióra fókuszálok. Ehhez megalkottunk Fortran90 nyelven egy Brown dinamikai (BD) szimulátort, aminek integrátora egy, a közelmúltban megalkotott Langevin-integrátor. [133, 134, 135] Ezt a 3.2. fejezetben részletezem.

3.2. Az elektroreológiai folyadék modellje

A polarizálható, dielektromos gömb

Az általam vizsgált rendszer monodiszperz. Az ER folyadékot ϵ_{in} dielektromos állandójú, R sugarú gömbökként modellezem, melyek ϵ_{out} dielektromos állandójú fluidumba merülnek. Ha z -irányú, állandó nagyságú elektromos teret, \mathbf{E} -t kapcsolunk a rendszerre, a gömbök felülete polarizálttá válik. A polarizációs töltéssűrűség, amely a gömb felületén ébred, a következő:

$$\sigma(\theta) = 3\epsilon_0 \left(\frac{\epsilon_{\text{in}} - \epsilon_{\text{out}}}{\epsilon_{\text{in}} + 2\epsilon_{\text{out}}} \right) E \cos(\theta) \quad (3.2.1)$$

ahol $E = |\mathbf{E}|$, θ a polárszög (a gömbfelület egy pontja és az \mathbf{E} elektromos tér által bezárt szög) és ϵ_0 a vákuum permittivitása. A gömbtől távol ezen töltéseloszlás hatása ideális pontdipólusként közelíthető, a gömb középpontjában egy dipólust helyezünk el a következő módon: [136]

$$\boldsymbol{\mu} = 4\pi\epsilon_0 \left(\frac{\epsilon_{\text{in}} - \epsilon_{\text{out}}}{\epsilon_{\text{in}} + 2\epsilon_{\text{out}}} \right) R^3 \mathbf{E} = \alpha \mathbf{E} \quad (3.2.2)$$

ahol

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 \left(\frac{\epsilon_{\text{in}} - \epsilon_{\text{out}}}{\epsilon_{\text{in}} + 2\epsilon_{\text{out}}} \right) R^3 \quad (3.2.3)$$

a részecske polarizálhatósága.

További közelítésként alkalmazhatjuk, hogy a részecskék mozgása okozta felületi töltésátrendeződés karakterisztikus ideje sokkal kisebb, mint a részecske-rotáció karakterisztikus ideje, azaz egy $\boldsymbol{\mu}$ dipólus mindig az \mathbf{E} elektromos tér irányába mutat, még ha a részecske esetleg forog is. Az indukált töltéseknek mindig elegendő idő áll rendelkezésre az átrendeződéshez (és közben a gömböt körbevevő oldószermolekulákat polarizálják). Mint ideális közelítés, ezt az átrendeződést végtelenül gyorsnak tekintjük.

Tekintsünk egy N részecskéből álló rendszert, amelyben a részecskék pozíciói $\{\mathbf{r}_i\}$. A \mathbf{r}_j pozícióban helyet foglaló $\boldsymbol{\mu}_j$ dipólus által keltett potenciál \mathbf{r}_i -ben a következő:

$$\Phi_j(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \quad (3.2.4)$$

ahol $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ és $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$. Az j -edik dipólus \mathbf{r}_i -ben keltett elektromos tere:

$$\mathbf{E}_j(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3\mathbf{n}_{ij}(\mathbf{n}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j) - \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} \quad (3.2.5)$$

ahol $\mathbf{n}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$.

A 3.2.3. egyenletben az \mathbf{r}_i pontban lévő elektromos tér a külső tér, \mathbf{E}_{appl} (ez definiálja a z -irányt) és az összes többi dipólusmomentum által keltett tér összege, $\mathbf{E}(\mathbf{r}_i) = \sum_{i \neq j} \mathbf{E}_j(\mathbf{r}_i)$. A teljes dipólusmomentum

$$\boldsymbol{\mu}_i^{\text{tot}} = \alpha \mathbf{E}_{\text{appl}} + \alpha \mathbf{E}(\mathbf{r}_i) = \boldsymbol{\mu}_i^{\text{appl}} + \boldsymbol{\mu}_i^{\text{part}} \quad (3.2.6)$$

két különböző forrásból „indukálódik”, és szétválasztható két jól definiált tagra: $\boldsymbol{\mu}_i^{\text{appl}}$ és $\boldsymbol{\mu}_i^{\text{part}}$.

- $\boldsymbol{\mu}_i^{\text{appl}}$ -at a konstans elektromos tér indukálja, csak z -komponenssel rendelkezik. „Permanens”-nek nevezem, hiszen amikor \mathbf{E}_{appl} jelen van, a dipólus is jelen lesz, de nem permanens abban az értelemben, mint ahogy a poláros molekulák permanens dipólusmomentummal rendelkeznek.
- $\boldsymbol{\mu}_i^{\text{part}}$ -t a többi ER-részecske/dipólus keltette elektromos terek együttese indukálja a részecskén, értéke egy iteratív eljárással számolható. [137] A részecskék indukálta elektromos tér, és az indukált dipólusok iterációs számítása viszonylag gyors, 4-6 iteráción belül lezajló számítás. A folyamat megállási kritériumaként az iterációk közötti indukált dipólusmomentumok részecskeátlagának különbségére szabunk meg határt (10^{-8}).

A reológiai szakirodalom néhány kivételtől eltekintve [138, 139, 126] rendszerint nem foglalkozik $\boldsymbol{\mu}_i^{\text{part}}$ -tal, azaz a többi részecske által keltett polarizációval. Munkám első felében én is csak az elektromos tér indukálta láncosodást vizsgálom, a részecske-polarizációra külön alfejezetet szentelek.

Dipoláris kölcsönhatás két részecske között

A két részecske között fellépő kölcsönhatási energia:

$$u_{ij}^{\text{dip}}(\mathbf{r}_{ij}, \boldsymbol{\mu}_i, \boldsymbol{\mu}_j) = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_j(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{3(\mathbf{n}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_i)(\mathbf{n}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j) - \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} \quad (3.2.7)$$

míg a $\boldsymbol{\mu}_i$ által keltett erő $\boldsymbol{\mu}_j$ -n:

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_{ij}^{\text{dip}}(\mathbf{r}_{ij}, \boldsymbol{\mu}_i, \boldsymbol{\mu}_j) &= (-\boldsymbol{\mu}_i \cdot \nabla_i) \mathbf{E}_j(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}^4} \{3[\boldsymbol{\mu}_i(\mathbf{n}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j) + \boldsymbol{\mu}_j(\mathbf{n}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_i) + \mathbf{n}_{ij}(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j)] \\ &\quad - 15 \mathbf{n}_{ij}(\mathbf{n}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_i)(\mathbf{n}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j)\} \end{aligned} \quad (3.2.8)$$

Mivel azt feltételeztük, hogy a részecskéken indukált töltések átrendeződése gyakorlatilag azonnali, a dipólusokra ható forgatónyomatékokat így elhanyagoltuk.

A $\boldsymbol{\mu}_i^{\text{appl}}$ dipólusra ható dipoláris erő:

$$\mathbf{F}_i^{\text{dip}} = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij}^{\text{appl}} + \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij}^{\text{part}}, \quad (3.2.9)$$

ahol

$$\mathbf{f}_{ij}^{\text{appl}} = \mathbf{f}_{ij}^{\text{dip}}(\mathbf{r}_{ij}, \boldsymbol{\mu}_i^{\text{appl}}, \boldsymbol{\mu}_j^{\text{appl}}), \quad (3.2.10)$$

a $\boldsymbol{\mu}_j^{\text{appl}}$ dipólus $\boldsymbol{\mu}_i^{\text{appl}}$ dipólusra fejtett erőhatása, míg

$$\mathbf{f}_{ij}^{\text{part}} = \mathbf{f}_{ij}^{\text{dip}}(\mathbf{r}_{ij}, \boldsymbol{\mu}_i^{\text{appl}}, \boldsymbol{\mu}_j^{\text{part}}) \quad (3.2.11)$$

a $\boldsymbol{\mu}_j^{\text{part}}$ dipólus $\boldsymbol{\mu}_i^{\text{appl}}$ dipólusra fejtett erőhatása.

Az erőhöz hasonló módon a dipoláris energiát is felbonthatjuk e módon:

$$U^{\text{dip}} = U^{\text{appl}} + U^{\text{part}} \quad (3.2.12)$$

ahol

$$U^{\text{appl}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u_{ij}^{\text{dip}}(\mathbf{r}_{ij}, \boldsymbol{\mu}_i^{\text{appl}}, \boldsymbol{\mu}_j^{\text{appl}}) \quad (3.2.13)$$

a kölcsönhatási energia két elektromos tér indukálta dipólusmomentum között, és

$$U^{\text{part}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j u_{ij}^{\text{dip}}(\mathbf{r}_{ij}, \boldsymbol{\mu}_i^{\text{appl}}, \boldsymbol{\mu}_j^{\text{part}}) \quad (3.2.14)$$

a kölcsönhatási energia, amelyet a dipólusok indukálnak egymáson. Predota [137] munkájában még részletesebb levezetést találunk erre.

Rövidtávú kölcsönhatás részecskék között

A részecskék mérete véges, így alkalmazni kellett egy olyan párpotenciált, ahol a részecskék között taszító kölcsönhatás ébred. Munkám során a WCA potenciált használtam, ami:

$$u_{ij}^{\text{WCA}}(r_{ij}) = \begin{cases} u_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) - u_{ij}^{\text{LJ}}(r_c) & \text{ha } r_{ij} < r_c \\ 0 & \text{ha } r_{ij} \geq 0 \end{cases}$$

melyben

$$u_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon^{\text{LJ}} \left[\left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.2.15)$$

az LJ potenciál. A WCA erő:

$$\mathbf{f}_{ij}^{\text{WCA}}(\mathbf{r}_{ij}) = \begin{cases} \mathbf{f}_{ij}^{\text{LJ}}(\mathbf{r}_{ij}) & \text{ha } r_{ij} < r_c \\ 0 & \text{ha } r_{ij} \geq 0 \end{cases}$$

melyben

$$\mathbf{f}_{ij}^{\text{LJ}}(\mathbf{r}_{ij}) = 24\epsilon^{\text{LJ}} \left[2 \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (3.2.16)$$

az LJ erő. Ezekben az egyetletekben a levágási hossz $r_c = 2^{1/6}d$, ami az LJ potenciál minimuma. Így a WCA potenciál egy folytonos, puha, taszító potenciál.

Brown-dinamikán alapuló szimuláció

Az \mathbf{F}_i erővel kölcsönható részecskék trajektóriáját MD szimuláció esetén a Newton-féle mozgásegyenletek megoldásával számíthatjuk ki:

$$\mathbf{F}_i = \sum_j (\mathbf{f}_{ij}^{\text{WCA}} + \mathbf{f}_{ij}^{\text{appl}} + \mathbf{f}_{ij}^{\text{part}}). \quad (3.2.17)$$

Ha azonban a részecskék valamilyen közegben (pl. oldószerben) mozognak, és azt az oldószert implicit módon kezeljük, a Langevin-mozgásegyenletet kell használnunk:

$$m \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i(t)) - m\gamma\mathbf{v}_i(t) + \mathbf{R}_i(t) \quad (3.2.18)$$

ahol \mathbf{r}_i , \mathbf{v}_i , m és γ rendre a részecske pozíciója, sebessége, tömege és súrlódási együtthatója. A részecske tömege és súrlódási együtthatóját minden részecske esetén egyenlőnek feltételezzük, de ez nem szükségszerűen van így (más méretű részecskék/inhomogén közeg).

A szisztematikus erő mellett két új erő jelenlétével számolhatunk: a súrlódási erővel, $-m\gamma\mathbf{v}_i(t)$ és a véletlen erővel, $\mathbf{R}_i(t)$. Az első a közeg részecskét lassító hatását fejezi ki, míg a második a részecskét körbevevő oldószermolekulákkal való véletlenszerű ütközést veszi számba. E két erő reprezentálja a hőtartállyal való kapcsolatot, a fluktuáció-disszipáció tételen keresztül.

A sztochasztikus differenciálegyenlet-rendszert numerikus módon oldjuk meg. A program a GJF-2GJ algoritmust használja (Grønbech-Jensen és Farago algoritmus [133, 134, 135]):

$$v^{n+\frac{1}{2}} = av^{n-\frac{1}{2}} + \frac{\sqrt{b}\Delta t}{m} f^n + \frac{\sqrt{b}}{2m} (R^n - R^{n+1}) \quad (3.2.19)$$

$$r^{n+1} = r^n + \sqrt{b}v^{n+\frac{1}{2}}\Delta t \quad (3.2.20)$$

ahol $r^n = r(t^n)$ valamely részecske térkoordinátája, $v^n = v(t^n)$ a sebessége, Δt az időlépés, és $t^n = n\Delta t$ az n-edik időlépésig eltelt összes idő,

$$a = \frac{1 - \gamma\Delta t/2}{1 + \gamma\Delta t/2} \quad (3.2.21)$$

illetve

$$b = \frac{1}{1 + \gamma\Delta t/2} \quad (3.2.22)$$

1. táblázat. Redukált paraméterek, mint T , d , m vagy T , d , ρ_{in} függvénye.

Paraméter	Paraméter redukált egységben
Idő	$t^* = t\sqrt{kT/md^2} = t\sqrt{6kT/\pi\rho_{\text{in}}d^5}$
Távolság	$r^* = r/d$
Sűrűség	$\rho^* = \rho d^3$
Sebesség	$v^* = v\sqrt{m/kT} = v\sqrt{\pi\rho_{\text{in}}d^3/6kT}$
Energia	$u^* = u/kT$
Erő	$F^* = Fd/kT$
Elektromos térerősség	$E^* = E\sqrt{4\pi\epsilon_0 d^3/kT}$
Dipólumomentum	$\mu^* = \mu/\sqrt{4\pi\epsilon_0 kTd^3}$
Polarizálhatóság	$\alpha^* = \alpha/4\pi\epsilon_0 d^3$
Súrlódási együttható	$\gamma^* = \gamma\sqrt{md^2/kT} = \gamma\sqrt{\rho_{\text{in}}d^5/6kT}$

$t_{n+\frac{1}{2}} = t_n + \frac{\Delta t}{2}$ és $t_{n-\frac{1}{2}} = t_n - \frac{\Delta t}{2}$. A véletlen erő a következő tulajdonságokkal bír:

$$R^{n+1} = \int_{t_n}^{t_{n+1}} R(t') dt' \quad (3.2.23)$$

$$\langle R^n \rangle = 0 \quad (3.2.24)$$

és

$$\langle R^m R^n \rangle = 2kT\gamma m \Delta t \delta_{mn} \quad (3.2.25)$$

ahol δ_{mn} a Kroenecker-delta.

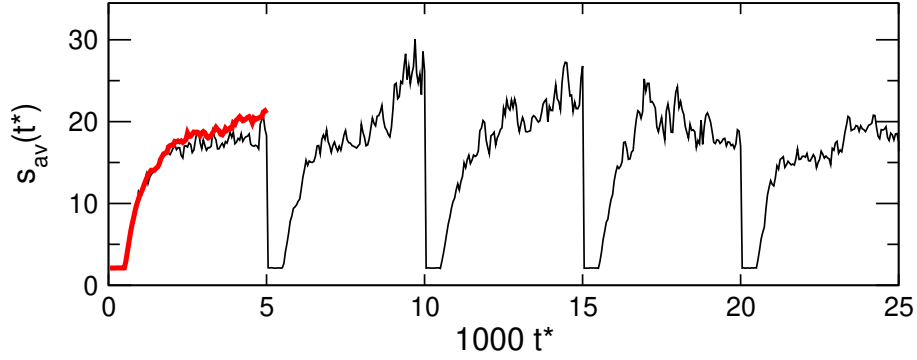
Redukált egységek

Egy ER rendszerben különböző, egymással versenyző folyamatok vannak jelen. Mivel a fej-farok pozícióban levő, \mathbf{n}_{ij} ($\theta = 0$) mentén rendeződő, egymással kontaktusban lévő ($r_{ij} = d$) dipólusoknak minimális az energiája, így a dipoláris kölcsönhatás rendező hatással bír. A hőmozgás rendezetlenné teszi a rendszert.

Ha redukált mennyiségeket használunk a szimuláció során, azokkal kifejezhetjük ezen folyamatok versengését. A redukált mennyiségekkel a fizikai változóinkat dimenziómentes formában fejezünk ki: az eredeti mennyiségeket osztjuk egy azonos dimenziójú, egység jellegű számmal, pl. $t^* = t/t_0$. Ezeket a mennyiségeket a dolgozatban csillagozva jelölöm. A redukált mennyiséggel azért is egyszerűbb dolgozni, mert a segítségükkel 1 közeli számokat kaphatunk eredményül. A dolgozatban a redukált egységek kifejezéséhez a részecske tömegét (m), átmérőjét (d), és kT -t használom. A vizsgált mennyiségeket és átszámításukat redukált egységekbe az 1. táblázat tartalmazza.

Vizsgált mennyiségek

Az itt felsorolt mennyiségek egy része elvileg bármelyik időpillanatban kiszámítható lenne (pl. belső energia), ezek a mechanikai változóktól (\mathbf{r}, \mathbf{v}) függő mennyiségek. A szimuláció során ezeket a



3.2.1. ábra. A periodikus szimuláció szemléltetése, $M_0 = 50000$ időlépés elektromos tér hiányában és $M_E = 450000$ időlépés elektromos tér mellett ($\Delta t^* = 0.01$), az átlagos lánchossz t^* -függésén keresztül. Feketével a különböző blokkátlagok eredményeit jelölöm ($M_b = 5000$ időlépés), míg pirossal a 20 periódusra vonatkoztatott átlagát a fekete görbének.

mennyiségeket az egyes blokkokon belül átlagolom, és ezen blokk-átlagok eredményét mutatom be. Egyes mennyiségek meghatározásához azonban átlagolásra van szükség. Ezek a rendszerben számított makroszkopikus válaszfüggvények, mint a diffúziós állandó (D), a dielektromos állandó (ϵ), és az ebből származtatható dielektromos korrekció ($\Delta\epsilon$).

Egy szimuláció a következőképpen néz ki: először meghatározom, hány blokkból áll a teljes szimuláció ($M = 2000$), és hogy egy blokk hány időlépésből áll (M_b). Egy blokk nem lehet túl rövid, hiszen a fizikai mennyiségek blokkátlagos rossz statisztikájú lenne. Túl hosszú sem lehet, ekkor az időbeli felbontásból veszítenénk, kevesebb lenne a dinamikáról nyert információ. $M_b = 5000$ időlépés, az időlépés nagysága $\Delta t^* = 0.01$.

A jobb statisztika (zaj csökkentése) érdekében, a teljes szimulációt periódusokra osztom fel, és a periódusok eredményét átlagolom össze. Egy ilyen periodikus szimuláció eredményét mutatom be a 3.2.1. ábrán. E munkában a periódusok száma 20. Egy perióduson belül $M_0 = 50000$ időlépésben (10 blokk) elektromos tér jelenléte nélkül mozognak a részecskék, míg $M_E = 450000$ időlépésben (90 blokk) elektromos tér jelenléte mellett. A szimuláció összesen 10 millió időlépést tartalmazott. Ha ezektől a szimulációs paramétereiktől eltérek, azt jelzem.

A vizsgált mennyiségek a következők:

- Egyrészecske dipoláris energia: a dipoláris kölcsönhatásokból eredő összenergia, részecskénként:

$$(u^{\text{dip}})^* = \frac{(U^{\text{dip}})^*}{N} \quad (3.2.26)$$

- Diffúziós együttható: az átlagos szabad úthosszból („*mean square displacement*”) számolható mennyiség, a részecskék mozgékonyaságáról ad számot.

$$D^* = \frac{1}{6Nt^*} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \quad (3.2.27)$$

- Lánchosszeloszlás (n_s): az adott rendszerben a domináló lánchosszokról kapunk információt,

átlagosan miből, mennyi található meg. Kialakultak-e a szimulációs cellát átérő láncok, esetleg oszlopos struktúrák?

Az, hogy mit tekintünk láncnak, definíció kérdése: lehet geometriai és energetikai is kritériumot definiálni. A doktori munkámban geometriai kritériumot használok, két részecskét akkor tekintünk egy láncbeli szomszédnak, ha a két részecske középpontja között a távolság kisebb, mint $1.2d$. Megvizsgáltam más geometriai kritériumot is (1.1d, 1.3d), illetve egy energetikai kritériumot is. Ezek kvalitatíve ugyanazt az eredményt adják, mint a geometriai kritérium. [140] Az alkalmazott láncdefiníció olyan részecskéket is egy láncba tartozónak vesz, ahol az adott részecske oldalról csatlakozik a lánchoz. Ha két lánc összekapcsolódik, a szimuláció ezeket is egy láncként fogja érzékelni. A lánc definíciója itt tehát nem szigorúan egy részecskékből álló oszlopot jelent, hanem beleérttem a láncokból álló klasztereket is.

- Átlagos láncossz: tetszőleges, s hosszúságú láncokból/klasztterekből (melyek számossága n_s) álló konfigurációban az átlagos láncosszat a következő módon számolhatjuk:

$$s_{\text{av}} = \frac{\sum_s s n_s}{\sum_s n_s} \quad (3.2.28)$$

- Párkorrelációs függvény ($g(r)$): a párkorrelációs függvény segítségével az adott rendszer strukturáltságáról kapunk információt. Látni fogjuk a diszkusszió során, hogy a $g(r)$ -függvényből a láncosodás mértékére is következtethetünk.
- Dielektromos állandó (ϵ): részecske-részecske polarizáció jelenléte esetén a tér bekapcsolására egy dielektromos választ ad. Ily módon a relatív permittivitása az ER fluidumnak kiszámítható az általánosított Clausius-Mosotti egyenlet segítségével:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{\langle P \rangle}{E^{\text{appl}}} \quad (3.2.29)$$

ahol P a dipólusokból eredő polarizáció-sűrűség:

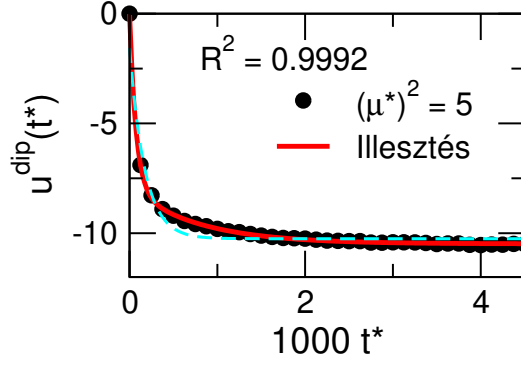
$$V \langle P \rangle = N \mu^{\text{appl}} + N \langle \mu^{\text{part}} \rangle \quad (3.2.30)$$

ahol V a térfogat. Ha eltekintünk a részecskék közötti polarizációtól ($V \langle P \rangle = N \mu^{\text{appl}}$), akkor megkapjuk a CM-egyenletet:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \alpha \rho \quad (3.2.31)$$

Ha a 3.2.30. egyenletben figyelembe vesszük a részecske-részecske polarizációt, a korrigált CM-egyenletet kapjuk meg:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \alpha \rho \left(1 + \frac{\langle \mu^{\text{part}} \rangle}{\mu^{\text{appl}}} \right) = \frac{1}{3\epsilon_0} \alpha \rho (1 + S) \quad (3.2.32)$$



3.2.2. ábra. Kettős exponenciális függvény (vörös, folytonos vonal) illesztése egy tetszőleges állapotpont $u^{(\text{dip})^*}(t^*)$ függvényére (**fekete szimbólumok**). Világoskék szaggatott vonallal egy exponenciális függvény illesztését jelölöm. Látható, hogy a kettős exponenciális illesztés alkalmasabb az időfüggő folyamatok leírására.

ahol $\rho = N/V$ a sűrűség, S egy korrekciós faktor:

$$S = \frac{\langle \mu^{\text{part}} \rangle}{\mu^{\text{appl}}} \quad (3.2.33)$$

ami megadja a részecskék által indukált dipólusmomentum tér által indukált dipólusmomentummal normált értékét. A szimuláció számunkra $\langle \mu^{\text{part}} \rangle$ értékét szolgáltatja. A CM-egyenlet korrekciójára azért is van szükség, mert nem veszi figyelembe az elmélet, hogy a részecskék egymást is tudják polarizálni. [141]

A dielektromos korrekciót az előbbi levezetésből számolt relatív permittivitás (3.2.32. egyenlet) és a CM-egyenlet-ből számított relatív permittivitás (ϵ_{CM}) különbségeként értelmezzük:

$$\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{\text{CM}} \quad (3.2.34)$$

- Időállandók: a különböző mennyiségek időfüggésére (pl. $(u^{\text{dip}})^*(t^*)$, $D(t^*)$, $\Delta\epsilon(t^*)$) a következő görbealak illeszthető:

$$f(t^*) = A(1 - e^{-t^*/\tau_1^*}) + B(1 - e^{-t^*/\tau_2^*}) \quad (3.2.35)$$

ahol A és B konstansok, τ_1^* és τ_2^* időállandók. Horváth és Szalai kísérleti munkájában szintén ilyen alakú, kettős exponenciális függvényt illesztett a dielektromos korrekcióra. [132] Az egyik időállandó ER fluidumokban a párképződés karakterisztikus idejének feleltették meg, míg a másikat a hosszú láncok/oszlopos struktúrák kialakulásának karakterisztikus idejének. A 3.2.2. ábra egy ilyen illesztést mutat be.

A szimuláció bemeneti paramétereinek megadása után a részecskeszámból és a megadott redukált sűrűségből kiszámoljuk a szimulációs doboz térfogatát és a kocka alakú szimulációs doboz élhosszait ($L^* = \sqrt[3]{V^*}$):

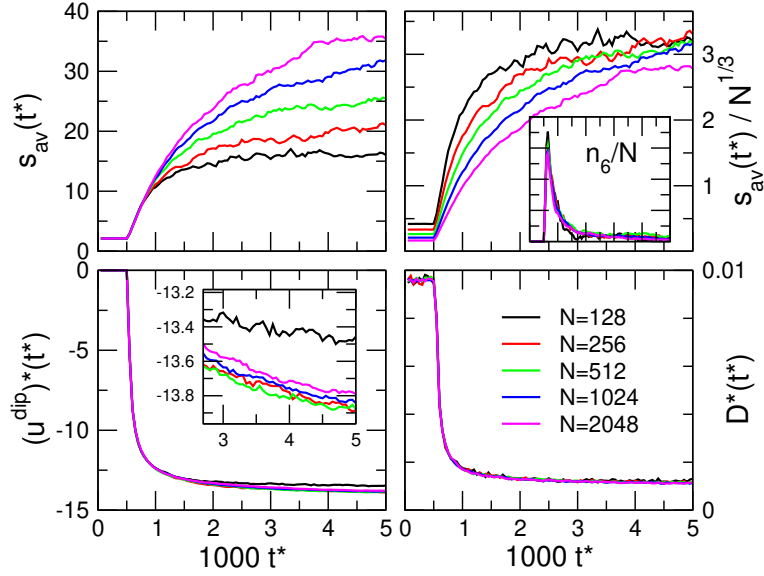
$$V^* = \frac{N}{\rho^*}. \quad (3.2.36)$$

Például $\rho^* = 0.05$, $N = 256$ részecskére $L^* = 17.235$.

Ezután véletlenszerűen pozíciót és sebességet sorsolunk a részecskéknek, utóbbit olyan módon, hogy a Maxwell-Boltzmann eloszlás teljesüljön. A szimuláció során periodikus határfeltételt alkalmazok.

Minden szimulációt (BD-periodusok) megelőz egy 5000 lépésből álló, elektromos tértől mentes Monte Carlo szimuláció a WCA fluidumra, hogy ne kedvezőtlen konfigurációból induljon a tényleges szimuláció.

A felsorolásban említett mennyiségekről, és szimulációs pillanatképekből videót is készítettünk, mely az alábbi linken elérhető: <https://www.youtube.com/watch?v=OwXsuz6p0W4>.



3.3.1. ábra. A részecskeszámától/dobozmérettől való függés vizsgálata. Átlagos lánc hossz (bal felső panel), átlagos lánc hossz a részecskeszám köbgyökével normálva (jobb felső panel), egyrészecske dipoláris energia (bal alsó panel) és a diffúziós állandó (jobb alsó panel) t^* -függése, különböző részecskeszámú rendszerekre. A jobb felső panel belsejében a 6 részecske hosszú láncok (n_6) időfejlődését ábrázolom, normálva a részecskeszámmal. Szimulációs paraméterek: $(\mu^*)^2 = 6$, $\gamma^* = 100$, és $\rho^* = 0.05$.

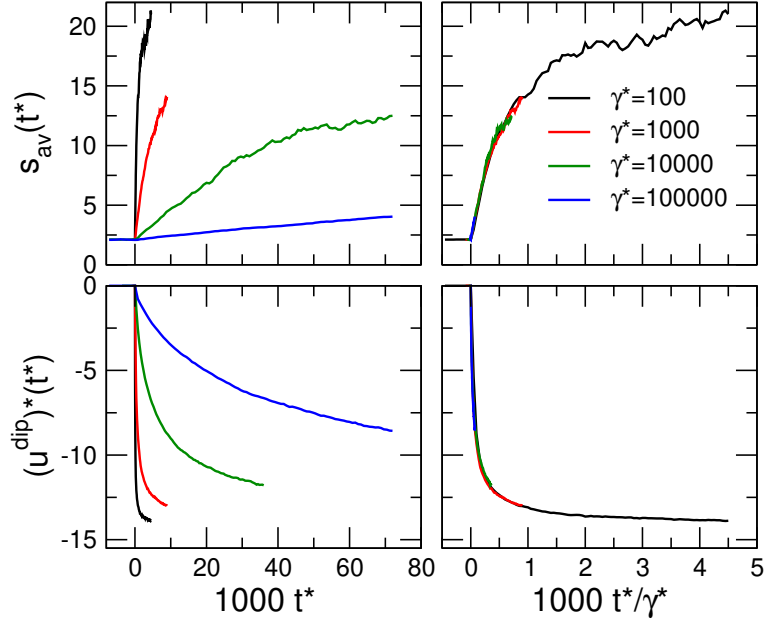
3.3. Részecskeszám hatása

A 3.3., 3.4., 3.5. és 3.6. fejezetekben leírt vizsgálatokban a részecske-részecske polarizációt nem vettük figyelembe, a láncképződés dinamikáját csak μ^{app1} határozza meg. A 3.7. fejezettől kezdve a részecske-részecske polarizáció is jelen van.

A doktori munkában bemutatott szimulációk java része $N = 256$ részecskével készültek, így elsőként bebizonyítanám, miért elegendő ez a részecskeszám, és vonhatunk-e le ilyen szimulációk eredményeiből következtetéseket nagyobb részecskeszámú, valós(abb) rendszerekre. A 3.3.1. ábra ezt mutatja meg az egyrészecske dipoláris energia ($(u^{\text{dip}})^*$), a diffúziós állandó (D^*) és az átlagos lánc hossz (s_{av}) időfüggésére. $(u^{\text{dip}})^*$ és D^* időfejlődése lényegileg nem függ a részecskeszámától, ha az $N \geq 256$ (alsó sor). Ha ráközelítünk jobban az egyrészecske dipoláris energiára (bal alsó panel belseje), láthatjuk, hogy $N = 128$ eltér a többi részecskeszámától, de a görbe viselkedése kvalitatíve ugyanaz.

Ezzel ellentétben, az átlagos lánc hossz időfejlődése függ a részecskeszámától (bal felső panel). Az egyensúlyi határértéket megközelítő s_{av} értéke függ a szimulációs doboztól: nagyobb dobozban hosszabb láncok tudnak kialakulni. Ha vizsgálni szeretnénk a különböző lánc hosszak időbeli eloszlásait, figyelembe kell vennünk a rendszer méretét is. Viszont, azt tudjuk, hogy a leghosszabb, dobozt átérő lánc hossza arányos a doboz oldalhosszával, $L^* \sim N^{1/3}$, míg a rövidebb láncok száma arányos N -nel, így azt várjuk, hogy a kevesebb részecskés szimulációk adataiból tetszőlegesen nagy rendszerre tudunk extrapolálni.

Ha elosztjuk az átlagos lánc hosszakat $N^{1/3}$ -mal, eredményül azt kapjuk, hogy az egyensúlyi lánc hossz közel azonos, skálázódik $N^{1/3}$ -mal. Ugyancsak skálázódik a rövidebb láncok számosságá-



3.4.1. ábra. Átlagos lánc hosszak (felső sor) és az egyrészesecske dipoláris energiák (alsó sor), mint t^* (bal oszlop) és t^*/γ^* (jobb oszlop) függvénye, többféle γ^* értékre. Szimulációs paraméterek: $N = 256$, $(\mu^*)^2 = 6$, és $\rho^* = 0.05$. Egy blokk hossza $N_b = 5000$ $\gamma^* = 100$ -ra, $N_b = 10000$ $\gamma^* = 1000$ -re és $N_b = 80000$ $\gamma^* = 10000$ -re és $\gamma^* = 100000$ -re. A szimulációs doboz mérete: $L^* = 17.235$

N -nel. Annak ellenére, hogy N függvényében eltérő a rövidebb és hosszabb láncok képződésének dinamikája, lehetséges következtetéseket levonni nagyobb rendszerekre, a kisméretű szimulációkból.

3.4. A súrlódási együttható hatása

A redukált súrlódási együttható (γ^*) azt szabja meg, milyen mértékben tudnak a részecskék diffundálni.

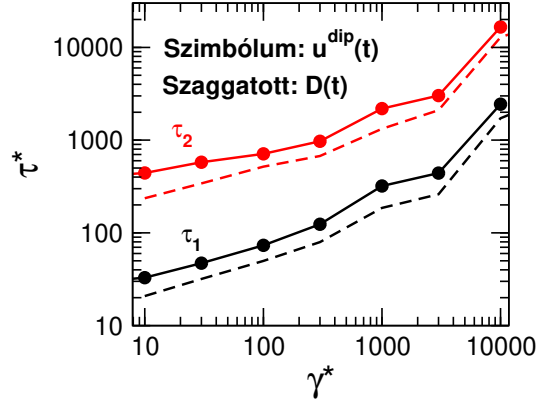
$$\gamma^* = \frac{T^*}{D^*(E^* = 0)} \quad (3.4.1)$$

Nagyobb γ^* mellett a láncfejlődés jóval lassabb lesz (3.4.1. ábra), és rögzített T^* mellett D^* értéke is egyre kisebb. Ha a redukált időt γ^* értékével skálázzuk - ezt a 3.4.1. ábra jobb oszlopa mutatja - az átlagos lánc hosszak és az egyrészesecske dipoláris energiák értéke egybeesik. Ez a diffúziós állandóra nem igaz, az eltérő blokkhosszak miatt sem. Eredményünkből arra következtethetünk, hogy ismét csak extrapolálhatunk, kis γ^* értékkel rendelkező szimulációkból nagyobb γ^* -ra.

Ezt az állítást erősíti a 3.4.2. ábra, ahol a különböző időállandók γ^* -függése szerepel. τ_1^* és τ_2^* monoton és folytonos függvénye γ^* -nak. Megállapítható az is, hogy τ_2^* és τ_1^* értéke között egy nagyságrendnyi különbség van ($\tau_2 \approx 10\tau_1$).

3.5. Elektromos térerősség hatása

A láncok képződésére a legnagyobb hatással az elektromos tér erőssége van (E^{appl}), ami azért is fontos, hiszen ez egy kísérletileg kontrollálható paraméter. Az E^{appl} -függés μ -függést is jelent, ha nincs jelen a részecske-részecske polarizáció - a dolgozatban ezek után μ^* -függésről beszélünk. μ^* (és

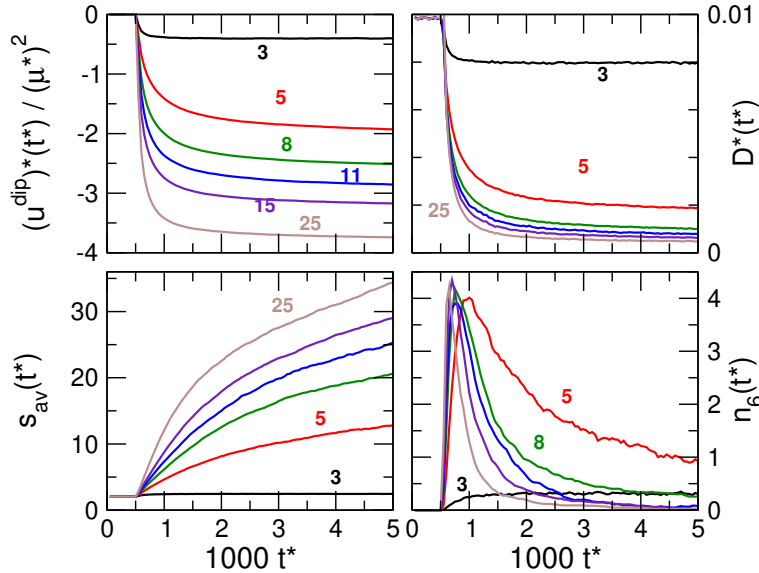


3.4.2. ábra. A kettős exponenciális illesztésből kapott időállandók, ha az illesztést az egyrészesecske dipoláris energia időfüggésére végezzük el (szimbólumok) és a diffúziós állandó időfüggésére (szaggatott vonalak). A szimulációs paraméterek egyeznek a 3.4.1. ábrán leírtakkal.

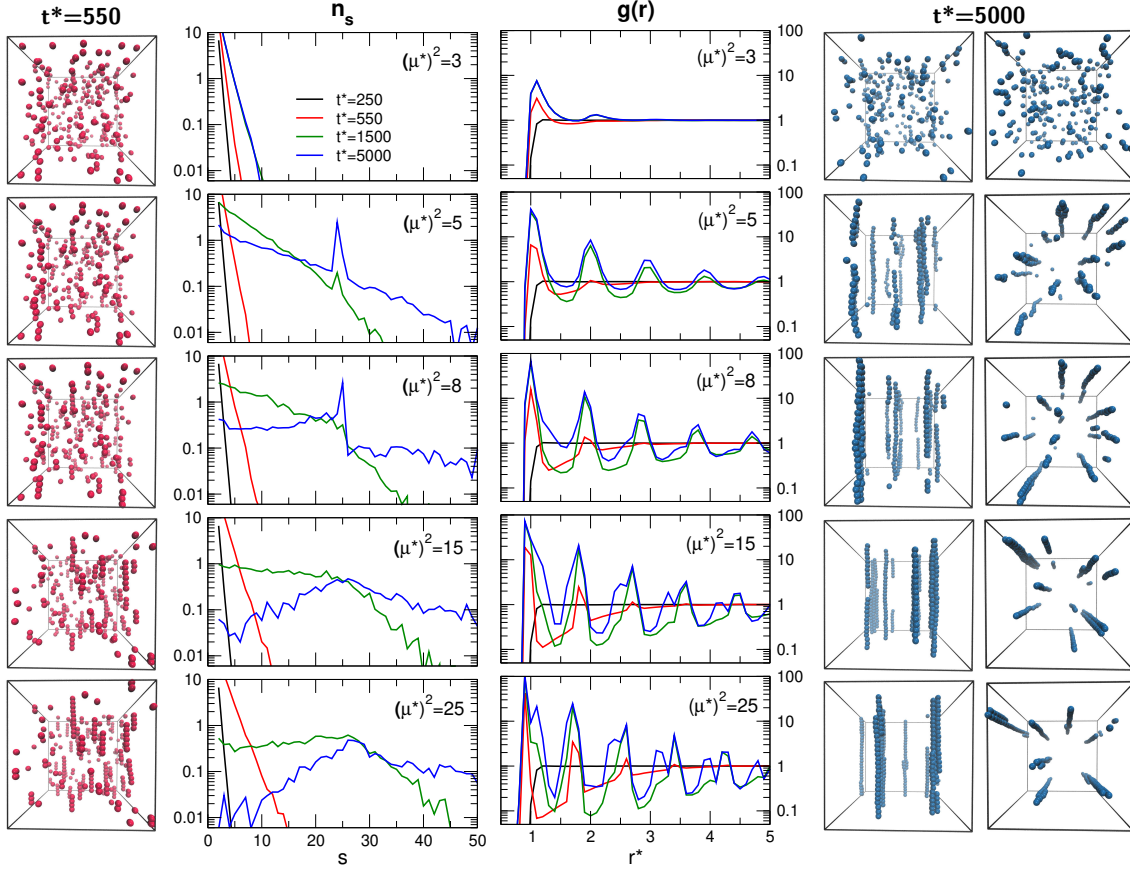
$(\mu^*)^2$) kifejezi az elektromos tér rendező erejét a hőmozgás entrópiánövelő hatásával szemben.

A szimulációkat $(\mu^*)^2 = 3, 5, 8, 11, 15$ és 25 -ös értékekre végeztem el. A 3.5.1. ábra mutatja meg ezen értékek mellett az egyrészesecske dipoláris energiát, a diffúziós állandót, az átlagos lánchosszt, és a hat részecskéből álló láncok darabszámának időfüggését. Az energia egyre negatívabb értékeket vesz fel, ahogy $(\mu^*)^2$ nő - ez logikus, hiszen a dipoláris kölcsönhatás arányos μ^2 -tel. Az energia viszont nem μ^2 -tel arányos, ez látható a 3.5.1. ábrán is, a $(\mu^*)^2$ -tel normált dipoláris energia görbék nem esnek egybe, az $(u^{\text{dip}})^*(t^*)$ függvény $(\mu^*)^2$ növekedésével egyre kisebb értékekre áll be.

A dipoláris energia ily módon történő, $(\mu^*)^2$ -tel nem arányosan csökkenő értéke a részecskék közötti fokozott aggregációnak köszönhető, az erősödő kölcsönhatás miatt. A dipoláris kölcsönhatás



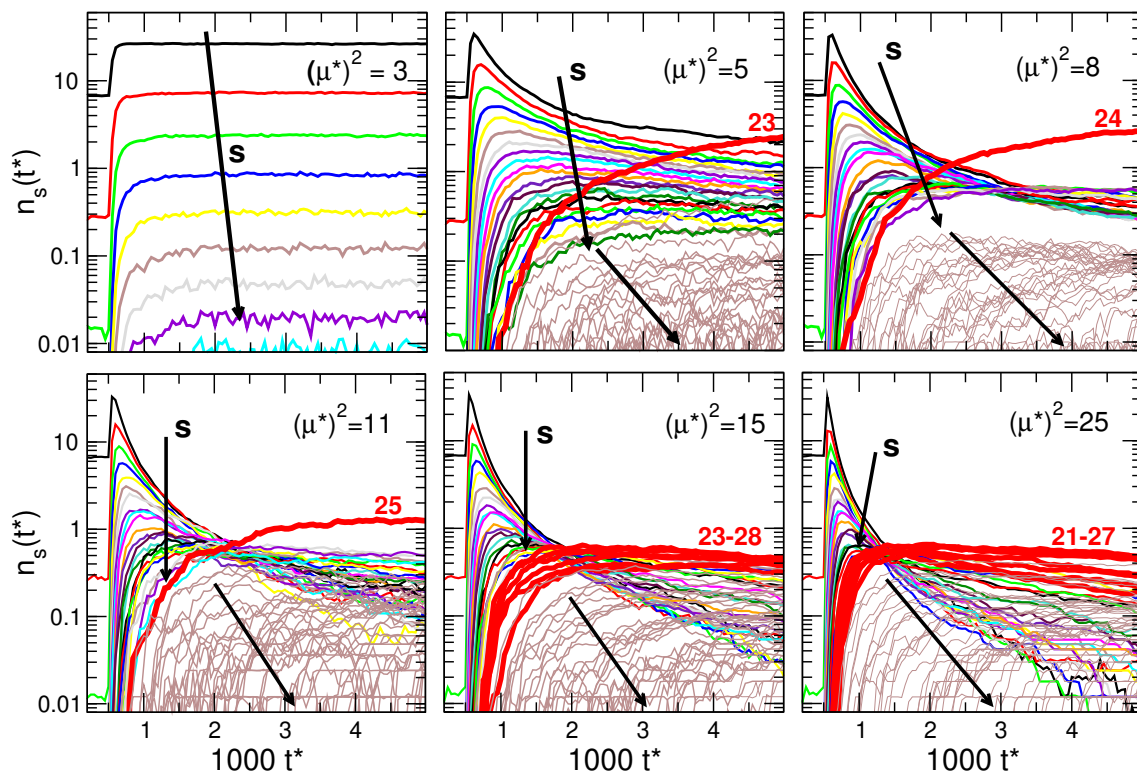
3.5.1. ábra. Egyrészesecske dipoláris energia normálva $(\mu^*)^2$ -gal (bal felső panel), diffúziós együttható (jobb felső panel), átlagos lánchossz (bal alsó panel) és hatrészesecskes lánchosszak (jobb alsó panel) t^* -függése, különböző $(\mu^*)^2$ értékekre (3, 5, 8, 11, 15, 25). A szimulációs paraméterek: $N = 256$, $\gamma^* = 100$, $\rho^* = 0.02$. 200 periódusnyi $M_0 + M_E$ eredmény átlagát mutatom be. A szimulációs doboz mérete: $L^* = 23.392$



3.5.2. ábra. Lánc hossz eloszlások (második oszlop) és radiális eloszlásfüggvények (harmadik oszlop) különböző $(\mu^*)^2$ értékek mellett (fentről-lefelé rendre: 3, 5, 8, 15, 25). A fekete vonalak egy olyan blokkátlatgot mutatnak, ahol az elektromos tér nulla ($t^* = 250$). A vörös vonalaknál már van elektromos tér, de a lánc képződés még az elején jár ($t^* = 550$), a zöld vonalaknál lánc képződés közben ($t^* = 1500$), míg a kék vonalaknál a periódus végét mutatom, ahol a láncosodás/lánc aggregáció folyamata már lezajlott ($t^* = 5000$). Ezenfelül szimulációs pillanatképeket mutatok, $t^* = 550$ -re (első oszlop, a szimulációs dobozra oldalról nézünk rá), és $t^* = 5000$ -re (negyedik és ötödik oszlop, a szimulációs dobozra oldalról és felülről nézünk rá). A szimulációs paraméterek egyeznek a 3.5.1. ábrán leírtakkal.

akár olyan erős is lehet, hogy a részecskék közötti vonzás a fej-farok pozícióban túlkompenzálja a WCA potenciál tasztítását. Ennek következtében a részecskék közelebb kerülhetnek egymáshoz, mint $r = d$. Ez a radiális eloszlásfüggvényeken is megmutatkozik, azok első csúcsai kisebb r^* -értéken jelennek meg, ahogy $(\mu^*)^2$ növekszik (3.5.2. ábra). A rendező hatás fokozódó jelenlétét mutatja még az átlagos lánc hossz növekedése (3.5.1. ábra bal alsó panele), a diffúziós állandó csökkenése ((3.5.1. ábra jobb felső panele), a radiális eloszlásfüggvény növekedő csúcsai (3.5.2. ábra) és a 3.5.2. ábrán a szimulációs pillanatképek. A nagyobb aggregátumok kialakulása, és a rövid láncok eltűnését szemlélteti az $n_6(t^*)$ -függvény, ami elegendően nagy elektromos tér mellett ($(\mu^*)^2 = 8$ felett) nullához tart, és mint köztitermék, egyre kevesebb ideig van jelen (3.5.1. ábra jobb alsó panelje).

Amennyiben az elektromos tér rendező ereje elegendően nagy, a kialakult láncok oszlopos struktúrákká ragadnak össze. Ezek az oszlopok a rendkívül erős dipoláris kölcsönhatás következményei, a rendszer e módon közel kerül a megszilárduláshoz. Ezt mutatja a 3.5.1. ábrán a diffúziós állandó



3.5.3. ábra. A különböző láncoszak számának ($s \geq 2$) blokkátlagai t^* függvényében. A különböző panelek eltérő dipólusmomentumú rendszerekhez tartoznak, $(\mu^*)^2 = 3, 5, 8, 11, 15$ és 25 . A nyilak irányában növekednek az individuális láncoszak. A vastag vörös vonalak a szimulációs dobozt átérő láncokhoz tartoznak. 256 részecske és $\rho^* = 0.02$ esetén a dobozt átérő láncot körülbelül 23 részecske alkotja (összehasonlításképp, a szimulációs cella dobozhossza $L^* = 23.392$). A különböző színű vonalak a dobozt átérő láncnál rövidebb láncok időfejlődését mutatja be, míg a barna vonalak a hosszabb láncokét. A szimulációs paraméterek egyeznek a 3.5.1. ábrán leírtakkal.

értéke is. Mégsem beszélhetünk fázisátalakulásról, inkább csak egy kétdimenziós, láncok alkotta fluidum alakul ki, hiszen a diffúziós állandó értéke nem nullához tart. Ezek a láncok/oszlopok sokkal kevésbé mobilisak, mint az egyes ER-részecskék.

A különböző hosszúságú láncok viselkedését a 3.5.3. ábra mutatja, az $n_s(t^*)$ vs. t^* függvényeken keresztül. Az egyes panelek eltérő $(\mu^*)^2$ -ra vonatkoznak. A dobozhossznál kisebb láncokat változó színű, vastagabb vonallal jelölöm. Amennyiben a dobozt átéri a lánc, az $n_{s_0}(t^*)$ függvényt vastag vörös vonallal jelölöm. Nagyobb dipólusmomentumoknál (15 és 25), több vastag vörös vonalat is találhatunk, ezek a dobozt átérő láncok kisebb láncokkal való aggregációját mutatja t^* függvényében. Amennyiben $s > s_0$, az ilyen $n_s(t^*)$ görbéket vékony barna vonallal jelölöm. Ezek rendkívül zajosak, a jelentőségük elhanyagolható néhány kivételtől eltekintve ($s = 2s_0, 3s_0$ stb.). $(\mu^*)^2 = 3$ esetén nem figyelhető meg láncok képződése. Rövidebb láncok kialakulnak, azonban hosszabb láncok kialakulásának a valószínűsége egyre kisebb, az $n_s(t^*)$ görbék s növekedésével egyre kisebb értékhez tartanak. Ez megfigyelhető a 3.5.2. ábrán is, a láncoszak eloszlás-függvényeknél (második oszlop, n_s vs. s) és a radiális eloszlás-függvényeknél. Ezek a görbék négy különböző időpillanattól (blokkból) származnak:

- $t^* = 250$, elektromos tér nélkül ($E^{\text{app1}} = 0$), WCA-fluidum, fekete vonalak)

- $t^* = 550$, az elektromos tér bekapcsolása utáni időszakasz, a láncképződés éppen csak elkezdődött (piros vonalak)
- $t^* = 1500$, a legtöbb lánc eddigre már kialakul az elektromos tér jelenléte mellett (zöld vonalak)
- $t^* = 5000$, a periódus vége, a láncok kialakultak, vagy nagyobb μ^* esetén aggregálódtak (kék vonalak).

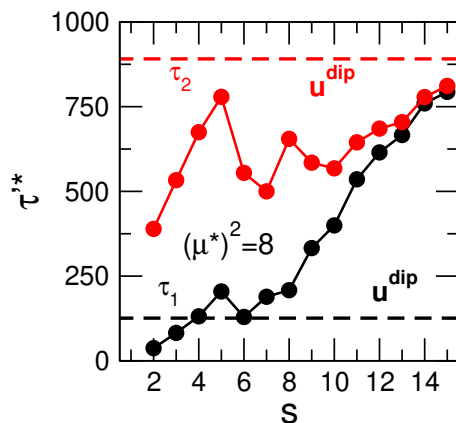
$(\mu^*)^2 = 3$ -ra az n_s függvények csökkenő tendenciát mutatnak (3.5.3. ábra), de az idő előrehaladtával valamennyi láncosodás megfigyelhető, a lánchosszeloszlás magasabb s értékek felé tolódik el (3.5.2. ábra). A $g(r)$ függvényeken minimális rendezettséget láthatunk, a WCA-fluidumhoz viszonyítva (fekete vonal) két csúcs megjelenése utal gyenge strukturáltságra. Gyakorlatilag híg fluidumként viselkedik a rendszer.

$(\mu^*)^2 = 5$ esetében megjelennek a dobozt átérő láncok (vastag vörös vonal). Ez a görbe kiugrik a többi közül, viselkedése más tendenciára utal, nagyobb valószínűséggel képződik ez a lánc. Ez a kiugrás lehetne akár szimulációs műtermék is, a periodikus határfeltétel miatt. Kiugró láncot viszont más rendszereknél is tapasztalhatunk (pl. $N = 2048$ -ra), ez arra utal, hogy valódi effektusról van szó, ami jelen van még a nagyobb rendszerméretek esetén is. Egy valódi, makroszkopikus cellában is azok a legstabilabb láncok, amik összekötik a két elektródot.

Ebben a szimulációban a rövid láncok, mint köztitermékek vannak jelen (színes vonalak). Individuális részecskékből vagy más rövidebb láncokból állnak össze, majd a számuk csökken, ahogy a periódus végéhez közeledünk. Ez az „egyensúlyi” érték egyre kisebbé válik s növekedésével. Kis láncokra n_s csökken, de itt már nagyobb s értékek is lehetségesek (3.5.2. ábra). Mint az $n_s(t^*)$ függvénynél, itt is kiemelkedik az $s_0 = 23$ eset, csúcspot képez a függvényben - ez még inkább erősíti, mennyire fontosak a dobozt átérő láncok. A $g(r)$ függvényekből is erősebb strukturáltságot olvashatunk ki - a részecskék aggregációja dominál, még annak ellenére is, hogy $\rho^* = 0.02$.

Tovább növelve a dipólusmomentumot $(\mu^*)^2 = 8$ -ra, nagyjából ugyanazokat tapasztalhatjuk, mint az előző esetben, annyi eltéréssel, hogy most $s_0 = 24$. Ezen dobozt átérő lánc (vastag vörös vonal), és az ennél hosszabb láncok eloszlása (barna vonalak) között egy rést találhatunk. Élesen szétválnak a rövidebb és a hosszabb láncok. Hogy ezt mi okozza egészen pontosan, még nem tudjuk.

Még tovább növelve a dipólusmomentumot ez a függvények közti rés megszűnik. $(\mu^*)^2 = 11$ -re ugyanúgy megjelenik a dobozt átérő lánc. $(\mu^*)^2 = 15$ -re és 25-re viszont több kiugró lánchosszat is találhatunk. Ez, valamint az a tény, hogy s_0 értéke növekszik a dipólusmomentum növelésével azzal magyarázható, hogy az erős dipoláris kölcsönhatások miatt az ER-fluidum részecskéi egyre közelebb kerülnek egymáshoz. Ez látható a 3.5.2. ábrán is a $g(r)$ -függvények analízisén keresztül: a függvény első csúcsa nem $r^* = 1$ -nél található meg, hanem kisebb részecske-távolságnál. A csúcs egyre balra tolódik el a dipólusmomentum növelésével. Olyan erős a dipólusok közötti kölcsönhatás, hogy kompenzálni tudják a WCA-fluidum taszító potenciálját, megengedve ezzel a szimuláción belüli többféle s_0 -at. Ez kisebb effektív átmérőhöz vezet, szemben d értékével, amit a WCA potenciálban használtunk, és amivel redukáltuk az egyes mennyiségeket.



3.5.4. ábra. Az individuális $n_s(t^*)$ görbékre illesztett kettős exponenciális görbékből származó időállandók, $(\mu^*)^2 = 8$, $\gamma^* = 100$, $\rho^* = 0.02$ állapotpontra. Szaggatott vonallal, ugyanezen állapotpont $(u^{\text{dip}})^*(t^*)$ függvényére illesztett kettős exponenciálisok időállandóinak értékét jelölöm.

Ritkább eseményként az is közrejátsszik s_0 növekedésében, hogy az erős kölcsönhatások következtében kisebb láncok oldalról hozzátapadnak a dobozt átérő láncokhoz.

A szimulációkat viszonylag kis sűrűségeen ($\rho^* = 0.02$) végeztem el, hogy könnyebb legyen vizsgálni a különböző láncosszak időfejlődését. Lehetne magasabb dipólusmomentumú, sűrűbb rendszereket is vizsgálni, de ezek több problémához vezetnek:

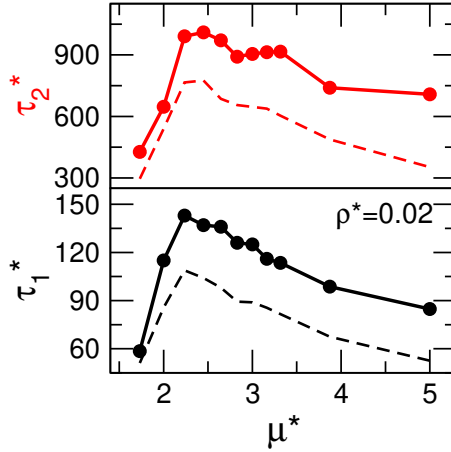
- A sűrűség/dipólusmomentum növelésével előfordulnak olyan események, amikor a már láncosodott részecskét a BD-integrátor a láncsal párhuzamos, z -irányba löki meg a véletlen erőn keresztül. Ez részecskék átlapolódásához vezet, a WCA energia több nagyságrendet ugrik, amitől az egész szimuláció „felrobban”. Az ilyen eseményeket el lehet kerülni kisebb dt^* , vagy nagyobb γ^* alkalmazásával, de ezek jelentősen megnövelnék egy ilyen szimuláció számítási idejét.
- A munkában bemutatott láncképződések folyamata viszonylag gyors. Ez $\gamma^* = 100$ -nak köszönhető, gyakorlatilag nem fékezi a részecskéket az oldószer. Jobb felbontású dinamikát kaphatnánk γ^* növelésével, de ez megintcsak megnövelné a számítási időt.

Az itt felvetett problémákat/ötleteket a doktori munkán túl oldom meg.

Végezetül, de nem utolsó sorban megvizsgáltam a szimuláció eredményeül kapott különböző időállandókat. A 3.5.4. ábrán az egyes $n_i(t^*)$ görbékre illesztettem kettős exponenciális görbéket, így jobban megvizsgálva, a köztitermékek mennyi ideig vannak jelen a rendszerben. Az ezekből származó időállandókat $\tau^{*'}$ -vel jelölöm. Az ábrán szaggatott vonallal mutatom az egyrészecske dipoláris energia illesztéséből származó τ értékeket.

Kisebb láncosszú részecske-együttesekre ($s = 2 - 5$) a $\tau_1^{*'}$ időállandó összemérhető $(u^{\text{dip}})^* \tau_1^*$ értékével, míg hosszabb láncokra ($s \geq 10$) $\tau_1^{*'}$ és $\tau_2^{*'}$ közel összemérhető τ_2^* -vel.

$\tau_1^{*'}$ adott s hosszúságú lánc képződésének időállandója, míg $\tau_2^{*'}$ ennek a láncnak a fogyásáról ad számot. $\tau_2^{*'}$ (s) görbe ugyan zajosabb, de s növekedésével mindkettő folyamat lassul (növekvő τ^* érték). A lánc fogyásának időállandója nagyobb (kisebb s esetén). τ_1^* a láncképződés folyamatának



3.5.5. ábra. τ_1^* (fekete, alsó panel) és τ_2^* (piros, felső panel) időállandók, melyek a kettős exponenciális illesztésből kaphatók meg, $(u^{\text{dip}})^*(t^*)$ -ből (szimbólumok) és $D^*(t^*)$ -ből (szaggatott vonalak), mint μ^* függvénye. A szimulációs paraméterek egyeznek a 3.5.1. ábrán leírtakkal.

elején, u^{dip} meredekebb szakaszán dominál, ahol a kis láncok alakulnak ki, így természetes, hogy kis láncokra $\tau_{1,i}^*$ hasonló értékeket mutat.

Nagyobb s értékre azt tapasztaljuk, hogy a két időállandó értéke közel azonos lesz. Ezeknél a lánc hosszaknál a képződés és a továbbalakulás valószínűsége közel egyenlő.

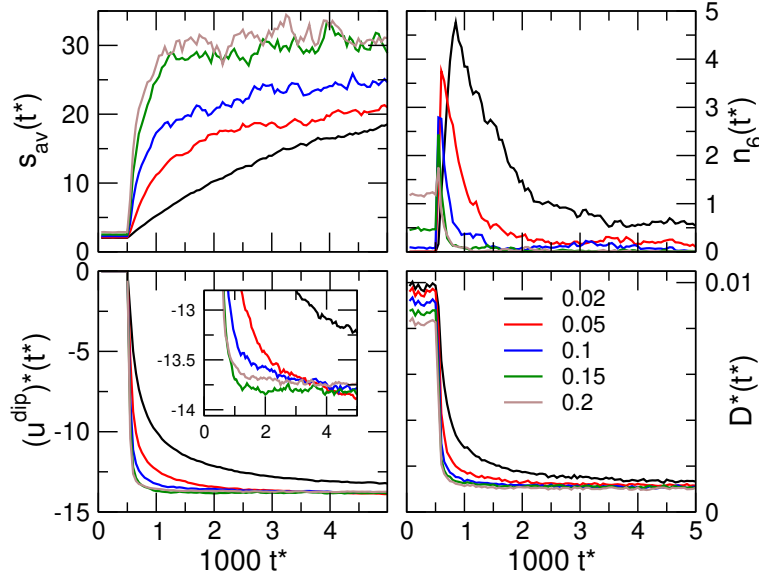
A $\tau^*(\mu^*)$ függvény is mutat érdekességeket, ugyanis maximumot mutat, mind τ_1^* , mind τ_2^* függvénye, attól függetlenül, hogy a τ értéke milyen függvényből származik (u^{dip} vagy D^*). Ezt mutatja a 3.5.5. ábra. Ahogy azt korábban is láttuk (3.5.2. és 3.5.3. ábrák), kisebb μ^* mellett nem érvényesül az elektromos térerősség hatása, csak rövidebb láncok alakulnak ki. Hosszabbra a hőmozgás domináló jelenléte miatt nincs lehetőség. Egy lánc gyorsan alakul ki, és gyorsan el is bomlik, az ezekhez tartozó τ^* értékek ezért kicsik. Ha növeljük az elektromos térerősséget, akkor egyre hosszabb láncok képződése lesz kedvező. Viszont, hosszabb láncok hosszabb idő alatt alakulnak ki, ezért növekszik τ^* értéke.

A maximumot láttuk már láttuk másként 3.5.2. és 3.5.3. ábrán. Megjelennek a dobozt átérő láncok - ezek alakulnak ki a leglassabban. Ha tovább növeljük az elektromos teret, azzal a hőmozgás hatása egyre gyengül, a lánc képződést egyedül az egyre erősebb dipoláris kölcsönhatás befolyásolja. Ha erősebb ez a kölcsönhatás, akkor a láncok képződése gyorsabb lesz, így a τ^* értéke elkezd csökkenni, a görbe maximum utáni szakasza monoton csökkenést mutat (τ_2^* -nál zajjal terhelve).

3.6. Sűrűség hatása

A redukált sűrűségből ($\rho^* = Nd^3/V$) és a pakolódási hányadosból ($\eta = \rho^* \pi/6$) következtethetünk arra, hogy a mekkora részt foglalnak el a részecskék el a teljes rendelkezésre álló térfogatból. Én a redukált sűrűséget használom a diszkusszió során. Nagyobb sűrűségen (nagyobb ρ^*) esetén a részecskék nagyobb valószínűséggel találhatók meg egymáshoz képesti kontakt pozícióban ($r = d$).

A 3.6.1. ábra különböző mennyiségek időfejlődését mutatja meg ρ^* néhány értékére. Az egyrészecske dipoláris energia ugyanahhoz az értékhez tart egyesülyben különböző sűrűségek mellett is

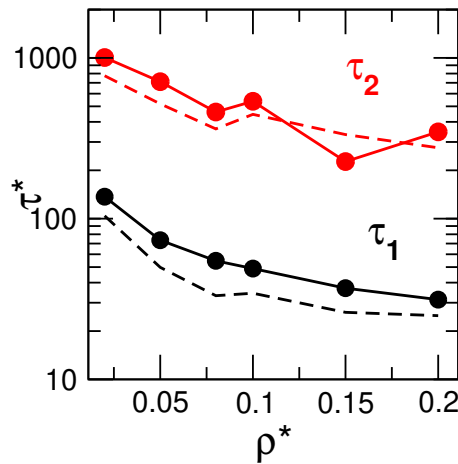


3.6.1. ábra. Átlagos lánc hossz (bal felső panel), hatrészesekes lánc hosszak (jobb felső panel), egyrészesecske dipoláris energia (bal alsó panel) és diffúziós állandó (jobb alsó panel) t^* -függése, különböző ρ^* értékekre (0.02, 0.05, 0.1, 0.15 és 0.2). A szimulációs paraméterek: $N = 256$, $\gamma^* = 100$, $(\mu^2)^* = 6$. 20 periódusnyi $M_0 + M_E$ eredmény átlagát mutatom be. A szimulációs doboz mérete ρ^* növekedésével csökken, $L^* = 10.858 - 23.392$

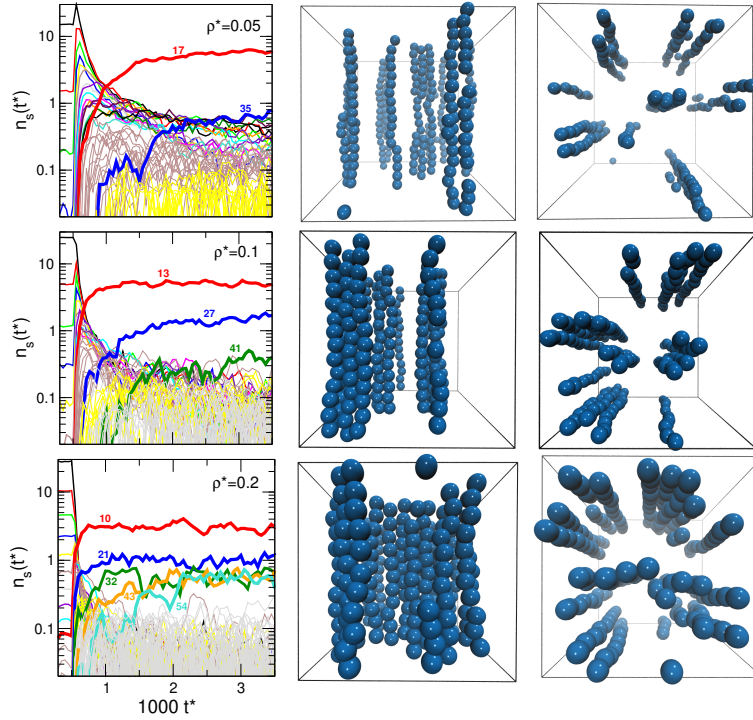
(bal alsó panel). Ez ellentétes az izotróp dipoláris folyadékok viselkedésével - a dipólusok ezekben szabadon foroghatnak -, ahol ez az energia erősen függ ρ^* értékétől. Ebből arra következtethetünk, hogy a dipólus-dipólus energia főként a láncon belüli kölcsönhatásokból ered.

A különbség a görbék között mindössze annyi, hogy a nagyobb sűrűsége az ER-rendszer gyorsabban áll be az egyensúlyi értékekre. Sűrűbb rendszer esetén a dinamika változik, hiszen a részecskék ezekben gyorsabban találják meg egymást.

Ezen megállapítások igazak a diffúziós együtthatóra is (jobb alsó panel). Kiegészítendő, a 3.6.2. ábra az exponenciális illesztésből származó τ_1^* és τ_2^* karakterisztikus időket mutatja, melyek csökken-



3.6.2. ábra. τ_1^* (fekete vonalak) és τ_2^* (piros vonalak) időállandók, melyek a kettős exponenciális illesztésből kaphatók meg, $(u^{\text{dip}})^*(t^*)$ -ből (szimbólumok) és $D^*(t^*)$ -ből (szaggatott vonalak), mint μ^* függvénye. A szimulációs paraméterek egyeznek a 3.6.1. ábrán leírtakkal.



3.6.3. ábra. Láncszelvények (első oszlop) és szimulációs pillanatképek $t^* = 5000$ -nél a doboz oldalnézetéből (második oszlop) és felülnézetéből (harmadik oszlop), három különböző sűrűségértékre: $\rho^* = 0.05, 0.1$ és 0.2 . A láncosodás/láncagregáció lényegesen befejeződött, az oszlopos struktúrák kialakultak. A szimulációs paraméterek egyeznek a 3.6.1. ábrán leírtakkal.

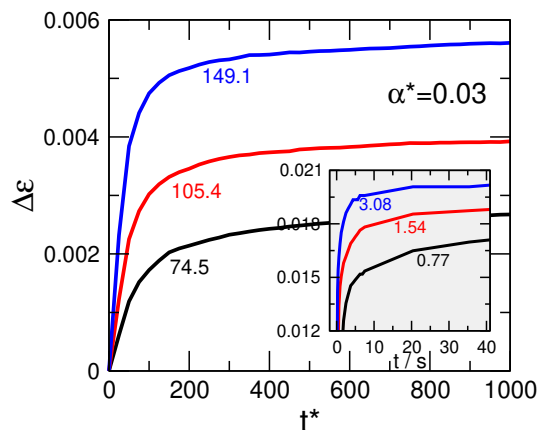
nek ρ^* növekedésével. Mint ahogy eddig, az egyrészesecske dipoláris energia időfüggéséből és a diffúziós állandó időfüggéséből származó időállandók hasonló értékűek. τ_2^* bizonytalansága viszont eléggé nagy. Azonban, az már tisztán látszik, hogy τ_2^* egy nagyságrenddel nagyobb értékű, mint τ_1^* (3.4.2, 3.5.5, 3.6.2. ábrák).

A 3.6.1. ábra két felső paneljén az átlagos láncszelvény ($s_{av}(t^*)$) és a hat részecskéből álló láncok időfejlődését láthatjuk ($n_6(t^*)$). Utóbbiak esetén azt látjuk, hogy a sűrűség növekedésével egyre kevesebb ideig vannak jelen ilyen láncok, a képződésük és a továbbalakulásuk egyaránt nagyobb sebességű folyamat - ez a 3.6.2. ábra időállandóira reflektál.

Az átlagos láncszelvény a növekvő sűrűséggel egyre nagyobbá válik, annak ellenére, hogy a dobozt átérő láncok hossza a sűrűséggel egyre csökken ($s_0 = 17, 13$ és 10 , $\rho^* = 0.05, 0.1$ és 0.2 sűrűségértékekre, ezek láthatók vastag vonallal a 3.6.3. ábra első oszlopában). Nagyobb sűrűségen már a láncok aggregációja is egyre markánsabb folyamat, nemcsak individuális láncok képződését tapasztalhatjuk.

Részleteiben ezt a 3.6.3. ábrán követhetjük, amelyen az $n_s(t^*)$ függvényeket mutatom (mint a 3.5.3. ábrán), felülről lefelé növekvő sűrűségekre. Az eltérő sorok rendre $\rho^* = 0.05, 0.1$ és 0.2 értékekre vonatkoznak.

$\rho^* = 0.02$ esetén csak egy, dobozt átérő láncot találtunk, $s_0 = 23$ -nál, ez ugrott ki a görbék közül. $\rho^* = 0.05$ -nél már kettő van: egy sima, dobozt átérő lánc ($s = 17$), és két, összetapadt lánc együtt ($s = 35$). Az ilyen kettős láncokat kék vastag vonallal jelölöm. Ha tovább növeljük a sűrűséget,



3.7.1. ábra. A dielektromos válaszfüggvény, $\Delta\epsilon$ időfüggése $\alpha^* = 0.03$ -ra. A görbék melletti számok a görbékhez tartozó E^* értékeket jelentik. Az ábrán belül Horváth és Szalai kísérletből származó dielektromos korrekció szerepelnek, különböző térerősségeknél (MV/m mértékegységben).

lánchármasok (vastag zöld vonal) és lánccégyesek (vastag narancssárga vonal) is megjelennek. A sűrűség növelésével ezeknek a lánccégyteseknek az időfejlődése lesz a domináló folyamat (egészen addig, míg el nem érünk egy olyan sűrűséget, ahol az egész doboz csak részecskékből áll, és lényegileg szilárd halmazállapotú részecskegyüttest tekinthetünk már csak lánccsohaságnak).

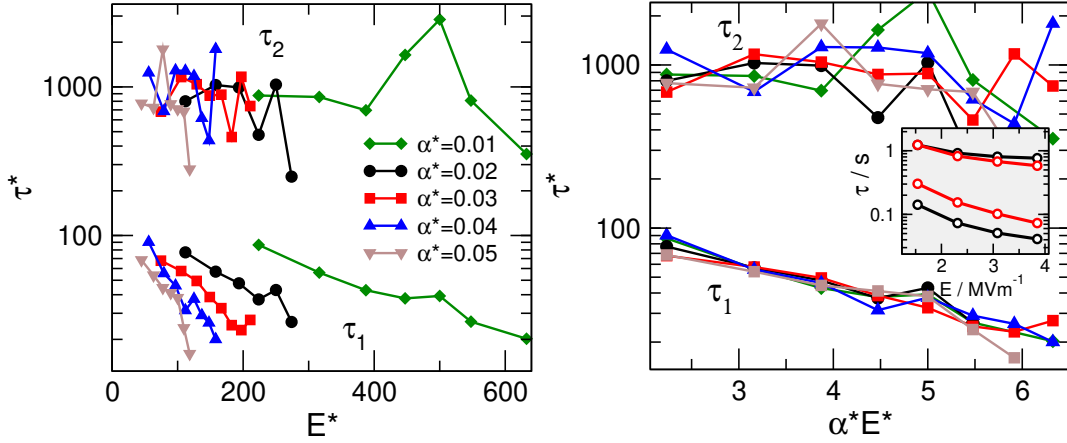
3.7. Részecske-részecske polarizáció hatása

Amennyiben megengedjük a részecske-részecske polarizációt az ER-részecskék szimulációja során, úgy a dolgozat előző négy alfejezetében leírt vizsgálatokat megismételhetném, különböző α^* értékek függvényében. Ezért inkább csak „metszeteket” mutatnék be a szimulációkból, pl. hogy a térerősség mennyire befolyásolja az egyrészecske-dipoláris energiát és dielektromos állandót, a részecske-részecske polarizálhatóság értékétől függően. Ebben az alfejezetben lánccsohasás dinamikájáról az előző fejezet mélységében nem lesz szó.

A részecske-részecske polarizáció megengedésével, főleg α^* növelésével, a részecskék átlapolódása még gyakrabban fordult elő, így ezek a szimulációk az eddigi $\Delta t^* = 0.01$ helyett $\Delta t^* = 0.005$ időlépéssel futottak. Egy periódus hosszúságát 100 blokk helyett 200-ra növeltem, így t^* egységben ugyanannyi ideig tart egy szimuláció, mint eddig. N, γ^* és ρ^* értéke rögzített, rendre $N = 256$, $\gamma^* = 100$ és $\rho^* = 0.05$ (ezzel együtt a szimulációs doboz mérete is, $L^* = 17.235$).

A munkám ezen részében alkalmam nyílt kísérleti eredményekkel összehasonlítani a szimulációkat. A Pannon Egyetem Fizika Intézetében, Horváth Barnabás és Szalai István ugyanis ER folyadékokkal is kísérleteznek, vizsgálják a dielektromos állandót különböző erősségű elektromos terekben, nyírják a fluidumot, és így nézik a dielektromos választ. Ugyanezt magnetoreológiai fluidumra is megteszik.

A kísérlet és az elmélet összehasonlítását elsőként a dielektromos korrekció ($\Delta\epsilon$) időfüggésén mutatom be. Ezt láthatjuk a 3.7.1. ábrán. A szimulációban a polarizáció értéke redukált egységben $\alpha^* = 0.03$. Ez csak egy reprezentatív érték, a többi α^* -nál hasonlóan viselkednek ezek a görbék. Az ábrán a görbék melletti számok az elektromos teret jelentik (E^*). A BD-szimulációból kapott eredmények



3.7.2. ábra. A dielektromos korrekcióhoz tartozó karakterisztikus idők, τ_1^* és τ_2^* , mint az elektromos tér, E^* (bal panel) és α^*E^* függvényei, különböző α^* értékekre. A jobb panelen belül Horváth és Szalai kísérleti időállandói szerepelnek, szintén az elektromos tér függvényében, két különböző viszkozitású oldószerben (fekete és piros görbék).

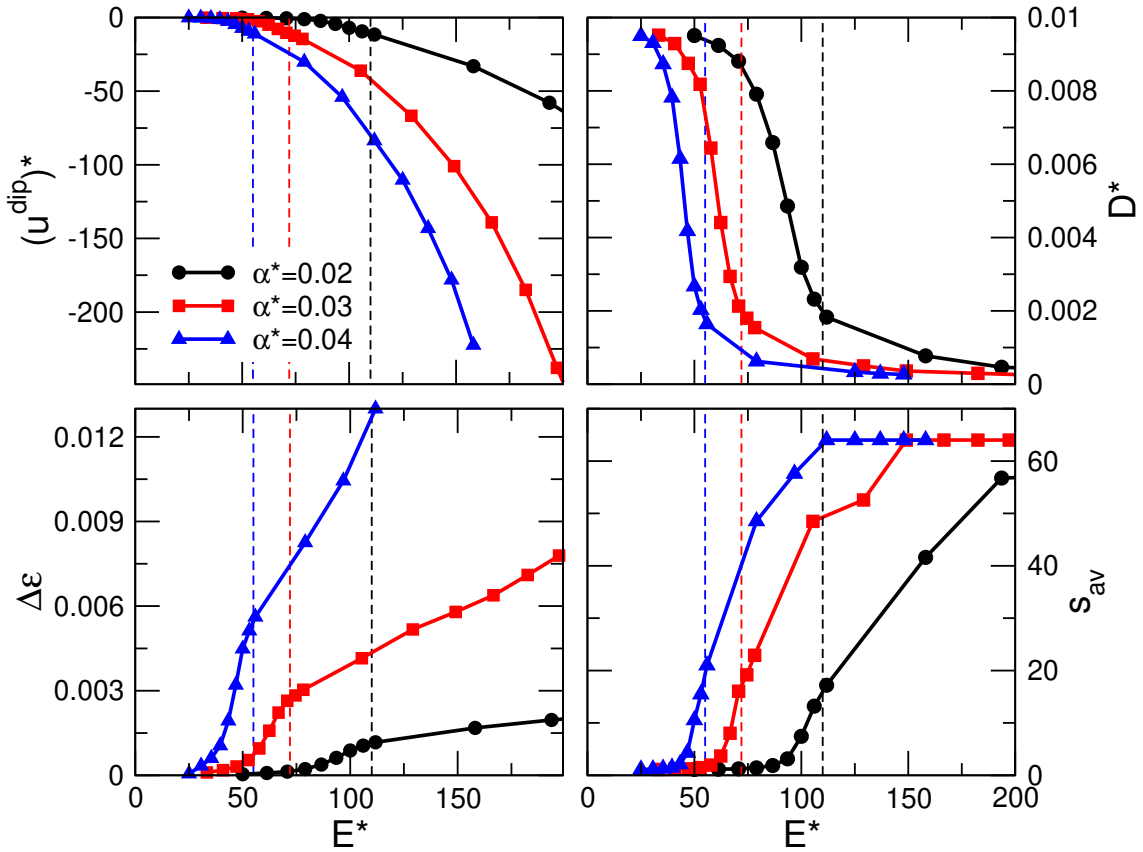
kvalitatíve hasonló viselkedést mutatnak, mint Horváth és Szalai kísérleti munkában. [132] Az ábrán belül az ő adataik is szerepelnek, de ott az idő másodperc egységben van kifejezve. A direkt összehasonlítás a két rendszer között elviekben lehetséges, de nem teljesen korrekt: míg a szimulációban a rendszer egyféle méretű részecskéből áll, monodiszperz, addig egy kísérletben az ER folyadékban eloszlott részecskék polidiszperzek. A polidiszperzitás végett nehéz átszámítani redukált egységekre a kísérleti paramétereket. Lehetőség lenne, hogy a leggyakoribb méretű részecskét használjuk fel a redukálásra, de erről nincs információnk, így erre nem térek ki. Az itt bemutatott kísérleti rendszerben 10-20 nm-es átmérőjűnek mondott SiO_2 részecskéket diszpergáltak szilikonolajban.

Mindezen problémák ellenére a kvalitatív összehasonlítás lehetséges. Ez nemcsak az $\Delta\epsilon(t^*)$ függvényre igaz, hanem az ezekre illesztett kettős exponenciálisokból származó időállandókra is, melyeket a 3.7.2. ábrán mutatom be, több α^* értékre.

Kisebb α^* esetén nagyobb elektromos tér szükséges, hogy kisebb τ^* -értékeket/gyorsabb részfolyamatokat nyerjünk. Minden α^* esetén a növekvő elektromos térrel csökkennek τ^* értékei. Ez logikus, hiszen a részecskék között ébredő dipoláris kölcsönhatás $\mu^* = \alpha^*E^*$ -tól függ. Ez utóbbi egységben ábrázolva τ_1^* és τ_2^* értékeit, megint skálázhatóságot találunk, a görbék egybeesnek.

A két időállandó között az egy nagyságrend különbség megintcsak fennáll - ez egyezést mutat Hass, [117] Ly [142] valamint Horváth és Szalai munkájával. [132] Utóbbi kísérletekből származó időállandói a jobb panelen szerepelnek, ismét látható a kvalitatív egyezés a szimulációkkal.

Ha megengedjük a részecske-részecske polarizációt, akkor az a végső cél a szimuláció és kísérlet összehasonlításában, hogy az ER-fluidumban végbemenő strukturális változások az elektromos tér függvényében miként hatnak a fluidum dielektromos viselkedésére. A szerkezetben végbemenő változásokat nyomon követhetjük a diffúziós állandó, egyrészecske dipoláris energia, valamint az átlagos lánchossz vizsgálatával. Ezeknél a mennyiségeknél itt, a kettős exponenciális illesztést felhasználva, az egyensúlyi értékekre vagyunk kíváncsiak ($t \rightarrow \infty$), melyeket, $\Delta\epsilon$ -nal kiegészítve a 3.7.3. ábrán mutatom.



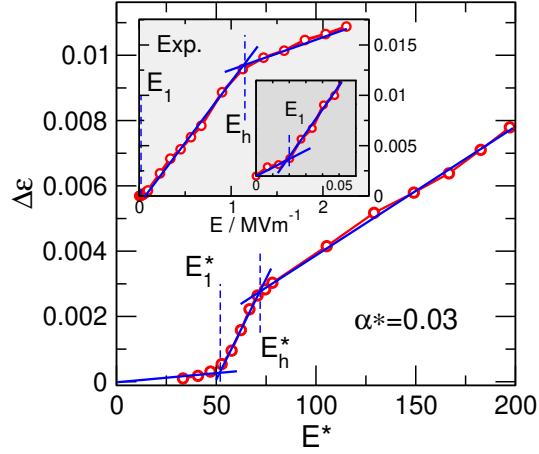
3.7.3. ábra. Egyrészecske dipoláris energia, u^{dip}^* (bal felső panel), diffúziós állandó, D^* (jobb felső panel), dielektromos korrekció, $\Delta\epsilon$ (bal alsó panel) és az átlagos lánc hossz, s_{av} (jobb alsó panel) egyensúlyi értékei ($t \rightarrow \infty$) az elektromos térerősség függvényében, különböző α^* értékekre. A függőleges vonalak eltérő E_h^* térerősséget jelentenek. E_h^* -ról a 3.7.4. ábrán írok többet.

$\alpha^* = 0.03$ -ra a dielektromos korrekciót külön mutatom a 3.7.4. ábrán a kísérleti válaszfüggvényekkel együtt. A kvalitatív egyezés szimuláció és a kísérlet között egyértelmű. A görbék viselkedése hasonló lefolyást mutat, ahogy az elektromos teret növeljük: eleinte a görbe meredeksége kicsi, ezt követi egy töréspont és egy nagyobb meredekségű szakasz, végül még egy töréspont után a meredekség értéke csökken, és nem változik meg.

Ha az elektromos tér nagyobb egy bizonyos értéknél (E_1 , első töréspont), részecskepárok, és rövidebb láncok kialakulhatnak. A második töréspontnál (E_h) már megjelennek olyan láncok, amelyek átérnek a szimulációs dobozt. A térerősség felett már csak a láncok aggregációja történik meg, ami miatt kisebb a meredeksége a $\Delta\epsilon(E^*)$ görbének.

A kísérletben E_1 értéke jóval kisebb E_h értékénél, szemben a szimulációval, ahol ez a különbség nem jelentős - ez minden vizsgált α^* -nál fennáll. A pontos okát ennek nem értjük, valószínűsíthető, hogy E_1 értéke a rendszermérettől és/vagy a sűrűségtől is függhet. E_h viszont élesen elválaszt két különböző meredekségű szakasz kísérletben és szimulációban egyaránt - a 3.7.3. ábrán ezért is jelölöm függőleges szaggatott vonallal az egyes α^* -hoz tartozó E_h^* értékeket.

D^* értéke csökken E^* növelésével (3.7.3. ábra jobb felső panele). Az ER fluidum részecskéi egyre kevésbé mozgékonyak, ahogy azok láncokká állnak össze. $D^*(E^*)$ görbéje hasonló a dielektromos



3.7.4. ábra. Dielektromos korrekció $\alpha^*=0.03$ -ra, az elektromos tér függvényében. Piros szimbólumokkal a BD-számítások eredményeit, kék egyenesekkel az ezekre illesztett egyeneseket jelölöm. Az egyenesek metszéspontjaiból állapítható meg E_1^* és E_h^* értékei. Az ábrán belül Horváth és Szalai kísérletileg mért dielektromos korrekcióit ábrázolom, a jelölésrendszer a szimulációéval megegyezik.

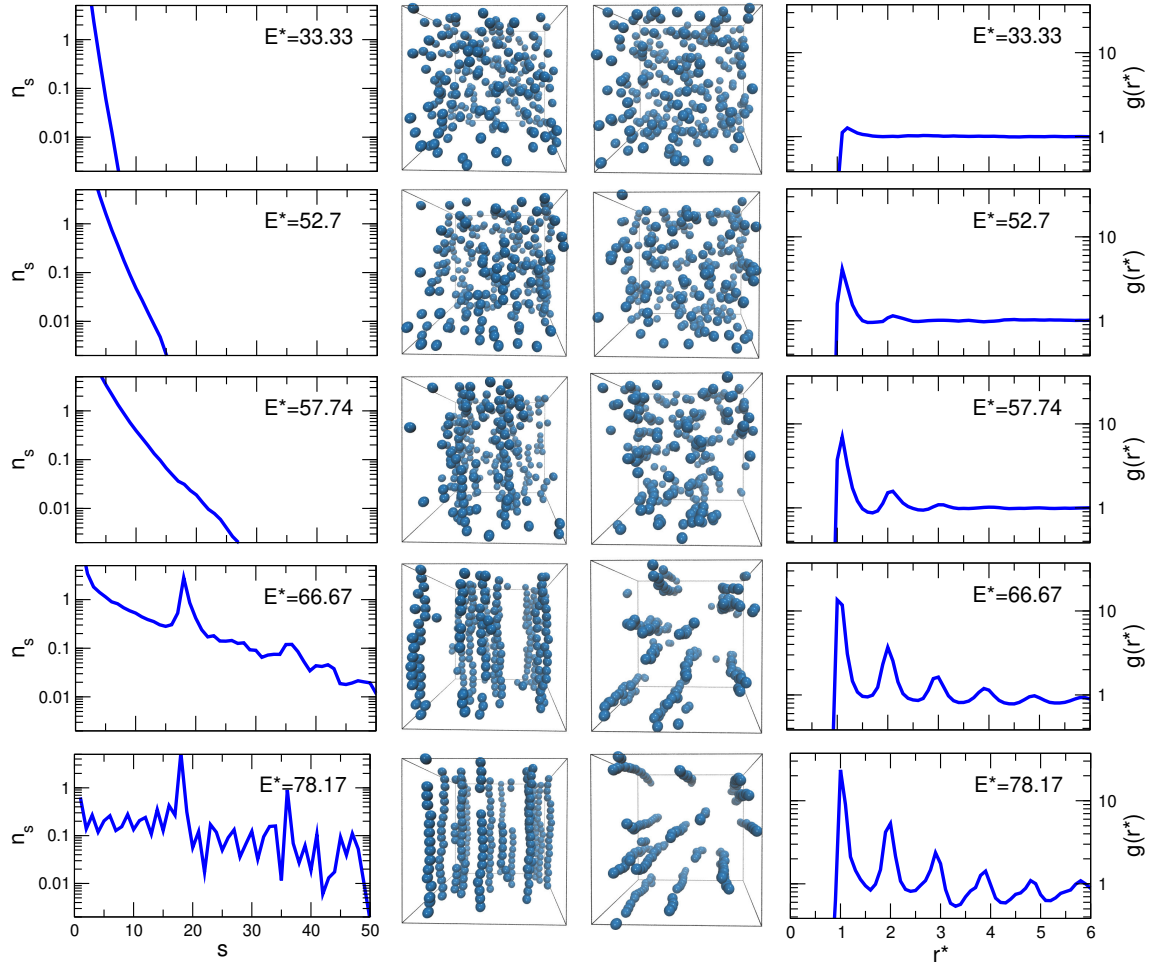
korrekciójához. A görbe $E^* \rightarrow 0$ határértékből indul (0.01), E_1 értékénél kezd el meredeken csökkenni, ahogy egyre hosszabb láncok alakulnak ki. E_h értéke körül, amikor már a láncok aggregálása dominál, D^* kisebb mértékben változik, és E^* további növelésével, kicsi, nem nulla értékhez tart (a láncok lassabban ugyan, de mozoghatnak).

Az egyrészecske dipoláris energián (3.7.3. ábra bal felső panele) már nem látjuk a másik két görbe három elkülönülő régióját, helyette $(u^{\text{dip}})^*$ folytonosan csökken E^* növelésével, és ez a csökkenés gyorsuló ütemű. A dipoláris energia csak a részecskék közötti kölcsönhatásból származik. Ha növeljük E^* -ot, a részecskéken ébredő dipólusok nagyobbak lesznek, a kölcsönhatásaik ugyancsak.

Az átlagos láncosság (3.7.3. ábra jobb alsó panele) megintcsak érdekes viselkedést mutat. E_1 értékét meghaladva kezd el növekedni s_{av} értéke, míg E_h -nál éri el $s \approx 18$ értékét, ami a közel dobozt átérő lánc hossza (a szimulációs dobozhossz jelen esetben $L^* = 17.235$). Ha tovább növekszik az elektromos térerősség, az átlagos láncosság értéke is nő, mígnem megáll 64-nél. Nagy térerősségeknél (ekkor a részecskeszámnál, $N = 256$) négy klaszterre állnak össze az ER fluidum részecskéi. Hőmozgás itt is jelen van, valamint még hosszabb szimulációkkal nem precízen 64-et kapnánk, de ekörül fluktuálót. Ami érdekes, hogy ezek a klaszterek nem állnak össze még jobban - a klaszterek közötti taszítás ezt meggátolja. Ezek a megállapítások a sűrűség más értékénél nem valószínű, hogy helytállóak, feltételezésem szerint a bemutatott jelenségek sűrűségfüggők. A doktori munkám folytatásaként tervezem ρ^* hatását megvizsgálni.

A fekete doboz mélyebb analízise során a 3.5.2. ábrához hasonló módon, megvizsgálhatjuk az elektromos tér függvényében a láncosszelozlásokat, a radiális eloszlásfüggvényeket és szimulációs pillanatképeket is megtekinthetünk, rögzített α^* mellett. Ezt mutatja a 3.7.5. ábra. Az elektromos térerősségeket a 3.7.4. ábrán elkülöníthető régiókból választottam egy reprezentatív pontot: E_1^* alatt, E_1^* értékénél, E_1^* és E_h^* között, E_h^* értékénél, és E_h^* -nál nem jóval nagyobb értéket.

Ahogy E^* növekszik, a láncosszelozlások mutatják, hogy egyre valószínűbb a hosszabb láncok



3.7.5. ábra. Lánc hossz eloszlások (első oszlop), szimulációs pillanatképek a doboz oldalsó (második oszlop) és felső nézetéből (harmadik oszlop), és párkorrelációs függvények (negyedik oszlop), az elektromos tér függvényében, $\alpha^* = 0.03$ értékére. Az elektromos tér nagysága felülről lefelé haladva csökken, a pontos értékek az egyes ábrákon belül találhatóak.

képződése. Ezt a pillanatképeken és a $g(r)$ -függvények csúcsain is láthatók.

$E^* = 33.33$ -ra (E_1^* -nél kisebb) a rendszer gyakorlatilag izotróp gázként viselkedik, nincs lánc képződés. $E^* = 52.7$ (E_1^* értékénél) megindul a párképződés, és ugyan a hómórgás gátolja, de néha rövidebb láncok is kialakulhatnak. $E^* = 57.74$ -nél (E_1^* és E_h^* között) a hosszabb láncok kialakulása is kedvezőbb, a $g(r)$ függvényen is egyre több csúcsot láthatunk. Ha elérjük E_h^* értékét ($E^* = 66.67$), megjelennek a dobozt átérő láncok - ezt mutatja a lánc hossz eloszláson megjelenő csúcs $s = 18$ -nál. A párkorrelációs függvényen még több csúcs jelenik meg, amiből a rendeződés fokozódására következtethetünk.

Amennyiben még tovább növeljük a térerősséget ($E^* = 78.17$), a lánc hossz eloszláson újabb csúcs jelenik meg $s = 36$ értékénél - a láncok aggregálódása már itt is megjelenik. A dipoláris energia megnövekedése a hómórgás kárára egyenesebbé teszi a láncokat, a strukturáltságot a $g(r)$ függvény is mutatja. Ennél nagyobb térerősségek esetén a láncok aggregálódása/klaszteresedése fokozódik, ám az n_s és $g(r)$ görbék statisztikája romlik, jóval zajosabbak a függvények (már $E^* = 78.17$ értékére is zajosabb n_s), így ezekre már nem mutatok példát. A struktúra analízisével az ER fluidum és a

dielektromos korrekció között egyértelmű kapcsolatot tudunk teremteni.

Kiszámoltam azt is (lásd [143]), hogy az általam bemutatott, a kísérleti rendszerhez igazított modell rendszerben ilyen elektromos terek és időállandók mellett visszakapható-e a gyártó által specifikált, 10-20 nm-es gömbátmérő. Az eredmény egy-két nagyságrenddel eltér a nagyobb részecskék irányában. Vagyis az eredeti kísérleti rendszerben nem 10-20 nm-es részecskék voltak jelen, hanem ennél jóval nagyobbak - ez egybevágna a kísérletet végző kollégák beszámolójával (Horváth Barnabás és Szalai István), miszerint az ER fluidumban a részecskék összetapadását/összecsomósodását észlelték. A valóságban a fluidumban a részecskék méreteloszlása polidiszperz, szemben a modellünkkel, ami monodiszperz, és a láncosodást a nagyobb sugarú részecskék befolyásolják főleg. A kísérletet befolyásolhatja a részecskék esetleges nedvességtartalma, ami a polarizáció mértékét befolyásoló réteget képez a részecskék felületén.

4. Összefoglalás

Az előző két fő fejezetben bemutatott eredményekből látható, hogy a makroszkopikusan észlelhető jelenségek mögött megbúvó mikroszkopikus mechanizmusok megértésére törekedtem. Az érdekelt, hogy a mikroszkopikus szinten a részecskék között ható kölcsönhatások miként vezetnek a makroszkopikus szinten mérhető emergens tulajdonságokhoz. Ehhez ezeket a kölcsönhatásokat, illetve az eszközt definiáló, falakat, külső hatásokat, kényszereket, peremfeltételeket modelleznem kellett.

A multiskálás modellezési tevékenységem rámutatott arra, hogy redukált modellek alkalmazása célravezető az eszközműködés vizsgálatához. A különböző redukált modelleket részben a kutatócsoportban rendelkezésre álló, részben az általam fejlesztett számítógépes programokkal tanulmányoztam. A kapott eredmények rávilágítottak arra, hogy az eszközök milyen belső mikroszkopikus mechanizmusai vezetnek ahhoz, hogy az eszköz adott bemenő paraméterekhez az észlelt kimenő paramétereket adja ki. Míg a nanopórusok esetében stacionárius transzportfolyamatokat, addig az ER fluidumok esetében tranziens jelenségeket vizsgáltam.

Habár a dolgozatban bemutatott eredmények sokrétűek, a dolgozat, mint egész erősségét véleményem szerint éppen az alkalmazott módszerek és a tanulmányozott rendszerek sokfélesége adja. A vizsgálati módszerek mögött rejlő statisztikus mechanikai háttér a közös nevező. Az eredményeimet a következő tézispontokban foglalom össze.

Tézispontok

1. Különböző töltésmintázatú nanopórusok multiskálás modellezése

- (a) A multiskálás modellezés keretei között, ahol különböző töltésmintázatú nanopórusok transzporttulajdonságait vizsgáltam a Nernst-Planck (NP) egyenlettel összekapcsolt Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (LEMC) módszerrel (NP+LEMC), és a Poisson-Nernst-Planck elmélettel (PNP) az implicit oldószer modellt alkalmaztam. A különböző töltésmintázatokhoz különböző, az eszköz kimeneti és bemeneti paramétereit összekapcsoló válaszfüggvények tartoznak (pl. egyenletesen töltött nanopórusra szelektivitás, bipoláris nanopórus esetén egyenirányítás és tranzisztorra a kapcsolási függvény). Az eredményeimet Ható Zoltán explicit oldószer modellt használó molekuláris dinamikai (MD) szimulációival hasonlítottam össze. Azt találtuk, hogy az implicit oldószeres modellben bemeneti paraméterként használt pórusbeli diffúziós állandó MD szimulációkhoz illesztett értékét használva a redukált modell nemcsak kvalitatív, de kvantitatív módon is reprodukálta az MD eredményeket a válaszfüggvényeket illetően.
- (b) Megalkottam egy kémiai vezérlésű nanotranzisztor modelljét, amelyben a pH változtatásával a pórus falán a kémiai csoportok protonáltsági foka és így a felületi töltéssűrűségek szabályozhatók. Megvizsgáltam ezen rendszerben a pH hatását a rendszer válaszfüggvényeire, a szelektivitásra és a kapcsolási függvényre. Megállapítottam, hogy a rendszer szelektivitása,

és kapcsolóként való használata, a nanopórus felületén funkcionalizált pozitív és negatív csoportok pK_a értékeinek és a pH-nak a viszonyától függ.

2. Nanopórusok viselkedésének skálázhatósága

Amennyiben egy nanoeszköz F válaszfüggvénye az a_1, a_2, \dots bemeneti paramétereiktől egyértelműen függő ξ kompozit paraméteren keresztül függ az a_1, a_2, \dots paramétereiktől: $F = f[\xi(a_1, a_2, \dots)]$, akkor az eszköz viselkedését skálázhatónak nevezzük. Ennek a jelenségnek gyakorlati jelentősége van, mivel lehetővé válik a válaszfüggvény becslése az a_1, a_2, \dots paraméterek valamilyen kombinációjára, ha ismerjük az f függvénykapcsolatot. Ez segíthet a nanoeszközök tervezésében.

- (a) Megvizsgáltam egy bipoláris nanopórus esetén, rögzített felületi töltéssűrűség, pórushossz és feszültség mellett a skálázhatóságot. Megalkottam egy $\xi = R/(\lambda z_{if})$ skálaparamétert, ahol R a pórus sugara, λ egy jól választott elektrosztatikus árnyékolási hossz (pl. Debye-hossz), $z_{if} = \sqrt{z_+ |z_-|}$ (z_i az ionok valenciája). Ennek a paraméternek a függvényében az egyenirányítás, mint válaszfüggvény a bemeneti paraméterek (R , c , z_+ és z_- , ahol c a koncentráció) legkülönbözőbb kombinációira egy jól definiált görbére esnek. Megmutattam, hogy a z_{if} paraméter használata lehetővé teszi a skálázás multivalens rendszerekre való kiterjesztését, annak ellenére, hogy ezekben a rendszerekben az átlagtér közelítésen túli (BMF) korrelációk is jelen vannak. Ezeknek a korrelációknak a figyelembe vételét első közelítésben lehetővé teszi az, hogy a λ árnyékolási hossza részecskeszimulációk (NP+LEMC) esetén a Debye-hossz (PNP) helyett az MSA („*Mean Spherical Approximation*”) elmélet által szolgáltatott árnyékolási hosszat használom.
- (b) Egyenletesen töltött nanopórusra, melynek válaszfüggvénye a szelektivitás, $U = 200$ mV-ra, monovalens ionokat tartalmazó elektrolitra (1:1) megvizsgáltam, ki lehet-e terjeszteni a skálázhatóságot, hogy a felületi töltéssűrűséget is magába foglalja a skálaparaméter. Két fontos eredményt tudok megfogalmazni. Az egyik az, hogy a végtelenül hosszú nanopórusra ($L/R \rightarrow \infty$, ahol L a pórushossz) az irodalomban elterjedt Dukhin-szám ($Du = \sigma/eRc$, ahol σ a felületi töltéssűrűség) egy alkalmas skálaparaméter. Mivel Du nem hordoz információt az elektrolit tulajdonságairól (pl. ionátmérő, valencia), bevezettem a $Du_2 = \sigma\lambda^2/eR$ skálaparamétert, ami a Debye-hossz esetén konstansszoros Du -nak, és magában hordozza annak a lehetőségét, hogy λ -n keresztül extra információt vigyünk a paraméterbe. A másik eredmény az, hogy 200 mV feszültségnél a rövid és véges pórus határesetben ($L/R \rightarrow 0$) a $Du_1 = \sigma\lambda/eR$ alakban definiált skálaparaméter megfelelő. A bipoláris nanopórus az aszimmetriája miatt eredendően véges, amire Du_1 eredményeim alapján szintén használható skálaparaméterként $U = 200$ mV feszültségen.

3. Töltésinverzió bipoláris nanopórusban

Míg $\sigma = \pm 1$ e/nm² esetén bipoláris nanopórusra R , c és z_{if} függvényében a válaszfüggvényre monoton viselkedés tapasztalható, addig a felületi töltéssűrűség függvényében rögzített R és

c mellett nem monoton viselkedést találtam. Megmutattam, hogy ezt az anomáliát az erős BMF korrelációk okozzák, multivalens elektrolitok esetén (pl. 2:1, 2:2, 3:1) nagy σ értékekre. Ezek az erős korrelációk azt eredményezik, hogy a negatívan töltött régiót a multivalens kationok túltöltik, töltésinverziót hoznak létre. Ez azt jelenti, hogy az átlagtér elmélet által megjósolható képest jelentősen megnő az anionkoncentráció. Az emiatt keletkező anionszivárgás okozza az anomális viselkedést. Az anionszivárgást a különböző modell paraméterek függvényében külön megvizsgáltam.

4. Elektroreológiai fluidumok vizsgálata

- (a) Megalkottam egy Brown-dinamikán alapuló szimulátort Fortran90 nyelven, melyet elektroreológiai (ER) fluidumok vizsgálatára használtam fel. Megvizsgáltam az ER fluidumban a külső elektromos tér hatására végbemenő láncosodási folyamatokat és azok dinamikáját szisztematikus módon, az ER-fluidum tulajdonságainak változtatásával (részecskeszám, sűrűlési együttható, elektromos tér, sűrűség, polarizálhatóság). Az időfüggő mennyiségekre kettős exponenciális illesztettem, és az így kapott időállandókat megvizsgáltam a különböző paraméterek függvényében. Tudomásom szerint a redukált változók egy széles tartományára az ER fluidumok irodalmában nem létezik hasonló, szisztematikus vizsgálat.
- (b) Megvizsgáltam az ER fluidum dielektromos válaszfüggvényét, az idő és a külső elektromos tér függvényében. Utóbbinál a dielektromos korrekció három, jól elkülönülő szakaszra bontható: egy kezdeti, részecsképarok és a kis klaszterek kialakulásának a szakasza, a szimulációs cellát átérő láncok kialakulásának a szakasza, és a láncok aggregálódásának szakasza. A vizsgálatok során Horváth és Szalai kísérleti adataival hasonlítottam össze a számításaim eredményét, és kvalitatív egyezést találtam. A dielektromos korrekcióból származó időállandók viselkedése is kvalitatíve megegyezik.

A disszertáció alapját képező saját közlemények listája:

1. **D. Fertig**, D. Boda, I. Szalai. The induced permittivity increment of electrorheological fluids in an applied electric field in association with chain formation: A Brownian Dynamics simulation study. *Phys. Rev. E*, benyújtott közlemény, 2021
2. Zs. Sarkadi, **D. Fertig**, M. Valiskó, D. Boda. Scaling of selectivity in uniformly charged nanopores through a modified Dukhin number for 1:1 electrolytes. *J. Chem. Phys.*, **154**(15):154704, 2021
3. **D. Fertig**, D. Boda, I. Szalai. A systematic study of the dynamics of chain formation in electrorheological fluids. *AIP Adv.*, **11**(2):025243, 2021
4. **D. Fertig**, M. Valiskó, D. Boda. Rectification of bipolar nanopores in multivalent electrolytes: effect of charge inversion and strong ionic correlations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**(34):19033-19045, 2020
5. **D. Fertig**, D. Boda, I. Szalai. Brownian dynamics simulation of chain formation in electrorheological fluids. *Hung. J. Ind. Chem.* **48**(1):95-107, 2020
6. **D. Fertig**, B. Matejczyk, M. Valiskó, D. Gillespie, D. Boda. Scaling Behavior of Bipolar Nanopore Rectification with Multivalent Ions. *J. Phys. Chem. C.* **123**(47): 28985-28996, 2019
7. M. Valiskó, B. Matejczyk, Z. Ható, T. Kristóf, E. Má dai, **D. Fertig**, D. Gillespie, D. Boda. Multiscale analysis of the effect of surface charge pattern on a nanopore's rectification and selectivity properties: from all-atom model to Poisson-Nernst-Planck. *J. Chem. Phys.* **150**(14):144703, 2019
8. **D. Fertig**, M. Valiskó, D. Boda. Controlling ionic current through a nanopore by tuning pH: a Local Equilibrium Monte Carlo study. *Mol. Phys.* **117**(20):2793-2801, 2019

A disszertációban nem szereplő, de a doktori tanulmányok alatt megjelent publikációk listája:

1. **D. Fertig**, Zs. Sarkadi, M. Valiskó, D. Boda. Scaling for rectification of bipolar nanopores as a function of a modified Dukhin number: the case of 1:1 electrolytes. *Mol. Sim.*, benyújtott közlemény, 2021
2. **D. Fertig**, E. Má dai, M. Valiskó, D. Boda. Simulating ion transport with the NP+LEMC method. Applications to ion channels and nanopores. *Hung. J. Ind. Chem.* **45**(1):73-84, 2017

Előadások, konferenciák:

1. Pannon Tudományos Nap 2020, online konferencia, 2020. november 16-17., Előadás: **D. Fertig**, Zs. Sarkadi, M. Valiskó, D. Boda: Nanopórusok modellezése: diódák, tranzisztorok, szenzorok

2. Pannon Egyetem, Mérnöki Kari Tudományos Konferencia, Veszprém, 2020. szeptember 16., Előadás: **D. Fertig**, M. Valiskó, D. Boda: Multivalent Ion Transport Through Bipolar Nanopores: Scaling and Charge Inversion
3. Autonomous Vehicles: Sensors, Algorithms and Intelligent Materials, Zalaegerszeg, 2019. november 22., Előadás: **D. Fertig**, D. Boda, I. Szalai: Computer Simulation of the Dynamics of Chain Formation in Electrorheological Fluids
4. Chemistry, Physics and Biology of Colloids and Interfaces Eger, Hungary, 2-6 June, 2019
 - Poszter: **D. Fertig**, M. Valiskó, B. Matejczyk, D. Gillespie, and D. Boda: A scaling behavior of the transport of multivalent ions through rectifying nanopores
 - Poszter: M. Valiskó, B. Hohl, **D. Fertig**, E. Má dai, D. Boda: Modeling of pH tunable nanodevices
5. 10th Liblice Conference on the Statistical Mechanics of Liquids Srni (Sumava National Park), Czech Republic, June 17-22, 2018, Poszter: **D. Fertig**, E. Má dai, M. Valiskó, D. Boda. Modeling of a nanofluidic transistor: controlling ionic currents by changing the charge pattern on the wall of the nanopore

Egyéb közlemények:

1. B. Zsirka, A. Táborosi, P. Szabó, R. K. Szilágyi, E. Horváth, T. Juzsakova, **D. Fertig**, J. Kristóf. Surface Characterization of Mechanochemically Modified Exfoliated Halloysite Nanoscrolls, *Langmuir* **33**(14):3534-3547, 2017
2. P. Szabó, B. Zsirka, **D. Fertig**, E. Horváth, T. Csizmadia, J. Kristóf. Delaminated kaolinites as potential photocatalysts: degradation of Na-benzenesulfonate test compound on the surface of kaolinite nanostructures, *Cat. Tod.* **287** 37-44, 2017
3. B. Zsirka, E. Horváth, P. Szabó, T. Juzsakova, R. K. Szilágyi, **D. Fertig**, É. Makó, T. Varga, Z. Kónya, Á. Kukovecz, J. Kristóf. Thin-walled nanoscrolls by multi-step intercalation from tubular halloysite-10 Å and its rearrangement upon peroxide treatment. *Appl. Surf. Sci.* **399** 245-254, 2017

Köszönetnyilvánítás

Egy hosszú utat zár le ez a dolgozat. Volt minden, szerves kémiai szárnypróbálgatások, utána jött a modellezés a Fizikai Kémia Tanszéken, egy analitikai kémiai kitérő mesterszakon, majd visszatértem a szimulációk világához. Élveztem végig. Sikerült elérni a céloom.

Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Boda Dezsőnek a rengeteg segítséget, az irodai jó hangulatot, a támogatást, a sok közös programozást, és hogy megtanultam tőle rendes kávéat főzni.

Köszönöm a tanszéken dolgozóknak, Dr. Valiskó Mónikának, Dr. Ható Zoltánnak és Sarkadi Zsófiának a segítséget, a társaságot és szintén a támogatást.

További köszönet illeti a (már) nem-tanszéki, de az egyetem éve alatt megismert motiváló személyeket, barátokat: Dr. Szabó Péter, Fodor Melinda, Major Máté Miklós és Máday Eszter.

Szeretném megköszönni támogatását Unger Gergelynek, hogy dolgozatírás közben elviselt (meg amúgy is), és a családomnak, mert nekik köszönhetően jutottam el addig, hogy egyáltalán ne kiállhassak az egész doktorinak.

Még számtalan nevet írhatnék ide, akik az elmúlt kilenc évben hosszabb-rövidebb ideig, de jelen voltak az életemben, és inspirálóan hatottak tanulmányaimra és a szabadidős tevékenységeim vidám eltöltésére. A teljesség igénye nélkül: Solymosi Bence, Nagy Petra, Tálásné Nyerges Krisztina, Szánti-Pintér Eszter, Urbán Béla, Papp Máté és a Leaving group többi tagja.

Hivatkozások

- [1] B. Hille. *Ion channels of excitable membranes*. Sinauer Associates, Sunderland, 3rd edition, 2001.
- [2] S. H. Heinemann, H. Terlau, W. Stühmer, K. Imoto, and S. Numa. Calcium channel characteristics conferred on the sodium channel by single mutations. *Nature*, 356(6368):441–443, 1992.
- [3] William A. Sather and Edwin W. McCleskey. Permeation and selectivity in calcium channels. *Annual Review of Physiology*, 65(1):133–159, mar 2003.
- [4] D. A. Doyle. The structure of the potassium channel: Molecular basis of conduction and selectivity. *Science*, 280(5360):69–77, apr 1998.
- [5] Z. Siwy, P. Apel, D. Baur, D. D. Dobrev, Y. E. Korchev, 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.
- [6] W. Li, N. A. W. Bell, S. Hernández-Ainsa, V. V. Thacker, A. M. Thackray, R. Bujdoso, and U. F. Keyser. Single protein molecule detection by glass nanopores. *ACS Nano*, 7(5):4129–4134, 2013.
- [7] M. Ali, S. Nasir, P. Ramirez, J. Cervera, S. Mafe, and W. Ensinger. Calcium binding and ionic conduction in single conical nanopores with polyacid chains: Model and experiments. *ACS Nano*, 6(10):9247–9257, 2012.
- [8] Q. Liu, K. Xiao, L. Wen, H. Lu, Y. Liu, X-Y. Kong, G. Xie, Z. Zhang, Z. Bo, and L. Jiang. Engineered ionic gates for ion conduction based on sodium and potassium activated nanochannels. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(37):11976–11983, 2015.
- [9] M. Ali, I. Ahmed, P. Ramirez, S. Nasir, J. Cervera, S. Mafe, C. M. Niemeyer, and W. Ensinger. Cesium-induced ionic conduction through a single nanofluidic pore modified with calixcrown moieties. *Langmuir*, 33(36):9170–9177, 2017.
- [10] M. Ali, I. Ahmed, P. Ramirez, S. Nasir, S. Mafe, C. M. Niemeyer, and W. Ensinger. Lithium ion recognition with nanofluidic diodes through host–guest complexation in confined geometries. *Anal. Chem.*, 90(11):6820–6826, 2018.
- [11] S. Howorka and Z. S. Siwy. Reading amino acids in a nanopore. *Nat. Biotech.*, 38(2):159–160, 2020.
- [12] Z. Sun, C. Han, L. Wen, D. Tian, H. Li, and L. Jiang. pH gated glucose responsive biomimetic single nanochannels. *Chem. Comm.*, 48(27):3282, 2012.

- [13] C. C. Harrell, Y. Choi, L. P. Horne, L. A. Baker, Z. S. Siwy, and C. R. Martin. Resistive-pulse DNA detection with a conical nanopore sensor†. *Langmuir*, 22(25):10837–10843, 2006.
- [14] Vivien Marx. Nanopores: a sequencer in your backpack. *Nat. Methods*, 12(11):1015–1018, 2015.
- [15] S. Howorka and Z. Siwy. Nanopore analytics: sensing of single molecules. *Chem. Soc. Rev.*, 38(8):2360–2384, 2009.
- [16] Z Siwy, Y Gu, H. A Spohr, D Baur, A Wolf-Reber, R Spohr, P Apel, and Y. E Korchev. Rectification and voltage gating of ion currents in a nanofabricated pore. *Europhys. Lett.*, 60(3):349–355, 2002.
- [17] C. C. Harrell, Z. S. Siwy, and C. R. Martin. Conical nanopore membranes: Controlling the nanopore shape. *Small*, 2(2):194–198, 2006.
- [18] J. Cervera, B. Schiedt, R. Neumann, S. Mafe, and P. Ramirez. Ionic conduction, rectification, and selectivity in single conical nanopores. *J. Chem. Phys.*, 124(10):104706, 2006.
- [19] M. L. Kovarik, K. Zhou, and S. C. Jacobson. Effect of conical nanopore diameter on ion current rectification. *J. Phys. Chem. B*, 113(49):15960–15966, 2009.
- [20] J. Cervera, P. Ramírez, S. Mafe, and P. Stroeve. Asymmetric nanopore rectification for ion pumping, electrical power generation, and information processing applications. *Electrochim. Acta*, 56(12):4504–4511, 2011.
- [21] Y. Zhou, X. Liao, J. Han, T. Chen, and C. Wang. Ionic current rectification in asymmetric nanofluidic devices. *Chinese Chemical Letters*, 31:2414–2422, 2020.
- [22] Q. Liu, Y. Wang, W. Guo, H. Ji, J. Xue, and Q. Ouyang. Asymmetric properties of ion transport in a charged conical nanopore. *Phys. Rev. E*, 75(5), 2007.
- [23] I. D. Kosińska, I. Goychuk, M. Kostur, G. Schmid, and P. Hänggi. Rectification in synthetic conical nanopores: A one-dimensional Poisson-Nernst-Planck model. *Phys. Rev. E*, 77(3), mar 2008.
- [24] C. Kubeil and A. Bund. The role of nanopore geometry for the rectification of ionic currents. *J. Phys. Chem. C*, 115(16):7866–7873, 2011.
- [25] J. Wang, M. Zhang, J. Zhai, and L. Jiang. Theoretical simulation of the ion current rectification (ICR) in nano-pores based on the poisson–nernst–planck (PNP) model. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(1):23–32, 2014.
- [26] I. Vlassiuk and Z. S. Siwy. Nanofluidic diode. *Nano Lett.*, 7(3):552–556, 2007.
- [27] T. S. Plett, W. Cai, M. L. Thai, I. V. Vlassiuk, R. M. Penner, and Z. S. Siwy. Solid-state ionic diodes demonstrated in conical nanopores. *J. Phys. Chem. C*, 121(11):6170–6176, 2017.

- [28] G. Nguyen, I. Vlassiuk, and Z. S Siwy. Comparison of bipolar and unipolar ionic diodes. *Nanotech.*, 21(26):265301, 2010.
- [29] C-Y. Lin, T. Ma, Z. S. Siwy, S. Balme, and J-P. Hsu. Tunable current rectification and selectivity demonstrated in nanofluidic diodes through kinetic functionalization. *J. Phys. Chem. Lett.*, 11(1):60–66, 2020. PMID: 31814408.
- [30] Y. Ai, M. Zhang, S. W. Joo, M. A. Cheney, and S. Qian. Effects of electroosmotic flow on ionic current rectification in conical nanopores. *J. Phys. Chem. C*, 114(9):3883–3890, 2010.
- [31] K. P. Singh and M. Kumar. Effect of surface charge density and electro-osmotic flow on ionic current in a bipolar nanopore fluidic diode. *J. Appl. Phys.*, 110(8):084322, 2011.
- [32] C.-Y. Lin, L.-H. Yeh, J.-P. Hsu, and S. Tseng. Regulating current rectification and nanoparticle transport through a salt gradient in bipolar nanopores. *Small*, 11(35):4594–4602, 2015.
- [33] J.-Y. Lin, C.-Y. Lin, J.-P. Hsu, and S. Tseng. Ionic current rectification in a pH-tunable polyelectrolyte brushes functionalized conical nanopore: Effect of salt gradient. *Anal. Chem.*, 88(2):1176–1187, dec 2015.
- [34] 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.
- [35] K. P. Singh and M. Kumar. Effect of nanochannel diameter and debye length on ion current rectification in a fluidic bipolar diode. *J. Phys. Chem. C*, 115(46):22917–22924, 2011.
- [36] C.-Y. Lin, J.-P. Hsu, and L.-H. Yeh. Rectification of ionic current in nanopores functionalized with bipolar polyelectrolyte brushes. *Sens. Actuators B Chem.*, 258:1223–1229, 2018.
- [37] M. Matse, P. Berg, and M. Eikerling. Asymmetric double-layer charging in a cylindrical nanopore under closed confinement. *J. Chem. Phys.*, 152(8):084103, 2020.
- [38] B. Luan and R. Zhou. Atomic-scale fluidic diodes based on triangular nanopores in bilayer hexagonal boron nitride. *Nano Lett.*, in press, 2019.
- [39] E. B. Kalman, I. Vlassiuk, and Z. S. Siwy. Nanofluidic bipolar transistors. *Adv. Mater.*, 20(2):293–297, 2008.
- [40] 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.
- [41] D. Boda, G. Leaf, J. Fonseca, and B. Eisenberg. Energetics of ion competition in the DEKA selectivity filter of neuronal sodium channels. *Cond. Mat. Phys.*, 18(1):13601, 2015.

- [42] 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.
- [43] B. Matejczyk, M. Valiskó, M.-T. Wolfram, J.-F. Pietschmann, and D. Boda. Multiscale modeling of a rectifying bipolar nanopore: Comparing Poisson-Nernst-Planck to Monte Carlo. *J. Chem. Phys.*, 146(12):124125, 2017.
- [44] C. Berti, S. Furini, D. Gillespie, D. Boda, R. S. Eisenberg, E. Sangiorgi, and C. Fiegna. A 3-D Brownian Dynamics simulator for the study of ion permeation through membrane pores. *J. Chem. Theor. Comput.*, 10(8):2911–2926, 2014.
- [45] Z. Ható, D. Boda, D. Gillespie, J. Vrabec, G. Rutkai, and T. Kristóf. Simulation study of a rectifying bipolar ion channel: detailed model versus reduced model. *Cond. Matt. Phys.*, 19(1):13802, 2016.
- [46] Z. Ható, M. Valiskó, T. Kristóf, D. Gillespie, and D. Boda. Multiscale modeling of a rectifying bipolar nanopore: explicit-water versus implicit-water simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(27):17816–17826, 2017.
- [47] D. Boda, M. Valiskó, and D. Gillespie. Modeling the device behavior of biological and synthetic nanopores with reduced models. *Entropy*, 22(11):1259, 2020.
- [48] E. Má dai, B. Matejczyk, A. Dallos, M. Valiskó, and D. Boda. Controlling ion transport through nanopores: modeling transistor behavior. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20(37):24156–24167, 2018.
- [49] E. Má dai, M. Valiskó, A. Dallos, and D. Boda. Simulation of a model nanopore sensor: Ion competition underlines device behavior. *J. Chem. Phys.*, 147(24):244702, 2017.
- [50] E. Má dai, M. Valiskó, and D. Boda. The effect of the charge pattern on the applicability of a nanopore as a sensor. *J. Mol. Liq.*, 283:391–398, 2019.
- [51] E. Má dai, M. Valiskó, and D. Boda. Application of a bipolar nanopore as a sensor: rectification as an additional device function. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21:19772–19784, 2019.
- [52] B. Hohl, E. Má dai, D. Boda, and M. Valiskó. Modeling of a pH-tunable dual-response nanopore sensor. *J. Mol. Liq.*, 310:112946, 2020.
- [53] D. Gillespie, W. Nonner, and R. S. Eisenberg. Density functional theory of charged, hard-sphere fluids. *Phys. Rev. E*, 68(3):031503, 2003.
- [54] D. Gillespie, M. Valiskó, and D. Boda. Density functional theory of the electrical double layer: the RFD functional. *J. Phys.-Cond. Matt.*, 17(42):6609–6626, 2005.
- [55] M. Valiskó, D. Gillespie, and D. Boda. Selective adsorption of ions with different diameter and valence at highly-charged interfaces. *J. Phys. Chem. C*, 111(43):15575–15585, 2007.

- [56] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, New York, 1987.
- [57] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulations*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [58] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equations of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [59] A. Malasics and D. Boda. An efficient iterative grand canonical monte carlo algorithm to determine individual ionic chemical potentials in electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 132(24):244103, 2010.
- [60] B. Widom. Structure of interfaces from uniformity of the chemical potential. *J. Stat. Phys.*, 19(6):563–574, 1978.
- [61] B. Widom. Some topics in the theory of fluids. *J. Chem. Phys.*, 39(11):2808–2812, 1963.
- [62] J. L. Jackson and L. S. Klein. Potential distribution method in equilibrium statistical mechanics. *Phys. Fluid.*, 7(2):228, 1964.
- [63] T. L. Beck, M. E. Paulaitis, and L. R. Pratt. Potential distribution theorem. In *The Potential Distribution Theorem and Models of Molecular Solutions*, pages 32–60. Cambridge University Press.
- [64] H. K. Gummel. A self-consistent iterative scheme for one-dimensional steady state transistor calculations. *IEEE Transactions on electron devices*, 11(10):455–465, 1964.
- [65] M. Valiskó, B. Matejczyk, Z. Ható, T. Kristóf, E. Má dai, D. Fertig, D. Gillespie, and D. Boda. Multiscale analysis of the effect of surface charge pattern on a nanopore’s rectification and selectivity properties: from all-atom model to poisson-nernst-planck. *J. Chem. Phys.*, 150(14):144703, 2019.
- [66] X. Hou, Y. Liu, H. Dong, F. Yang, L. Li, and L. Jiang. A pH-gating ionic transport nanodevice: Asymmetric chemical modification of single nanochannels. *Adv. Mater.*, 22(22):2440–2443, 2010.
- [67] M. Tagliazucchi and I. Szleifer, editors. *Chemically Modified Nanopores and Nanochannels*. Elsevier, 2017.
- [68] H. Daiguji, Y. Oka, and K. Shirono. Nanofluidic diode and bipolar transistor. *Nano Lett.*, 5(11):2274–2280, 2005.
- [69] R. Yan, W. Liang, R. Fan, and P. Yang. Nanofluidic diodes based on nanotube heterojunctions. *Nano Lett.*, 9(11):3820–3825, 2009.
- [70] T. Albrecht, T. Gibb, and P. Nuttall. Ion transport in nanopores. In *Engineered Nanopores for Bioanalytical Applications*, pages 1–30. Elsevier BV, 2013.

- [71] P. Abgrall and N. T. Nguyen. Nanofluidic devices and their applications. *Anal. Chem.*, 80(7):2326–2341, 2008.
- [72] L. Bocquet and E. Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 39(3):1073–1095, 2010.
- [73] H. Daiguji. Ion transport in nanofluidic channels. *Chem. Soc. Rev.*, 39(3):901–911, 2010.
- [74] J. C. T. Eijkel and A. van den Berg. Nanofluidics and the chemical potential applied to solvent and solute transport. *Chem. Soc. Rev.*, 39(3):957, 2010.
- [75] T. A. Zangle, A. Mani, and J. G. Santiago. Theory and experiments of concentration polarization and ion focusing at microchannel and nanochannel interfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 39(3):1014, 2010.
- [76] S. Dal Cengio and I. Pagonabarraga. Confinement-controlled rectification in a geometric nanofluidic diode, 2019.
- [77] L. Blum. Mean spherical model for asymmetric electrolytes. *Mol. Phys.*, 30(5):1529–1535, 1975.
- [78] L. Blum and J. S. Hoeye. Mean spherical model for asymmetric electrolytes. 2. Thermodynamic properties and the pair correlation function. *J. Phys. Chem.*, 81(13):1311–1316, 1977.
- [79] D. Fertig, B. Matejczyk, M. Valiskó, D. Gillespie, and D. Boda. Scaling behavior of bipolar nanopore rectification with multivalent ions. *J. Phys. Chem. C*, 123(47):28985–28996, 2019.
- [80] M. Z. Bazant, K. Thornton, and A. Ajdari. Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems. *Phys. Rev. E*, 70(2):021506, 2004.
- [81] K. T. Chu and M. Z. Bazant. Nonlinear electrochemical relaxation around conductors. *Phys. Rev. E*, 74(1):011501, 2006.
- [82] S. Y. Mashayak and N. R. Aluru. A multiscale model for charge inversion in electric double layers. *J. Chem. Phys.*, 148(21):214102, 2018.
- [83] A. Voukadinova and D. Gillespie. Energetics of counterion adsorption in the electrical double layer. *J. Chem. Phys.*, 150(15):154706, 2019.
- [84] A. Delville, N. Gasmi, Roland J. M. Pellenq, J. Mi. Caillol, and H. V. Damme. Correlations between the stability of charged interfaces and ionic exchange capacity: a monte carlo study. *Langmuir*, 14(18):5077–5082, sep 1998.
- [85] B. Jönsson, H. Wennerström, A. Nonat, and B. Cabane. Onset of cohesion in cement paste. *Langmuir*, 20(16):6702–6709, 2004.
- [86] B. Jönsson, A. Nonat, C. Labbez, B. Cabane, and H. Wennerström. Controlling the cohesion of cement paste. *Langmuir*, 21(20):9211–9221, 2005.

- [87] C. Labbez, B. Jönsson, I. Pochard, A. Nonat, and B. Cabane. Surface charge density and electrokinetic potential of highly charged minerals: experiments and monte carlo simulations on calcium silicate hydrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(18):9219–9230, 2006. PMID: 16671737.
- [88] P. Ramirez, J. A. Manzanares, J. Cervera, V. Gomez, M. Ali, I. Pause, W. Ensinger, and S. Mafe. Nanopore charge inversion and current-voltage curves in mixtures of asymmetric electrolytes. *J. Membr. Sci.*, 563:633–642, 2018.
- [89] S. Nasir, M. Ali, J. Cervera, V. Gomez, M. H. A. Haider, W. Ensinger, S. Mafe, and P. Ramirez. Ionic transport characteristics of negatively and positively charged conical nanopores in 1:1, 2:1, 3:1, 2:2, 1:2, and 1:3 electrolytes. *J. Coll. Interf. Sci.*, 553:639–646, 2019.
- [90] 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.
- [91] E. García-Giménez, A. Alcaraz, and V. M. Aguilella. Overcharging below the nanoscale: Multivalent cations reverse the ion selectivity of a biological channel. *Phys. Rev. E*, 81(2):021912, 2010.
- [92] E. García-Giménez, A. Alcaraz, and V. M. Aguilella. Divalent metal ion transport across large biological ion channels and their effect on conductance and selectivity. *Biochem. Res. Int.*, 2012:1–12, 2012.
- [93] Z-Q. Li, Y. Wang, Z-Q. Wu, M-Y. Wu, and X-H. Xia. Bioinspired multivalent ion responsive nanopore with ultrahigh ion current rectification. *J. Phys. Chem. C*, 123(22):13687–13692, 2019.
- [94] K. Lin, C.-Y. Lin, J. W. Polster, Y. Chen, and Z. S. Siwy. Charge inversion and calcium gating in mixtures of ions in nanopores. *J. Am. Chem. Soc.*, 142(6):2925–2934, 2020.
- [95] J. Pelta, D. Durand, J. Doucet, and F. Livolant. DNA mesophases induced by spermidine: structural properties and biological implications. *Biophysical Journal*, 71(1):48–63, 1996.
- [96] J. Pelta, F. Livolant, and J.-L. Sikorav. DNA aggregation induced by polyamines and cobalt-hexamine. *Journal of Biological Chemistry*, 271(10):5656–5662, 1996.
- [97] W. M. Gelbart, R. F. Bruinsma, P. A. Pincus, and V. A. Parsegian. DNA-inspired electrostatics. *Physics Today*, 53(9):38–44, 2000.
- [98] Y. Burak, G. Ariel, and D. Andelman. Onset of DNA aggregation in presence of monovalent and multivalent counterions. *Biophysical Journal*, 85(4):2100–2110, 2003.
- [99] D. Henderson, E. Waisman, J. L. Lebowitz, and L. Blum. Equation of state of a hard-core fluid with a yukawa tail. *Molecular Physics*, 35(1):241–255, 1978.

- [100] D. Henderson, L. Blum, and W. R. Smith. Application of the hypernetted chain approximation to the electric double layer at a charged planar interface. *Chemical Physics Letters*, 63(2):381–383, 1979.
- [101] M. Lozada-Cassou, R. Saavedra-Barrera, and D. Henderson. The application of the hypernetted chain approximation to the electrical double layer: Comparison with monte carlo results for symmetric salts. *The Journal of Chemical Physics*, 77(10):5150–5156, 1982.
- [102] M. Plischke and D. Henderson. Pair correlation functions and the structure of the electric double layer. *Electrochimica Acta*, 34(12):1863–1867, 1989.
- [103] E. Kierlik and M. L. Rosinberg. Free-energy density functional for the inhomogeneous hard-sphere fluid - application to interfacial adsorption. *Phys. Rev. A*, 42(6):3382–3387, 1990.
- [104] E. Kierlik and M. L. Rosinberg. Density-functional theory for inhomogeneous fluids - adsorption of binary-mixtures. *Phys. Rev. A*, 44(8):5025–5037, 1991.
- [105] Y.v Rosenfeld. Free energy model for inhomogeneous fluid mixtures: Yukawa-charged hard spheres, general interactions, and plasmas. *The Journal of Chemical Physics*, 98(10):8126–8148, 1993.
- [106] A. Voukadinova, M. Valiskó, and D. Gillespie. Assessing the accuracy of three classical density functional theories of the electrical double layer. *Phys. Rev. E*, 98:012116, 2018.
- [107] T. G. Duclos, J. D. Carlson, M. J. Chrzan, and J. P. Coulter. Electrorheological fluids — materials and applications. In *Solid Mechanics and Its Applications*, pages 213–241. Springer Netherlands, 1992.
- [108] K. O. Havelka and F. E. Filisko, editors. *Progress in Electrorheology*. Springer US, 1995.
- [109] N. K. Jaggi. Structure and dynamics of a dense dipolar system in an electric field and their relevance to electrorheological fluids. *J. Stat. Phys.*, 64(5-6):1093–1102, 1991.
- [110] L. Jian and S. Jiapeng. Simulation of a three-dimensional electrorheological suspension. *J. Appl. Phys.*, 79(9):7312–7317, 1996.
- [111] G. L. Gulley and R. Tao. Structures of an electrorheological fluid. *Phys. Rev. E*, 56(4):4328–4336, 1997.
- [112] M. J. Blair and G. N. Patey. A Monte Carlo study of model electrorheological fluids. *J. Chem. Phys.*, 111(7):3278–3287, 1999.
- [113] D. M. Heyes and J. R. Melrose. Brownian dynamics simulations of electro-rheological fluids, II. *Molecular Simulation*, 5(5):293–306, 1990.
- [114] D. J. Klingenberg, F. van Swol, and C. F. Zukoski. Dynamic simulation of electrorheological suspensions. *J. Chem. Phys.*, 91(12):7888–7895, 1989.

- [115] H. See and M. Doi. Aggregation kinetics in electro-rheological fluids. *J. Phys. Soc. Japan*, 60(8):2778–2782, 1991.
- [116] W. R. Toor. Structure formation in electrorheological fluids. *J. Coll. Interf. Sci.*, 156(2):335–349, 1993.
- [117] K. C. Hass. Computer simulations of nonequilibrium structure formation in electrorheological fluids. *Phy. Rev. E*, 47(5):3362–3373, 1993.
- [118] E. Climent, M. R. Maxey, and G. E. Karniadakis. Dynamics of self-assembled chaining in magnetorheological fluids. *Langmuir*, 20(2):507–513, 2004.
- [119] P. Domínguez-García, Sonia Melle, J. M. Pastor, and M. A. Rubio. Scaling in the aggregation dynamics of a magnetorheological fluid. *Phys. Rev. E*, 76(5):051403, 2007.
- [120] R. Tao and Qi Jiang. Simulation of structure formation in an electrorheological fluid. *Phys. Rev. Lett.*, 73(1):205–208, 1994.
- [121] R. Tao and Q. Jiang. Simulation of solid structure formation in an electrorheological fluid. *Int. J. Modern Phys. B*, 08(20n21):2721–2730, sep 1994.
- [122] Y. Baxter-Drayton and J. F. Brady. Brownian electrorheological fluids as a model for flocculated dispersions. *J. Rheol.*, 40(6):1027–1056, 1996.
- [123] Y. Enomoto and K. Oba. Simulation of structures and their rheological properties in electrorheological fluids. *Physica A*, 309(1-2):15–25, 2002.
- [124] M. Whittle. Computer simulation of an electrorheological fluid. *J. Non-Newton. Fluid*, 37(2-3):233–263, 1990.
- [125] J. G. Cao, J. P. Huang, and L. W. Zhou. Structure of electrorheological fluids under an electric field and a shear flow: Experiment and computer simulation. *J. Phys. Chem. B*, 110(24):11635–11639, 2006.
- [126] R. T. Bonnecaze and J. F. Brady. Dynamic simulation of an electrorheological fluid. *J. Chem. Phys.*, 96(3):2183–2202, 1992.
- [127] D. Adolf and T. Garino. Time-dependent dielectric response of quiescent electrorheological fluids. *Langmuir*, 11(1):307–312, 1995.
- [128] R. Tao and G. D. Roy. Electrorheological fluids. In *Electrorheological Fluids*. WORLD SCIENTIFIC, 1994.
- [129] W. Wen, S. Men, and K. Lu. Structure-induced nonlinear dielectric properties in electrorheological fluids. *Phys. Rev. E*, 55(3):3015–3020, 1997.

- [130] W. Wen, H. Ma, W. Y. Tam, and P. Sheng. Frequency-induced structure variation in electrorheological fluids. *Appl. Phys. Lett.*, 77(23):3821–3823, dec 2000.
- [131] S. J. Rzoska and V.y P. Zhelezny, editors. *Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids*. Springer Netherlands, 2005.
- [132] B. Horváth and I. Szalai. Structure of electrorheological fluids: A dielectric study of chain formation. *Phys. Rev. E*, 86(6):061403, 2012.
- [133] N. Grønbech-Jensen and O. Farago. A simple and effective verlet-type algorithm for simulating langevin dynamics. *Mol. Phys.*, 111(8):983–991, 2013.
- [134] O. Farago. Langevin thermostat for robust configurational and kinetic sampling. *Physica A*, 534:122210, 2019.
- [135] N. Grønbech-Jensen and O. Farago. Defining velocities for accurate kinetic statistics in the grønbech-jensen farago thermostat. *Phys. Rev. E*, 101(2), 2020.
- [136] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, 3rd edition, 1999.
- [137] M. Předota, P. T. Cummings, and A. A. Chialvo. Pair approximation for polarization interaction and adiabatic nuclear and electronic sampling method for fluids with dipole polarizability. *Mol. Phys.*, 100(16):2703–2717, 2002.
- [138] R. Tao and J. M. Sun. Three-dimensional structure of induced electrorheological solid. *Phys. Rev. Lett.*, 67(3):398–401, 1991.
- [139] R. Tao. Electric-field-induced phase transition in electrorheological fluids. *Phys. Rev. E*, 47(1):423–426, 1993.
- [140] D. Fertig, D. Boda, and I. Szalai. Brownian dynamics simulation of chain formation in electrorheological fluids. *Hung. J. Ind. Chem*, 48(1):95–107, 2020.
- [141] F. G. Keyes and J. G. Kirkwood. The intramolecular field and the dielectric constant. *Phys. Rev.*, 37(2):202–215, 1931.
- [142] H. V. Ly, K. Ito, H. T. Banks, M. R. Jolly, and F. Reittich. Dynamic simulation of the temporal response of microstructure formation in magnetorheological fluids. *Int. J. Mod. Phys. B*, 15(06n07):894–903, 2001.
- [143] D. Fertig, D. Boda, and I. Szalai. The induced permittivity increment of electrorheological fluids in an applied electric field in association with chain formation: A brownian dynamics simulation study. *Phys. Rev. E*, 2021. Elbírálás alatt.