

Nanopórusok szelektivitásának és egyenirányításának vizsgálata a skálázhatóság jelenségén keresztül

Doktori (PhD) értekezés

DOI:10.18136/PE.2024.869

Készítette:

Sarkadi Zsófia Judit

okleveles anyagmérnök

Témavezetők:

Dr. Boda Dezső

egyetemi tanár

Dr. Valiskó Mónika

egyetemi docens

Pannon Egyetem

Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola

Természtudományi Központ

Komplex Molekuláris Rendszerek Kutatócsoport

2023

Kivonat

A nanopórusok membránba ágyazott nanoméretű csatornák, melyek az ionok szabályozott transzportját valósítják meg a membrán két oldalán elhelyezkedő tömbfázisok között. A nanopórus falán létrehozott töltésmintázattól függően a nanopórus a különböző bemenő paraméterekre különféle kimeneti függvényeket ad, melyekből valamilyen válaszfüggvény állítható elő. Ilyen válaszfüggvény az egyenletesen töltött nanopórusoknál a szelektivitás, bipolárisan töltött nanopórusoknál pedig az egyenirányítás. Előbbi esetben valamilyen ion (kation vagy anion) nagyobb valószínűséggel halad át a póruson, míg az utóbbi esetben a külső feszültség előjelétől függ a póruson átfolyó áram nagysága. A munkám során a nanopórusra, a membránra és az elektrolitra egyszerű, implicit vizet tartalmazó modelleket használtam. A rendszer vizsgálatára a Nernst-Planck transzportegyenlettel csatolt Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (NP+LEMC), illetve a Poisson-Nernst-Planck (PNP) módszert alkalmaztam. Az NP+LEMC módszer lehetővé teszi az ionkorrelációk számítását, amíg a PNP gyorsasága miatt előnyös. A számítások elsődleges eredményei az áram-feszültség karakterisztikák, de a koncentrációprofilok tanulmányozásával betekintést nyerhetünk a molekuláris mechanizmusokba.

A nanopórus skálázhatósága azt jelenti, hogy a válaszfüggvény egyértelmű függvénye egy olyan skálaparaméternek, ami a rendszerparaméterekből egyszerű analitikai függvénnyel állítható elő. A kutatás célkitűzése alapvetően a megfelelő skálázási paraméter megtalálása és alkalmazhatósági tartományának meghatározása. A Dukhin szám az irodalomban hagyományosan használt paraméter, ami a felületi töltéssűrűségtől, a pórus sugarától, és az elektrolit koncentrációjától függ. Megmutattam, hogy a végtelen hosszú pórus határesetben ez a paraméter, illetve multivalens elektrolitok esetén ennek egy racionális törtfüggvénye (Du) levezethető a Poisson-Boltzmann elméletből. A pórushossz csökkentésével a membrán két oldalán kialakuló elektromos kettősrétegek megváltoztatják a póruson belül az ionok eloszlását. Megmutattam, hogy a szelektivitás skálázhatósága a Du paraméterrel jól működik különböző határesetekben, azaz amikor a pórus sugara és/vagy hosszúsága nagy a Debye-féle árnyékolási hosszhoz képest, a pórus hosszú a sugárhoz képest, illetve amikor a feszültség kicsi. Arra a határesetre, amikor a pórus hossza sokkal kisebb, mint a sugara (nanolyuk), a Dukhin szám egy módosítását javasoltam. Ez a módosított Dukhin szám a feszültséggel kiegészítve a bipoláris nanopórusra és az egyenirányításra is alkalmazhatónak bizonyult. Multivalens ionok jelenléte esetén eltéréseket tapasztaltam a PNP és az NP+LEMC eredmények között. A multivalens kationok túltöltik a negatívan töltött falat, azaz több kation adszorbeálódik a felületen, mint ami a fal semlegesítéséhez szükséges. A túltöltött régiót kompenzáló anion réteg (töltésinverzió) miatt anionszivárgás jelenik meg és a szelektivitás megváltozik.

Abstract

Nanopores are nanoscale channels embedded in a membrane, which provides controlled transport of ions between the bulk phases on either side of the membrane. Depending on the charge pattern applied on the nanopore wall, the nanopore gives different output results for different input parameters, from which some kind of device function can be generated. Such a device function is selectivity for uniformly charged nanopores and rectification for bipolar nanopores. In the former case, some ion (cation or anion) is more likely to pass through the pore, while in the latter case, the magnitude of the current flowing through the pore depends on the sign of the external voltage. In my work I used simple implicit water models for the nanopore, membrane, and electrolyte. I used the Local Equilibrium Monte Carlo (NP+LEMC) method coupled with the Nernst-Planck transport equation and the Poisson-Nernst-Planck (PNP) method to study the system. The NP+LEMC method allows the calculation of ion correlations, while PNP has the advantage of speed. The primary results of the calculations are the current-voltage characteristics, while insights into molecular mechanisms can be gained by studying the concentration profiles.

The scaling of the nanopore means that the device function is a unique function of a scaling parameter that can be generated from the system parameters by a simple analytical function. The goal of this research is essentially to find a suitable scaling parameter and to determine its range of applicability. The Dukhin number is a parameter traditionally used in the literature, which depends on the surface charge density, the pore radius and the electrolyte concentration. I have showed that in the infinitely long pore limiting case, this parameter, and for multivalent electrolytes a rational fraction function (Du) of it, can be derived from the Poisson-Boltzmann theory. As the pore length is reduced, the electrical double layers formed on both sides of the membrane change the distribution of ions within the pore. I have showed that the scaling of selectivity with the parameter Du works well in different limiting cases, i.e. when the pore radius and/or length is large relative to the Debye screening length, the pore is long relative to its radius, and when the voltage is small. For the limiting case where the pore length is much smaller than its radius (nanohole), I proposed a modification of the Dukhin number. This modified Dukhin number with the addition of voltage has been shown to be applicable to bipolar nanopore and rectification. Differences between PNP and NP+LEMC results were observed in the presence of multivalent ions. The multivalent cations overcharge the negatively charged wall, i.e. more cations are adsorbed on the surface than needed to neutralize the wall. The anion layer compensating the overcharged region (charge inversion) results in anion leakage and a change in selectivity.

Zusammenfassung

Nanoporen sind nanoskalige Kanäle, die in eine Membran eingebettet sind und den kontrollierten Transport von Ionen zwischen den Bulk-Phasen auf beiden Seiten der Membran ermöglichen. Je nach dem Ladungsmuster, das sich an der Wand der Nanopore bildet, gibt die Nanopore für verschiedene Eingangsparameter unterschiedliche Ausgangsfunktionen ab, aus denen sich eine Antwortfunktion ableiten lässt. Eine solche Antwortfunktion ist die Selektivität für gleichmäßig geladene Nanoporen und die Rektifikation für bipolar geladene Nanoporen. Im ersten Fall ist es wahrscheinlicher, dass ein bestimmtes Ion (Kation oder Anion) die Pore durchläuft, während im zweiten Fall die Größe des durch die Pore fließenden Stroms vom Vorzeichen der externen Spannung abhängt. In meiner Arbeit einfache implizite Wassermodelle wurden verwendet, um die Nanopore, die Membran und den Elektrolyten zu modellieren. Zur Analyse des Systems wurden die Nernst-Planck-Transportgleichung verwendet, gekoppelt mit der Local Equilibrium Monte Carlo (NP+LEMC) Methode und der Poisson-Nernst-Planck (PNP) Methode. Die NP+LEMC-Methode ermöglicht die Berechnung von Ionenkorrelationen, während der Vorteil der PNP Methode ist die Schnelligkeit. Die primären Ergebnisse der Berechnungen sind die Strom-Spannungs-Charakteristiken, aber Einblicke in molekulare Mechanismen können durch die Untersuchung der Konzentrationsprofile gewonnen werden.

Die Skalierbarkeit der Nanopore bedeutet, dass die Antwortfunktion eine eindeutige Funktion eines Skalierungsparameters ist, der durch eine einfache analytische Funktion aus den Systemparametern abgeleitet werden kann. Das Ziel der Forschung besteht im Wesentlichen darin, den geeigneten Skalierungsparameter zu finden und seinen Anwendungsbereich zu bestimmen. Die sogenannte Dukhin-Zahl ist der traditionell in der Literatur verwendete Parameter und hängt von der Oberflächenladungsdichte, dem Porenradius und der Elektrolytkonzentration ab. Ich habe gezeigt, dass dieser Parameter aus der Poisson-Boltzmann-Theorie für den Grenzfall unendlich langer Poren abgeleitet werden kann und eine rationale Bruchfunktion (Du) für mehrwertige Elektrolyte ist. Wenn die Porenlänge abnimmt, verändern die auf beiden Seiten der Membran gebildeten elektrischen Doppelschichten die Verteilung der Ionen innerhalb der Pore. Ich zeige, dass die Skalierbarkeit der Selektivität mit dem Parameter Du in verschiedenen Grenzfällen gut funktioniert, d. h. wenn der Porenradius und/oder die Porenlänge im Verhältnis zur Debye-Abschirmlänge groß ist, die Pore im Verhältnis zu ihrem Radius lang ist und wenn die Spannung klein ist. Für den Grenzfall, dass die Porenlänge viel kleiner als der Radius ist (Nanolochen), habe ich eine Modifikation der Dukhin-Zahl vorgeschlagen. Diese modifizierte Dukhin-Zahl mit dem Zusatz von Spannung erwies sich als anwendbar auf bipolare Nanoporen und auch auf die Gleichrichtung. Unterschiede zwischen PNP-

und NP+LEMC-Ergebnissen wurden in Gegenwart mehrwertiger Ionen beobachtet. Die mehrwertigen Kationen überladen die negativ geladene Wand, d. h. es werden mehr Kationen an der Oberfläche adsorbiert, als zur Neutralisierung der Wand erforderlich sind. Die Anionenschicht, die die Überladung ausgleicht (Ladungsumkehr), führt zu einem Anionenverlust und einer Änderung der Selektivität.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	9
2. Eszközalapú megközelítés: bemeneti és kimeneti paraméterek	16
2.1. Bemeneti paraméterek	16
2.2. Kimeneti paraméterek	18
2.3. Válaszfüggvények	19
3. A dolgozat célja: a skálázhatóság vizsgálata	23
4. Alkalmazott modellek és módszerek	27
5. Axiális és radiális hatások szétválasztása koncentrációprofilok értelmezésével	31
5.1. Radiális koncentrációprofilok	32
5.2. Axiális koncentrációprofilok	35
6. Egyenletesen töltött szelektív nanopórusok	38
6.1. Végtelenül hosszú nanopórus határesetek	38
6.1.1. A Dukhin szám levezetése	38
6.1.2. 1:1 elektrolitok	42
6.1.3. Szimmetrikus multivalens elektrolitok	45
6.1.4. Aszimmetrikus multivalens elektrolitok	46
6.2. Véges hosszúságú nanopórusok	49
6.2.1. Monovalens elektrolitok: a módosított Dukhin szám	49
6.2.2. Multivalens elektrolitok	57
7. Bipoláris egyenirányító nanopórusok	68
7.1. Az egyenirányítás mechanizmusa: a kiüresedési zónák jelentősége	68
7.2. Eredmények: a Dukhin szám további módosítása	71

8. Összefoglalás	77
9. Függelékek	83
9.1. A Nernst-Planck transzportegyenlet	84
9.2. A Lokális Egyensúlyi Monte Carlo módszer	85
9.3. A Poisson-Nernst-Planck módszer	88
Irodalomjegyzék	89

1. fejezet

Bevezetés

Kutatásom tárgya a nanoskálájú mérettartományba eső sokrészecskés rendszerek viselkedését meghatározó mikroszkopikus mechanizmusok. Ezekre a rendszerekre úgy tekinthetünk, mint eszközökre, amelyekben a bemeneti és kimeneti jellemzők között fennálló viszony (a válaszfüggvény) érzékenyen függ a mikroszkopikus folyamatoktól. A kutatásom általános célja, hogy modellezési és szimulációs módszerek segítségével megértsük ezeket a mikroszkopikus mechanizmusokat. Az új anyagok, anyagi rendszerek és folyamatok tervezésének elengedhetetlen része a mikroszkopikus szintű folyamatok és mechanizmusok mélyebb megértése. Míg az alapkutatásban már hosszú ideje fontos a modellezés, ez lassan áttérjed a technológiai alkalmazások területére is [1–9].

Ebben a megközelítésben a statisztikus mechanika alapvető szerepet játszik. A módszer alkalmazása során a vizsgált rendszerről modelleket készítünk, és mintákat veszünk a rendszer lehetséges állapotaiból. Az ezekre az állapotokra végzett átlagolás segít megérteni, hogy miként zajlanak a molekuláris szintű folyamatok a vizsgált rendszerekben, és milyen mikroszkopikus események vezetnek a makroszkopikus jelenségek kialakulásához, amelyeket észlelni tudunk.

Stacionárius transzport esetén valamely extenzív mennyiség időben invariáns módon áramlik valamely termodinamikai hajtóerő hatására. Esetünkben a kémiai potenciálgradiens hatására anyagáramlás történik (diffúzió). Amennyiben a részecskék töltöttek, a hajtóerőhöz hozzáadódik az elektromos potenciálgradiens is (elektrodifúzió). Ezen nem-egyensúlyi rendszerek szimulációs vizsgálata napjainkban egyre nagyobb jelentőségre tesz szert, mivel az élettani és ipari szempontból fontos jelenségek ritkán vonatkoznak egyensúlyi állapotra. Bár nem-egyensúlyi rendszerekben nem érvényesek az egyensúlyi termodinamika törvényei, posztulátumként feltehetjük, hogy a rendszerünk lokálisan egyensúlyban van, és lokálisan értelmezhető a termodinamikai állapotjelzők. Ennek az a feltétele, hogy a rendszer ne legyen nagyon távol az egyensúlytól és hogy a hajtóerő és az áramsűrűség közötti összefüggés lineáris legyen (lineáris transzportegyenlet).

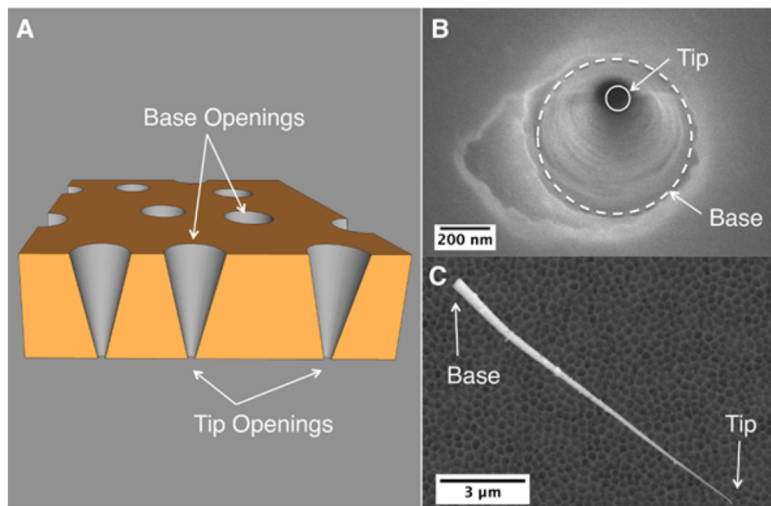
A nanofluidikai eszköz egy heterogén rendszer, amelyben a membránt alkotó szilárd fázis mellett található az elektrolit oldat és az elektromos teret szabályozó elektródok. Változatos kémiai tulajdonságokkal rendelkező rendszerek vannak jelen, ahol különféle folyamatok játszódnak le, mint például diffúzió, adszorpció és szolvatáció.

A nanopórusok membránba ágyazott, véges hosszúságú csatornák, melyek ionok szabályozott transzportját teszik lehetővé a membrán két oldalán elhelyezkedő tömbfázisok között [10, 11]. Különleges tulajdonságuk, amely megkülönbözteti őket a mikropórusoktól, hogy sugaruk összemérhető az ionok karakterisztikus árnyékolási hosszával (Debye-féle árnyékolási hossz) [12–14]. Eredetüket tekintve lehetnek természetes ioncsatornák vagy mesterséges pórusok [15]. Az élő szervezetben megtalálható természetes nanopórusokban lezajló folyamatok segíthetnek a transzportjelenségek megértésében. [16–18]. Az ioncsatornák kulcsfontosságúak a fiziológiailag lényeges ionok (Na^+ , Ca^{2+} , Cl^-) sejtmembránon keresztül való továbbításában a membrán két oldala közötti koncentrációgradiens és esetleges potenciálkülönbség hatására. Ezt a jelenséget elektrodifúzióknak nevezik és a Nernst-Planck (NP) egyenlet írja le. Az ioncsatornák fontos tulajdonsága, hogy erősen szelektívek lehetnek, azaz csak egyfajta ionra nézve áteresztőek, míg a többi ionra nézve nem. Kutatócsoportunk szerteágazó eredményekkel rendelkezik a nátrium- és kalciumcsatornák vizsgálatára vonatkozóan [19–22].

A nanoméretű anyagok egyedi tulajdonságaik miatt technológiai szempontból is egyre vonzóbbak. Jó érzékenységgű és szelektivitású, kis válaszsidejű érzékelők előállítására is használhatók, mivel már egyetlen részecske is tud mérhető jelet szolgáltatni [23–30]. A nanopórus belső felületének módosításával, funkcionalizálásával olyan nanoeszközöket tudunk tervezni, amelyek egy vagy kétféle ingerre reagálnak [31]. Ilyen inger lehet a feszültség, a pH, a molekulák, az ionok, a fény, a hőmérséklet vagy ezek kombinációja.

Mesterséges nanopórusokat legtöbbször szilícium-vegyületekből, elsősorban szilícium-nitridből, illetve lézer segítségével üvegből húzott kapillárisból gyártanak [32]. A szén nanocsövek a szén allotróp módosulatai. Hosszuk néhány mikrométertől akár centiméteres nagyságig is terjedhet. A csövek falának vastagsága egyetlen szénatom átmérőjének felel meg. A csőfal állhat egy vagy több rétegből is. Többfalú szén nanocsövek esetén a koaxiális, fokozatosan növekvő átmérőjű csőfalak nagyjából olyan távolságban helyezkednek el egymástól, mint a grafénrétegek a grafitban [33].

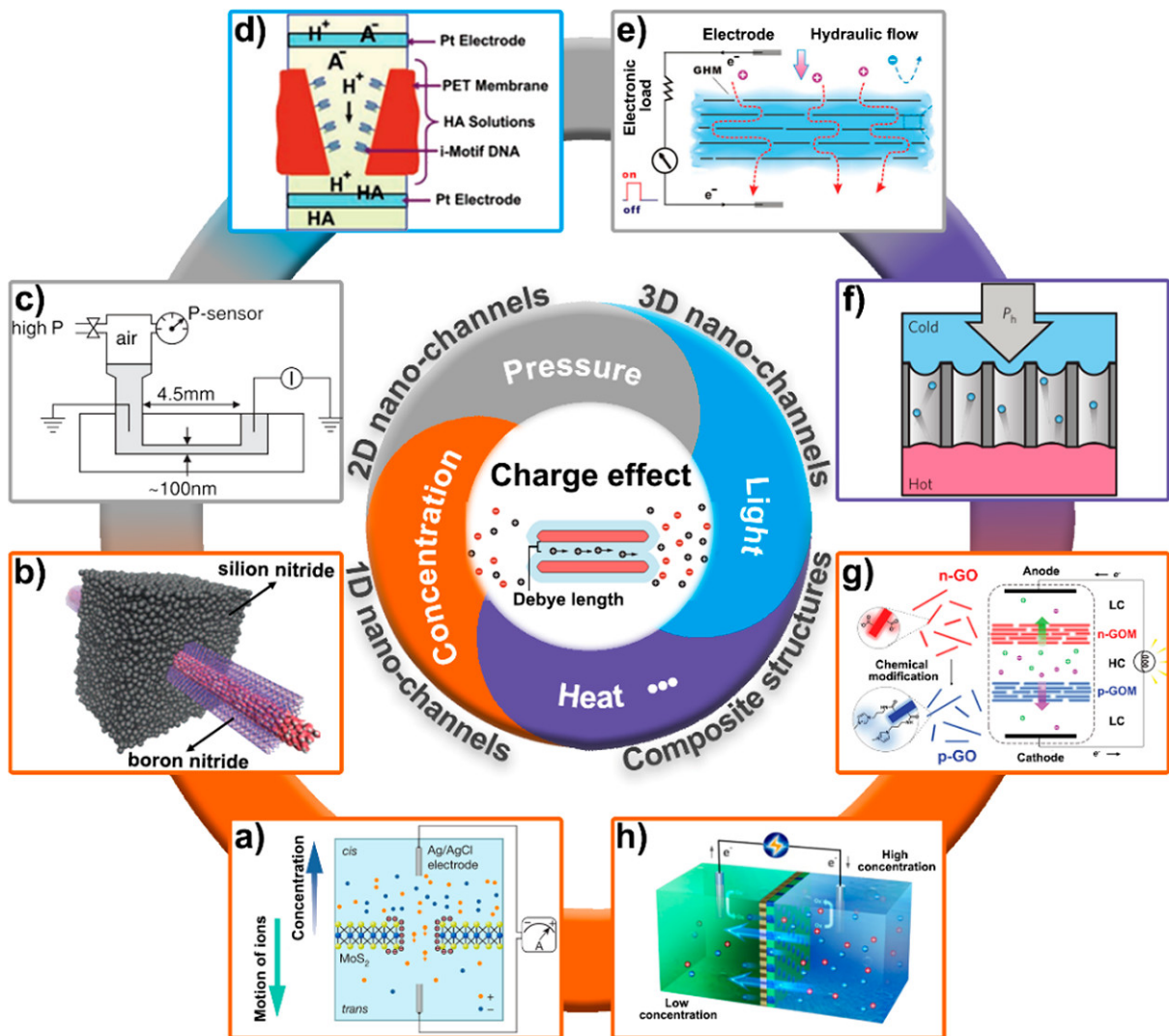
A nanotechnológiai úton történő egyik lehetséges előállítási módszer az, hogy egy műanyag (polietilén-tereftalát PET) fóliát nehézfém ionokkal bombáznak, melyek lyukat ütnek rajta, miközben áthaladnak a fólián. Ezt utána savval maratják, hogy a lyukakat kiszélesítsék 1.1. ábra [34–37]. A nanopórusok belső felületének funkcionalizálásától függően különböző nanoeszközöket lehet előállítani. Az egyik terület, ahol ezeket a pórusokat széles körben kutatják és alkalmazzák, az a nanoszenzorként történő felhasználás.



1.1. ábra. PET membránba maratott nanopórusok [34].

Amikor egy nanopórust célzottan funkcionalizálunk, szelektívvé tehetjük az adott anyagra vagy komponensre nézve. Ez azt jelenti, hogy a nanopórus képes kimondottan csak az adott anyagot érzékelni vagy szűrni. Ezen technológia alkalmazásával olyan nanoszenzorok készíthetők, amelyek képesek szervesen ionok [38–41], aminosavak [42] és cukrok [43] detektálására. Ha ezt a membránba ágyazott csatornát elektrolit oldatba merítik és két elektród segítségével külső feszültséget kapcsolnak a rendszerre, a póruson keresztül ionáram fog megindulni.

A nanopórusos rendszerek az összes ismert energiatermelési módszerek közül kiemelkednek a nagy hatékonyságú energiakonverziós eljárások terén. Egy nemrég megjelent összefoglaló cikk [1] nyomán bemutatok néhány nanopórusos rendszert, amelyek kiválóan alkalmazhatók az energiatermelés területén. A 1.2(a). ábrán látható egy édesvíz és tengervíz ozmózisnyomásának különbségén alapuló eljárás vázlatos rajza, amely egyetlen MoS₂ nanopórusal működik. A kétdimenziós anyagokból készült membránok hatékonyabbak, mert a víz áramlása a membránon keresztül fordítottan arányos a membrán vastagságával. Ennek az eszköznek az atomi vékonyságú membránja jelentős, ozmózisnyomásból eredő áramot generál, és becsült teljesítménye elérheti a 10³ kW/m²-t. A MoS₂ nanopórus generátort arra használták, hogy működtessenek vele egy MoS₂ tranzisztort [2]. A 1.2(b). ábrán látható eszköz egy egydimenziós (1D) bór-nitrid nanopórusokból áll, amelyek szilícium-nitrid membránt átlyukasztanak. Ezek az úgynevezett ozmotikus energiaátalakítók rendkívül hatékonyan működnek, és elektromos áramot generálnak az ozmotikus nyomás által kiváltott ionmozgás révén. Az ilyen transzmembrán geometria lehetővé teszi a folyadékszállítás részletes tanulmányozását egyetlen nanopóruson keresztül különféle paraméterek változtatása mellett, mint például az elektromos tér, a nyomás és a koncentráció. Ezen eszköz segítségével nagy, ozmotikus hatás által kiváltott elektromos



1.2. ábra. Nanopórusok gyakorlati alkalmazásának lehetőségei: (a) 1D MoS₂ nanopórus sematikus rajza. (b) 1D bór-nitrid nanopórus (lila) átlyukasztja a szilícium-nitrid membránt összekötve a membrán két oldalán elhelyezkedő folyadékfázist. (c) 1D szilícium-oxid nanopórus. (d) 1D PET kónikus nanopórus, melyet DNS-sel módosítottak. (e) 2D grafén-hidrogél membrán. (f) politetrafluoretilén membrán 3D nanopórusal. (g) Vákuumszűréssel előállított 2D lamelláris grafén-oxid membrán. (h) blokk kopolimerből készült ultravékony szelektív Janus membrán. [1].

áramokat mértek, amelyek két nagyságrenddel meghaladják a nyomáson alapuló társas-
 ikat. A csatornák hatékonysága a sókoncentráció-gradiensének függvényében változik,
 és a becsült teljesítménye elérheti akár a 4 kW/m^2 -t [3]. Az eredmények azt mutat-
 ják, hogy a nanocsövek belső felületi töltése hatékonyan járul hozzá az iontranszporthoz.
 A 1.2(c). ábrán látható rendszer egy szilícium-oxid nanopórusban áramló folyadék. Az
 áram erőssége a nyomásgradiens és a meghajlított csatorna szárának magassága függ-
 vényében változik. A só koncentrációjának függvényében közel konstans 10 mM alatt,
 míg magasabb sókoncentrációknál erőteljesen csökken. A felületi töltés előjelének meg-
 változtatása megfordítja az áramlást. Az adatok nemlineáris Poisson-Boltzmann-elmélet
 (PB) segítségével modellezhetők [4]. A 1.2(d). ábrán nyommaratással előállított nano-
 pórusok képesek reagálni külső ingerekre, mint például a pH, ionok, hőmérséklet vagy
 fény [5]. A dupla kapus nanopórust folyamatosan váltakozó pH-ingerekkel stimulálva ez
 a biomimetikus rendszer utánozta a biológiai ionpumpák tulajdonságait. A bioinspirált
 ioncsatorna széles körben alkalmazhatóvá válhat aktív transzportot irányító intelligens
 nanofluidikai eszközökben, a tengervíz deszalinizációjában és alapja lehet a biomimet-
 ikus intelligens mesterséges nanopórusos anyagok tervezésének és fejlesztésének. Bár az
 1D rendszerek hatékonyak az energiaátalakításban, bonyolult előállítási folyamatuk és
 alacsony porozitásuk jelentősen korlátozza a gyakorlati alkalmazások lehetőségeit. Ezért
 kerültek előtérbe az alacsonyabb gyártási költségű 2D rendszerek. A 1.2(e). ábrán egy
 vákuumszűrési módszerrel előállított 2D grafén-hidrogél membrán (GHM) látható. A
 membrán 1D nanokapillárisok hálózatából áll, melyek felülete negatívan töltött, így a
 kationok áthaladnak rajta, miközben kizárja az anionokat. Amikor az elektrolit áramlik
 a GHM-en keresztül, az egy integrált 2D nanofluidikai generátorként működik, hidra-
 ulikus mozgást átalakítja elektromos energiává [6]. Az alacsony hőforrásokból ($100 \text{ }^\circ\text{C}$
 alatti) származó energia kinyerését vizsgálták a 1.2(f). panelen található hidrofób, nano-
 pórusos membránok segítségével. A jelenlegi technológiák korlátozottan alkalmasak arra,
 hogy kinyerjék ezt az energiát olyan forrásokból, amelyek kis hőmérséklet-különbséggel
 rendelkeznek a környezetükhöz képest. Straub és mtsai. olyan folyamatot dolgoztak
 ki, amely energiát tud termelni akár 40°C alatti hőforrásokból is [7]. A 1.2(g). ábrán
 bemutatott rendszerben ellentétes töltésű grafén-oxid membránpárokat használnak oz-
 motikus energiaátalakításra. A membránok felületi töltése különböző, így a kétirányú
 diffúzió hatékony töltésváltáshoz vezet. Az egymást követő kettős membránpá-
 rok akár $2,7 \text{ V}$ feszültséget is elő tudnak állítani. Egyszerű sóoldatok mellett különféle
 komplex elektrolitoldatokat is lehet használni energiaforrásként [8]. Többértékű elektro-
 litoldatok használatával nagyobb teljesítmény érhető el. Az ultravékony és ionszelektív
 Janus-membránok (1.2(h). ábra) két blokk-kopolimerből készülnek, és lehetővé teszik az
 ozmotikus nyomáskülönbségen alapuló energiaátalakítást a tengervíz és az édesvíz keve-

résével. A membránvastagság és a pórus szerkezet befolyásolja az iontranszportot és az eszköz teljesítményét [9]. Az elmúlt évtizedekben a nanopórusok kutatása egyre nagyobb térhódítást nyert, azonban még mindig sok a megválaszolatlan kérdés. A membránba ágyazott multifunkciós nanopórusok gyakorlati alkalmazása ipari méretekben még ma is kihívás. Nagy igény van egy könnyen alkalmazható gyártási eljárás kifejlesztésére, amely segítségével ipari felhasználásra lehetne nanopórusos rendszereket előállítani.

Még ez a kiragadott példa is mutatja, hogy milyen fontos szerepet játszanak a technológiai alkalmazásokban a rendszer paraméterei, úgymint a pórus hossza, sugara, töltése vagy az elektrolit koncentrációja. Az elektrokinetikai jelenségeknél fontos, hogy megfelelő szelektív kettősrétegek alakuljanak ki a pórus falánál, mert ezáltal tudják az elektromos tér hatására megmozduló ellenionok „megmozgatni” a vizet, vagy fordítva, a mozgó víz ekkor tud töltésszétválást, azaz elektromos potenciálkülönbséget produkálni. Habár a dolgozatban alkalmazott modellben a víz nem mozog, a pórus szelektivitására kapott eredmények egy az egyben alkalmazhatóak az elektrokinetikai esetre.

A nanopórusos rendszerek térhódítása szorosan összefügg az alkalmazásukkal: a bennük lejátszódó mechanizmusok megértése és a technológiai felhasználásuk együttesen fejlődött [44–46]. Modellezésük elsősorban a válaszfüggvények (az ingerre válaszul adott elektromos áramok) számításaira összpontosított, azzal a szándékkal, hogy mélyebben megértsük az eszközben lezajló molekuláris mechanizmusokat [40, 47–59]. A nanopórusok szakirodalmában túlnyomó többségben vannak azok a modellezési vizsgálatok, amelyekben valamilyen kontinuumelméletet használtak a probléma megoldására. Az ionáramra vonatkozó transzportegyenlet az NP egyenlet (én is ezt használom a dolgozatban). Amennyiben a víz is mozog, akkor a Navier-Stokes egyenletet is meg kellett oldani. A kontinuumelméletek szintjén a PB elméletet használták az ionok eloszlásának számítására. Ez az elmélet csak közelítő megoldást szolgáltat egyrészt mivel a PB elmélet csak az átlagtér-közelítésben szolgáltatja a megoldást, másrészt hiányoznak belőle a részecskék explicit modellezéséből adódó lehetőségek.

Ezt a lehetőséget aknázzák ki a számítógépes szimulációk vizsgálatok [60, 61]. Ahogy a nanopórusok mérete csökkent, úgy nőtt az igény a modellek felbontásának növelésére. Abban az esetben, amikor mindent (a vízmolekulákat és a membránt is) atomi szinten, explicit módon modellezünk, a molekuláris dinamika (MD) technikát használjuk [62]. Ezek a modellek betekintést engednek a lokális mikroszkopikus folyamatokba, azonban ez a modellezési szint meglehetősen drága és túl időigényes ahhoz, hogy eszköz-szintű jelenségeket vizsgáljunk a segítségével.

A teljesen atomi szintű modellek és a kontinuumelméletek között helyezkednek el az általunk használt redukált modellek. Ezekben a részecskék egy részét (esetünkben az ionokat) explicit módon modellezzük, a többit pedig valamilyen függvény, egy kontinuum

formájában vesszük figyelembe (jellemzően a vizet). Az ilyen rendszerek modellezésére vagy Monte Carlo (MC) alapú [63], vagy Brown Dinamikai szimulációkat [64] használunk. A redukált modellek előnye, hogy kisebb számítási kapacitásra van szükség, a szimulációk gyorsabban lefutnak és így a rendszer számunkra fontos komponenseire tudunk koncentrálni. A kutatócsoportban korábban számos olyan publikáció készült, amelyekben a nanopórust több modellezési szinten (különböző felbontásokban) megvizsgálták abból a szempontból, hogy a redukált modellekben kiátlagolt szabadsági fokok valóban a kevésbé lényeges szabadsági fokok közé tartoznak-e [65–67].

2. fejezet

Eszközalapú megközelítés: bemeneti és kimeneti paraméterek

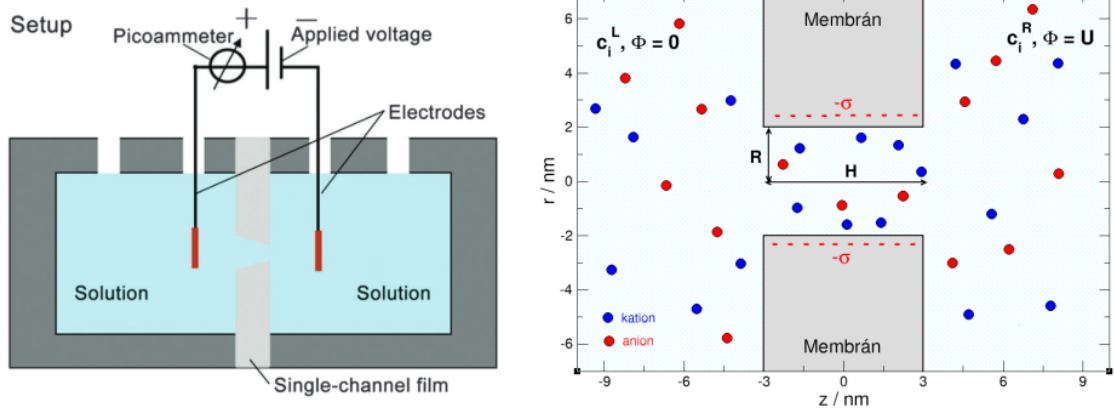
A redukált modellek különösen hasznosak, ha egy rendszerre, mint egyszerű eszközre tekintünk. Az eszköz ebben a megközelítésben egy fekete doboz, amely bizonyos bejövő ingerekre (bemeneti jelekre) kimeneti jelek előállításával reagál. A célunk az, hogy egy kicsit kinyissuk a fekete dobozt, belenézzünk és megértsük az eszköz belső mechanizmusait, amelyek felelősek azért, hogy az eszköz adott bemenetre milyen kimenetet szolgáltat.

A nanoeszközök esetében a megértés szükségszerűen a molekuláris mechanizmusok megértését jelenti a mögöttes folyamatok mikroszkopikus mérete miatt. Ez a „megértés” általában modellezéssel valósul meg. A mi redukált modellünkben azokra az összetevőkre összpontosítunk, amelyek feltétlenül szükségesek az eszköz viselkedésének reprodukálásához. Az eszköz viselkedése alatt a bemeneti jel és a kimeneti jel kapcsolatát értjük, amelyet válaszfüggvénynek nevezünk. A fontos szabadsági fokokra való összpontosítás lehetővé teszi számunkra, hogy reprodukáljuk és megértsük az eszköz viselkedését. A „fontos” szabadsági fokok azonosítása a redukált modellek tervezésének egyik kulcskérdése [68].

2.1. Bemeneti paraméterek

A 2.1. ábrán látható nanopórusos rendszer a következő input paraméterekkel jellemezhető:

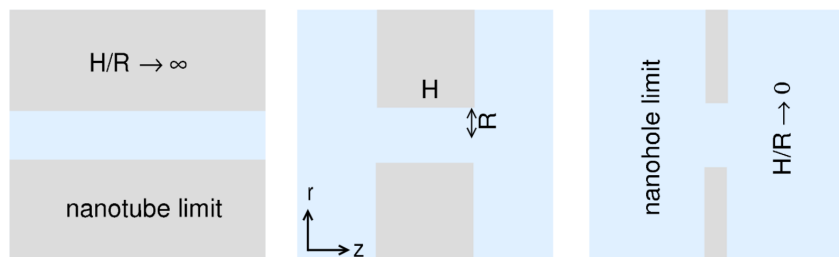
- Megkülönböztethetünk szerkezeti bemeneti paramétereket, amelyeket a pórus előállításánál határoznak meg és később nem vagy nehezen lehet megváltoztatni. Ilyen szerkezeti bemeneti paraméter a pórus hossza (H), amely megfelel a két tömbfázisú elektrolitot elválasztó membrán vastagságának, a pórus sugara (R), a pórus belső falára felvitt felületi töltéssűrűség (σ) illetve a töltésmintázat ($\sigma(z)$).



2.1. ábra. A nanopóruson átfolyó áram meghatározására szolgáló kísérleti berendezés vázlata látható a bal oldali ábrán [31]. A vizsgált nanopórusos modellrendszer vázlatos rajza jelölve a bemeneti (input) paramétereket (jobb oldali ábra).

- A bemeneti paraméterek másik csoportja a kísérletekben könnyen változtatható; ezek a sókoncentráció (c), amely változtatható a membrán jobb és bal oldalán, de ebben a munkában ezek egyenlők a két oldalon, továbbá az ionok töltése (z_i) és az alkalmazott feszültség (U).

A 2.2. ábrán a szimulációkban alkalmazott pórusgeometriákat mutatom be. A bal oldali ábrán a végtelen hosszú nanopórus határesetét szemléltetem. A pórus sugara ebben az esetben nagyságrendekkel kisebb, mint a pórus hossza, így a membrán két oldalán fellépő hatások nem befolyásolják a pórusban lejátszódó folyamatokat. A jobb oldali ábrán a nanolyuk határeset látható, ebben az esetben a pórus hossza kisebb, mint a sugara. A középső ábrán egy általános esetet mutatok be.



2.2. ábra. Pórusgeometriák vázlatos rajza a nanocső határesetétől ($H/R \rightarrow \infty$) a nanolyuk határesetig ($H/R \rightarrow 0$) [69].

2.2. Kimeneti paraméterek

A gyakorlati alkalmazás során a nanopórusos rendszerre feszültséget kapcsolnak (2.1. ábra bal oldali panele) és a pórusba belépő ionok áthaladásának hatására fellépő változást mérik, azaz áram-feszültség karakterisztikákat ($I-U$ görbék) vesznek fel (2.3. ábra). Adott bemeneti paraméterekkel rendelkező nanopórusos rendszer a különféle bemenő paraméterekre különböző mérhető kimeneti mennyiségeket ad válaszul, amikből különböző válaszfüggvények állíthatók elő. A bemeneti és kimeneti paraméterek jelölését és pontos megnevezését az 2.1. táblázat tartalmazza.

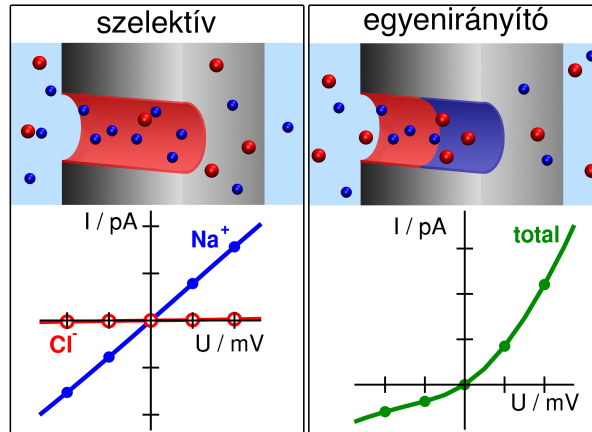
A szimulációk által szolgáltatott legfontosabb eredmény az iontranszportot jellemző részecskeáram-sűrűség ($\mathbf{j}_i(\mathbf{r})$) az i -edik komponensre. A részecskeáram ennek a póruskeresztmetszetre (A) vett felületi integráljából számítható:

$$J_i = \int_A \mathbf{j}_i \cdot d\mathbf{a}. \quad (2.1)$$

A teljes részecskeáram ezeknek az összege: $J = \sum_i J_i$. A töltéssel (q_i) való szorzással meghatározható mind a teljes elektromos áram (I), mind a különböző ionok által szállított elektromos áramok (I_i) nagysága is:

$$I = \sum_i q_i J_i = \sum_i I_i. \quad (2.2)$$

Az egyedi ionok áramai kísérleti úton nehezen szétválaszthatók, vagy nem is mérhetők, ezért előnyös, hogy a modellezésben ez könnyen megvalósítható és így teljesebb képet kaphatunk az eszköz működéséről.



2.3. ábra. Egyenletesen töltött és bipoláris nanopórusos rendszer áram-feszültség ($I-U$) karakterisztikái [70].

2.3. Válaszfüggvények

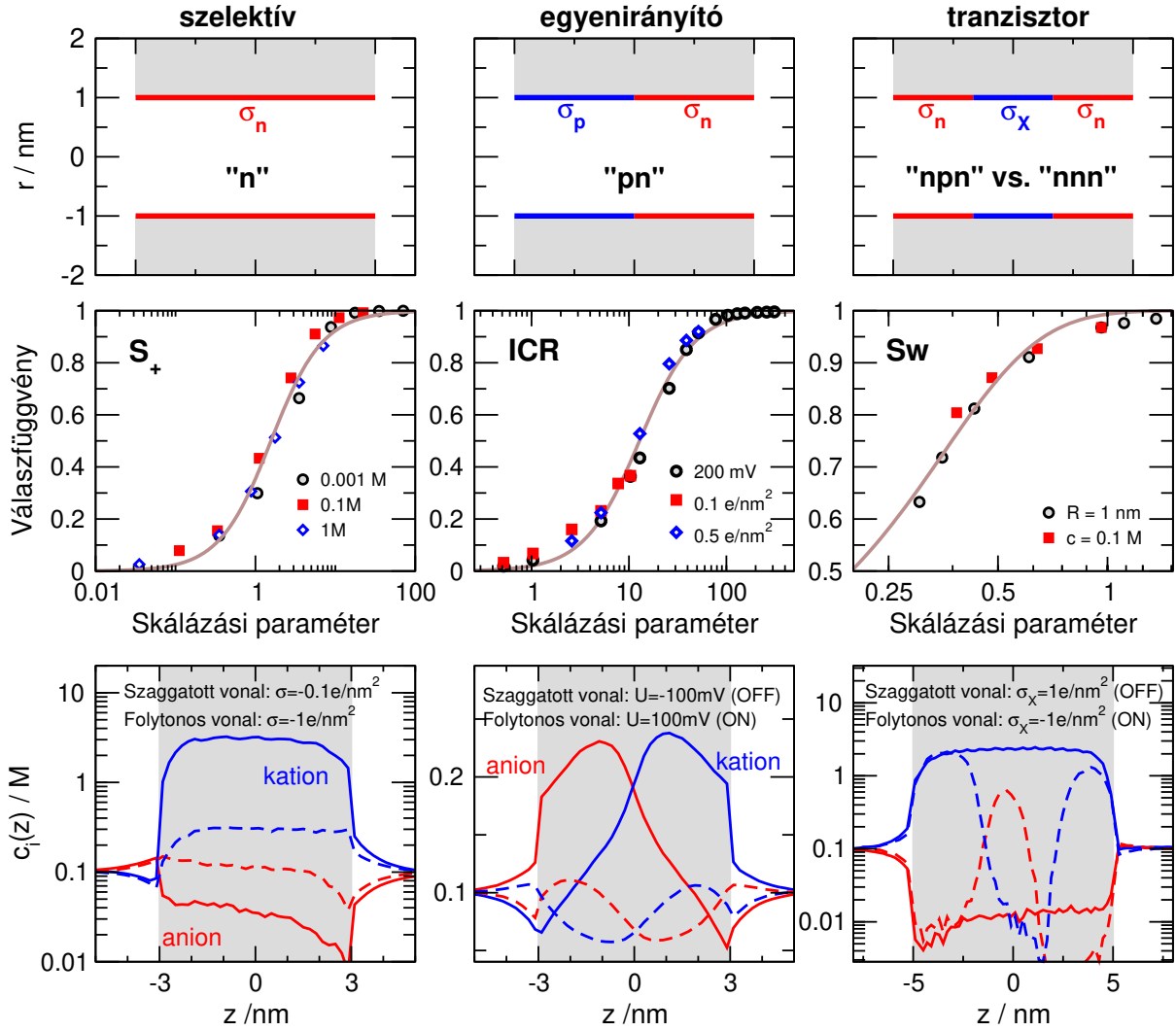
A pórus belső falán kialakított töltésmintázat teszi lehetővé, hogy a pórus különböző vezetési tulajdonságokat mutasson. Az, hogy melyik pórusnak mi a válaszfüggvénye, attól függ, hogy a nanopórus falán milyen a töltésmintázat (2.4. ábra, felső sor).

Ha a pórus belső falára töltött kémiai csoportokat viszünk fel egy adott térrészben, a pórusban levő ionok elektromos kettősréteget formálnak a pórusban, emiatt a pórus adott térrészében megnő az ellenionok (negatívan töltött falnál ezek a kationok) mennyisége, a koionoké (negatívan töltött falnál ezek az anionok) pedig csökken. A koionokra nézve kiüresedési zónák jönnek létre, melyek ellenállása nagy az adott ionra. A kiüresedési zóna olyan térrész a nanopórusban, amelyben egy adott komponens koncentrációja kicsi, ez látható 2.4. ábra alsó sorában (fontos a koncentráció logaritmikus skálája). Axiális irányban a különböző zónák sorba kapcsolt ellenállásokként értelmezhetők: ha egy zóna ellenállása megnő, akkor a teljes pórusé is megnő. Az axiális koncentrációprofilok azt szemléltetik, hogy nagyobb σ értéknél a kation- és anionprofilok jobban szétválnak, mivel a nagyobb töltéssűrűség jobban vonzza a kationokat és jobban taszítja az anionokat. A molekuláris mechanizmusoknak a koncentrációprofilok segítségével végzett részletesebb analízisét az 5. fejezetben mutatom be.

Itt most a 2.4. ábra középső sorára koncentrálok, és bemutatom, hogy a különböző töltésmintázatokhoz milyen input-output viszonyok, azaz milyen válaszfüggvények tartoznak. Ez a középső sor a válaszfüggvényeket ábrázolja valamilyen skálázási paraméter függvényében. A skálázási paramétert a bemeneti paramétereiből állítjuk össze, és ha a válaszfüggvény egy egyértelmű sima, monoton függvénye a skálázási paraméternek, akkor

2.1. táblázat. Bemeneti és kimeneti paraméterek táblázatos összefoglalása.

Bemeneti paraméterek	
Feszültség:	U
A pórus hossza:	H
A pórus sugara:	R
Elektrolit koncentrációja:	c
Felületi töltéssűrűség:	σ
Ionok töltése:	$q_i = z_i e$
Kimeneti paraméterek	
Részecskeáram:	J_i (2.1 egy.)
Teljes részecskeáram:	$J = \sum_i J_i$
Elektromos áram:	$I_i = z_i e J_i$
Teljes elektromos áram:	$I = \sum_i I_i$
Válaszfüggvények	
Szelektivitás:	S_+ (2.3 egy.)
Egyenirányítás:	ICR (2.4 egy.)



2.4. ábra. A háromféle töltésmintázathoz tartozó nanoeszközre vonatkozó eredmények balról jobbra láthatók. Bal oldali oszlop: szelektív pórus egyenletesen töltött (σ_n) fallal ('n'); középső oszlop: egyenirányító bipoláris pórus $\sigma_p = \sigma$ és $\sigma_n = -\sigma$ töltéssűrűségű tartományokkal ('pn'); tranzisztorként viselkedő pórus, ahol az áram a középső tartomány töltéssűrűségével (σ_X) hangolható; a nyitott (ON) és a zárt (OFF) állásokat a $\sigma_X^{\text{ON}} = -\sigma$ és $\sigma_X^{\text{OFF}} = \sigma$ töltéssűrűségekkal definiáljuk.

Felső sor: a töltésmintázat vázlata.

Középső sor: a skálázási görbék (válaszfüggvény vs. skálázási paraméter; ezek definíciója a főszövegben található) a három esetre.

Szelektív pórus válaszfüggvénye: S_+ (2.3. egyenlet).

Egyenirányító pórus válaszfüggvénye: ICR (2.4. egyenlet).

Tranzisztor válaszfüggvénye: S_w (2.5. egyenlet).

A barna vonalak az összes szimulációs pontra illesztett szigmoid görbék (mestergörbék).

Alsó sor: koncentrácioprofilok, szürkével jelöltem a pórusrégiót.

Szelektív pórus: kation (kék) és anion (piros) profilok két különböző σ értékre.

Egyenirányító pórus: kation (kék) és anion (piros) profilok $U = 100$ mV (ON) és $U = -100$ mV (OFF) feszültségekre.

Tranzisztor: kation (kék) és anion (piros) profilok $\sigma_X = -1$ e/nm² (ON) és $\sigma_X = 1$ e/nm² (OFF) felületi töltéssűrűségekre a középső tartományban [69,71,72]. Az ábra szemléltetésre szolgál; ami a kutatócsoport tevékenységét bemutató, a Magyar Kémiai Folyóiratban publikált összefoglaló cikkünkben származik [73].

a skálázhatóság jelenségéről beszélünk, ami a jelen dolgozat tárgya. A skálázhatóságot a következő fejezetben részletezem (3. fejezet), itt most a válaszfüggvényeket vezetem be.

Az egyenletesen negatívan töltött pórus ($\sigma < 0$, első oszlop a 2.4. ábrán) például szelektív lesz az ellenionra, azaz a kationra. Ekkor az eszköz válaszfüggvénye a szelektivitás, amelyet a következőképpen definiálhatunk:

$$S_+ = \frac{|J_+| - |J_-|}{|J_+| + |J_-|}, \quad (2.3)$$

ahol J_i a részecskeáram. Az S_+ értéke 1, ha a pórus tökéletesen szelektív és 0, ha egyáltalán nem szelektív (ha a kation és az anion diffúziós állandója egyenlő, lásd később az 6.1. fejezetben).

Amennyiben bipoláris nanopórusról beszélünk, a pórus egyik felében negatív ($\sigma < 0$), másik felében pozitív ($\sigma > 0$) töltések vannak a pórus belső falán (2.4. ábra 2. oszlopa). Ilyenkor az egyik régióban a kationra, a másik régióban az anionra nézve alakul ki kiüresedési zóna. Ez befolyásolja a teljes áramot. Egy bipoláris nanopórus válaszfüggvénye az egyenirányítás, ami azt jelenti, hogy az elektromos tér irányától függően a pórus más vezetési tulajdonságokat mutat. A külső feszültség módosítja a koncentrácioprofilokat (2.4. ábra középső oszlop legalsó ábrája), mert megváltoztatja az ionok potenciális energiáját. A feszültség egyik előjelénél csökkenti, az ellenkező előjelénél növeli. Az egyenirányítás felírható a teljes áramok hányadosaként ellenkező előjelű feszültségeknél $ICR = I^{ON} / I^{OFF}$. Én egy a 2.3. egyenlethez hasonló definíciót használok:

$$ICR = \frac{I^{ON} - I^{OFF}}{I^{ON} + I^{OFF}}, \quad (2.4)$$

ahol I^{ON} és I^{OFF} a teljes áramok a feszültség nyitott (U), illetve zárt ($-U$) állású előjelénél és ICR az egyenirányítás vagy rektifikáció („*ionic current rectification*”). Értéke 1, ha a pórus tökéletesen egyenirányít és 0, amikor nem, utóbbi esetben az áram vs. feszültség görbe tökéletesen szimmetrikus (2.3. ábra). A középső oszlopban a skálázási görbe (2.4. ábra, középső oszlop, középső ábra) hasonló szigmoid alakú görbét eredményez, mint a szelektív esetben és a különböző paraméterekhez tartozó pontok erre az egy mestergörbére esnek (barna színű görbe).

A harmadik fajta nanopórusról (2.4. ábra harmadik oszlopa) ebben a dolgozatban nem lesz szó, de megérdemli, hogy itt bemutassam, a skálázhatóság alapötlete ugyanis ennél a pórusnál merült fel a kutatócsoportban Máday Eszter tanulmányában. [71]

Ez a pórus három régióra osztható. A két szélső régió töltése rögzített; ez a régió határozza meg a nanopórus fő töltéshordozó ionját. Példánkban σ_n , azaz a fő töltéshordozó a kation. A középső régió töltéssűrűsége (σ_X) változtatható; ez határozza meg a

pórus nyitott vagy zárt állását. Ez egyfajta tranzistorviselkedés, ezért erre az eszközre ezentúl tranzisztorként hivatkozom. Ha $\sigma_X < 0$, akkor a póruson keresztül zavartalanul folyhat a kationok árama; ha azonban $\sigma_X > 0$, akkor ebben a régióban a kationokra nézve kiüresedési zóna alakul ki és az eszköz zárt állásba kerül.

A válaszfüggvény a kapcsolási függvény,

$$S_W = \frac{I^{\text{ON}} - I^{\text{OFF}}}{I^{\text{ON}} + I^{\text{OFF}}}, \quad (2.5)$$

ami az egyenirányítással rokonítható, amennyiben definiálunk a pórusra egy nyitott és egy zárt állást, illetve a hozzájuk tartozó áramerősségeket, I^{ON} és I^{OFF} , amelyek most két különböző σ_X értékhez tartoznak: $\sigma_X^{\text{ON}} = -\sigma$ és $\sigma_X^{\text{OFF}} = \sigma$ (a feszültség előjele nem releváns, mivel a pórus szimmetrikus). A koncentrációprofilok (2.4. ábra harmadik oszlop, legalsó ábra) azt mutatják, hogy a σ_X paraméter különböző értékeinél hogy alakul a kation (a töltéshordozó komponens) koncentrációja a középső zónában: $\sigma_X^{\text{ON}} = -\sigma$ értéknél a kation koncentrációja nagy az egész pórusban, tehát a kation vezeti az áramot, míg a $\sigma_X^{\text{OFF}} = \sigma$ értéknél a kationnak a középső tartományban kiüresedési zónája alakul ki, ekkor tehát nem vezet.

Ebben a tanulmányban [71] merült fel, hogy az eszköz viselkedése az R/λ_D aránytól függ, ahol R a pórus sugara, λ_D pedig a Debye-féle árnyékolási hossz (ezt az 5.1. fejezetben definiálom), ami a kettősréteg vastagságával azonosítható. Röviden: kiüresedési zónák akkor hozhatók létre, ha a kettősrétegek a pórus közepén átlapolódhatnak, azaz ha a R/λ_D arány kicsi. Látni fogjuk, hogy az R/λ_D arány valóban benne foglaltatik a dolgozatban levezetett skálázási paraméterben.

Érdekes módon a kutatócsoportban a különböző töltésmintázatok vizsgálata időben a logikus sorrenddel ellentétesen haladt, azaz a töltésmintázat bonyolultsági fokának sorrendjével ellentétesen: a skálázhatóságot először a tranzisztor esetében ismertük fel [71], aztán Fertig Dávid a bipoláris nanopórusra vizsgálta meg [70], és a végére hagytuk az elvileg legegyszerűbb esetet, az egyenletesen töltött szelektív nanopórust [69]. A dolgozat ez utóbbi esetre tett felismeréseket mutatja be. Erre az esetre lehetett a skálázási paramétert analitikus úton levezetni a PB elmélet segítségével [74], majd általánosítani [69], és megmutatni, hogy bipoláris nanopórusokra is érvényes [72]. Még ez a folyamat sem ebben az időrendben történt, a dolgozatban mindenesetre nem a historikus, hanem a logikus sorrendben (szelektív \rightarrow egyenirányító) mutatom be az eredményeket. Reményeim szerint az olvasó számára így sokkal érthetőbb lesz.

3. fejezet

A dolgozat célja: a skálázhatóság vizsgálata

A skálázhatóság előnyét a nanopórusok tervezési szakaszában lehet kihasználni. Legfontosabb célom, hogy egy olyan skálázási paramétert találjak, amely lehetővé teszi adott bemeneti paraméter-kombinációval rendelkező nanopórus viselkedésének predikcióját. Dolgozatom egyik alapvető kérdése:

Meg tudjuk-e becsülni az ismert bemeneti paraméterekből a kimenetet, azaz a válaszfüggvényt?

A tervem az, hogy megmutassam, hogy erre a kérdésre bizonyos körülmények között hatékonyan lehet választ adni a skálázhatóság jelenségének segítségével.

A skálázhatóság alatt azt értjük, hogy a nanopórust jellemző bemeneti paraméterekből (a_1, a_2, \dots) össze tudunk állítani egy olyan kompozit paramétert (ξ), amitől a válaszfüggvény egyértelműen függ. Ezt a ξ paramétert skálázási paraméternek hívjuk és a független változók analitikus függvénye: $\xi = \xi(a_1, a_2, \dots)$. Legyen F a válaszfüggvény, az eszköznek a mérés vagy a számítás kimeneteként kapott megfigyelhető tulajdonsága. A válaszfüggvény skálázása azt jelenti, hogy F a skálázási paraméter egyértelmű, sima és lehetőség szerint monoton függvénye: $F = f[\xi(a_1, a_2, \dots)]$. f -nek nem kell analitikus függvénynek lennie.

Az a_i paraméterek a korábban tárgyalt bemenő paramétereink (2.1. táblázat), tehát a pórushossz, a pórusugár, a felületi töltéssűrűség és töltésmintázat, a sókoncentráció, az alkalmazott feszültség és az ionok töltése. Ha kísérleti eredményekkel rendelkezünk a paraméterek egy adott kombinációjára, azaz a skálázási paraméter egy adott értékére, akkor következtetéseket vonhatunk le arra vonatkozóan, hogy a paraméterek más, de ugyanazt a skálázási paramétert adó kombinációjánál milyen lesz az eszköz viselkedése.

Egy szűkebb pórus például nagyobb elektrolit koncentráció mellett hasonlóan viselkedik, mint egy tágabb pórus kis koncentrációjú elektrolit esetén.

Általánosan: a bemeneti paraméterek egy a_1, a_2, \dots kombinációjára megjósolhatjuk az F válaszfüggvényt, ha ismerjük az F' válaszfüggvényt egy másik a'_1, a'_2, \dots paraméterkészletre, amennyiben mindkét paraméterhalmaz ugyanazt a skálázási paramétert adja: $\xi(a_1, a_2, \dots) = \xi(a'_1, a'_2, \dots)$. Ebben az esetben a válaszfüggvények is azonosak, $F = F'$, feltéve, hogy létezik az $f[\xi]$ összefüggés. Ekkor azt mondjuk, hogy az F válaszfüggvény – esetünkben a szelektivitás (S_+) és az egyenirányítás (ICR) – a ξ paraméterrel skálázódik.

Az f tehát a ξ és az F közötti kapcsolatot fejezi ki. Látni fogjuk, hogy a skálázás akkor tökéletes, ha erre a függvényre egy analitikus formulát kapunk. Egy ilyen analitikus formula csak bizonyos határesetekben létezik, de reménykedünk benne, hogy a skálázás más esetekben is működik, ha csak közelítőleg is. Mindehhez az szükséges, hogy megfelelően definiáljuk az F -et, és hogy találjunk egy megfelelő ξ -t. Az 6.1. fejezetben megmutatom, hogy egy végtelen hosszú, negatívan töltött pórusra a PB elméletből a ξ levezethető. Ebben a bevezetőben leírom, hogy mi az a szakirodalmi háttér, ami elvezetett bennünket ehhez a levezetéshez.

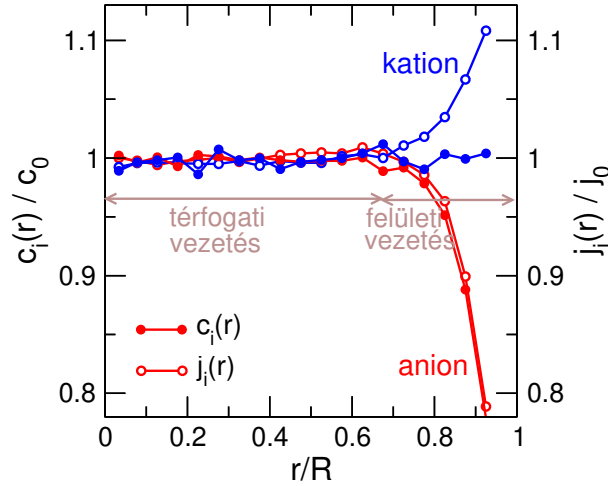
A válaszfüggvény gyakran egy egységdimenziójú szám, amely a bemeneti és kimeneti mennyiségek közötti kapcsolatot fejezi ki. Fontos példa erre a Dukhin szám, amely a felületi és a térfogati vezetés arányát jellemzi:

$$\text{Du}^{\text{out}} = \frac{\kappa^\sigma}{\kappa^b h}, \quad (3.1)$$

ahol κ^σ a felületi vezetés, κ^b a térfogati vezetés, h pedig egy, az adott geometriára jellemző távolságparaméter, a kolloid részecske vagy a pórus sugara. Az „out” index azt jelzi, hogy a κ^σ és κ^b vezetőképességek a mérések vagy számítások kimeneti eredményei, ilyen értelemben tehát a Du^{out} válaszfüggvénynek tekinthető, azaz az F -fel rokon mennyiség.

Ennek a paraméternek az ötlete Bikerman [75] nevéhez fűződik még az 1940-es évekből. További szerzők (Overbeek, Dukhin, Lyklema) [76–80] vették át az ötletet az elektroforetikus jelenségek tanulmányozására. Maga Dukhin ezt a számot Rel-nek [79] nevezte kihangsúlyozandó, hogy a kétféle vezetés arányáról szól. Lyklema volt az, aki Dukhin előtt tisztelegve bevezette a Dukhin szám elnevezést [81].

A 3.1. ábrán szemléltetem a térfogati és felületi vezetést. Az ábra a negatív felületi töltés miatt szétváló radiális kation és anion profilokat ($c_i(r)$) mutatja, amikkel együtt az áramsűrűség axiális komponense ($j_{i,z}(r)$) is szétválík. A felület mellett az elektromos kettősrétegben történik meg ez a szétválás, azaz itt a felületi vezetés érvényesül. Amennyiben a pórus sugara nagyobb, mint a kettősréteg vastagsága, a pórus közepén kialakul egy tömbfázisú tartomány, ahol ugyanannyi kation van, mint anion a töltésem-



3.1. ábra. A térfogati vezetés (ahol nem válik szét a $c_i(r)$ és $j_i(r)$ profil) és a felületi vezetés (ahol a kationokra (kék) és anionokra (piros) szétválik a $c_i(r)$ és $j_i(r)$ profil) tartományai. A $c_i(r)$ koncentrációprofilokat és a $j_i(r)$ részecskeáram-profilok z -komponensét normalizáltuk az $r = 0$ -nál lévő tömbfázisbeli értékekkel, amelyeket c_0 és j_0 jelöl. Az ábra a Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (NP+LEMC) eredményeket mutatja $R = 4$ nm, $H = 6$ nm, $\sigma = -0.1$ e/nm² és $U = 10$ mV esetén.

legesség miatt (tételezzünk fel 1:1 elektrolitot). Ebben a tartományban tehát a térfogati vezetés érvényesül.

Látható, hogy a felületi vezetés tartománya szelektív a kationra, míg a térfogati vezetés tartománya nem szelektív. Egy szelektív nanopórusban jellemzően felületi vezetés történik, míg egy nem-szelektívben térfogati. Ezek a szélsőséges esetek.

Engem azonban az érdekelt, hogy mi történik a két szélső eset között, és hogy hogyan tudom kvantifikálni az egyikből a másikba történő átmenetet. Emiatt a Du^{out} helyett a szelektivitást (S_+) választottam válaszfüggvénynek, mert ez precízen definiálható (2.3. egy.).

Mivel Du^{out} kimeneti mennyiségeket tartalmaz, nem alkalmas skálázási paraméternek. Felmerült tehát az igény egy egyszerű, az eszköz bemeneti paramétereitől függő paraméter kidolgozására, ami egyben az eszköz viselkedésének jellemzésére is alkalmas. Az irodalomban a következő formulát találtuk:

$$Du^{\text{Bikerman}} = \frac{|\sigma|}{ecR}. \quad (3.2)$$

Az elnevezést illetően a Bikerman-Dukhin szám illetve a Dukhin szám egyaránt használatos, mi az utóbbit használjuk. Bazant és mtsai. cikkeiben fordult elő elsőként [82, 83], de később számos más kutatócsoport munkájában is megjelenik [10, 11, 84–93], amik közül kiemelhetők Bocquet és mtsai. cikkei [10, 86, 90, 92].

Ez a paraméter alapvetően a kettősrétegben lévő ellenion-többlet és a tömbfázisban

lévő ionok mennyiségének hányadosa. Alapvető megfontolások alapján a következőképpen lehet levezetni. Egy 1:1 elektrolit esetében, ha feltételezzük a koionok tökéletes kizárását, a többlet ellenion-mennyiség ($|\sigma|2\pi RH$) arányos a felületi töltéssűrűséggel (σ) és a pórus felületével ($2\pi RH$), míg a tömbfázisú elektrolitban lévő töltéshordozók össz mennyisége ($2cR^2\pi H$) arányos a térfogati ionsűrűséggel (c , a 2-es szorzó azért kell, mert a kationok és az anionok is vezetnek) és a térfogattal ($R^2\pi H$). Az előbbi κ^σ -ra, míg az utóbbi a κ^b -re jellemző. Elosztva őket egymással és a h paramétert (a 3.2. egyenletből) a sugárral azonosítva megkapjuk a Du^{Bikerman} számot.

A Du^{Bikerman} Dukhin szám (3.2. egy.) tehát az input paraméterekből lett összeállítva, és így a ξ skálázási paraméterrel rokon. Szimulációink megmutaták, hogy valóban használható skálázási paraméterként. Több cikkben [69,72] használtuk is ezt a Dukhin számot skálázási paraméterként, de csak később vezetjük le a végtelen pórus határesetre [74].

Nem volt elvárható, hogy a sokféle sugár/hossz arányú (R/H) és sokféle felületi töltésmintázatú (egyenletes vs. bipoláris) nanopórusban ez a Dukhin szám mindig megfelelően működjön skálázási paraméterként. Egy adott esetben kaphattunk egy szép $f[\xi]$ görbét (lásd a 2.4. ábra középső sora), de más esetekre a görbe nem feltétlenül esett egybe ezzel. Célunk azonban az, hogy olyan skálázási paramétert találjunk, ahol a különböző paraméterekhez tartozó görbék egybeesnek, azaz a skálázás univerzális.

Akkor jó a skálázás, ha csak egyetlen f létezik.

Amennyiben a pórus hossza összemérhető a sugarával, a Dukhin szám az axiális hatások megjelenése miatt (lásd 5. fejezet) például nem feltétlenül megfelelő paraméter. A dolgozatban megmutatom, hogy milyen körülmények között megfelelő mégis a Dukhin szám, illetve javaslok egy módosított paramétert, ami a nanolyuk határesetben jobban működik ($H \rightarrow 0$). Azt is megmutatom, hogy ez a módosított paraméter a bipoláris nanopórusok esetében is megfelelő.

4. fejezet

Alkalmazott modellek és módszerek

Ebben a fejezetben röviden ismertetem az alkalmazott modelleket és módszereket olyan fokig, hogy a dolgozat megértését lehetővé tegye. További módszertani részletek a Függelékben (9. fejezet) találhatóak.

A nanopórus modellje egy hengeres pórus, mely áthatol egy membránon (2.2. ábra jobb oldali panel). A pórus és a membrán falai merevek, az ionok átlapolódása a falakkal tiltott:

$$u_{iw}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{ha } r < d_i/2 \\ 0, & \text{ha } r \geq d_i/2 \end{cases} \quad (4.1)$$

ahol r a faltól mért merőleges távolság. Az előírt felületi töltéssűrűséget úgy oszlattam el a pórus belső falán, hogy egy 0.2×0.2 nm-es rácson egyenletesen helyeztem el frakcionális $z^w e$ ponttöltéseket úgy, hogy a töltéssűrűség az előírt legyen: $\sigma = N^w z^w e / (2\pi R H)$, ahol N^w a ponttöltések száma.

A munkám során az elektrolitok primitív modelljét (PM) használtam, azaz az ionokat töltéssel rendelkező merev gömbként kezeltem. A $z_i e$ iontöltések az ionok középpontjában helyezkednek el ponttöltés formájában. Az oldószert (esetünkben a vizet) ebben a modellben implicit módon kezeljük, vagyis kontinuumként modellezzük. Ez egy redukált modell, ahol a szabadsági fokok számát redukáljuk úgy, hogy a víz ionokra gyakorolt hatását különböző függvényekkel helyettesítjük:

1. **Energetikai hatás:** A víz töltésárnyékoló képességét az ionokat modellező töltött merev gömbök között ható Coulomb-potenciál nevezőjében az $\epsilon = 78.5$ dielektromos állandóval vesszük figyelembe:

$$u_{ij}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{ha } r < (d_i + d_j)/2 \\ \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, & \text{ha } r \geq (d_i + d_j)/2 \end{cases} \quad (4.2)$$

ahol u_{ij} a Coulomb-kölcsönhatás erőssége két tetszőleges ion között, d_i az i -edik ion átmérője (a szimulációimban ez rögzített: $d_- = d_+ = 0.3$ nm), r pedig a két ion távolsága. Hasonló potenciál hat az ionok és a fali töltések között is.

2. **Dinamikai hatás:** A víz azon hatását, hogy az ionok mozgását a sűrűdácson keresztül befolyásolja, a NP transzportegyenletben egy $D_i(\mathbf{r})$ diffúziós együtthatóval vesszük figyelembe:

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{kT} D_i(\mathbf{r}) c_i(\mathbf{r}) \nabla \mu_i(\mathbf{r}), \quad (4.3)$$

ahol $\mathbf{j}_i(\mathbf{r})$ az áramsűrűség, amely az egységnyi felületen átáramlott anyagmennyiség, $D_i(\mathbf{r})$ a diffúziós együttható, $c_i(\mathbf{r})$ a koncentráció, $\nabla \mu_i(\mathbf{r})$ az elektrokémiai potenciál gradiense. Ez a stacionárius transzport hajtóereje.

Az elektrokémiai potenciál a következőképpen definiálható:

$$\mu_i(\mathbf{r}) = \mu_i^0 + kT \ln c_i(\mathbf{r}) + \mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r}), \quad (4.4)$$

ahol μ_i^0 a standard kémiai potenciál, egy helytől nem függő tag, amely nem jelenik meg a számításokban. $\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ a többlet kémiai potenciál, amely leírja a rendszer részecskéi között fellépő, illetve a rendszer és a külső tér között kialakuló kölcsönhatásokat és az alkalmazott feszültséget is. A Poisson-Nernst-Planck (PNP) elmélet esetében a többlet tag az ionoknak az átlagos $\Phi(\mathbf{r})$ elektromos potenciállal való kölcsönhatására korlátozódik:

$$\mu_i^{\text{PNP}}(\mathbf{r}) = \mu_i^0 + kT \ln c_i(\mathbf{r}) + q_i \Phi(\mathbf{r}), \quad (4.5)$$

ahol $\Phi(\mathbf{r})$ pedig a teljes átlagos elektromos potenciál. Tehát a PNP és az NP+LEMC módszereknél az elektrokémiai potenciál közötti különbség az átlagtéren túli („*beyond mean field*”, BMF) potenciál:

$$\mu_i^{\text{BMF}}(\mathbf{r}) = \mu_i(\mathbf{r}) - \mu_i^{\text{PNP}}(\mathbf{r}) = \mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r}) - q_i \Phi(\mathbf{r}). \quad (4.6)$$

Korábbi kutatások alapján [94] kutatócsoportunk vezette be a BMF tagot [94] annak meghatározására, hogy a PNP elmélet mekkora hibát vét az átlagtér-közelítés használatával statisztikus mechanikai szempontból.

Az NP egyenletben szerepel a $c_i(\mathbf{r})$ koncentrációprofil és a $\mu_i(\mathbf{r})$ elektrokémiai potenciálprofil. Ezek között szükségünk van valamilyen összefüggésre, a probléma tehát csak úgy oldható meg, ha az NP egyenlet mellé odarakunk valamilyen statisztikus mechanikai elméletet, ami ezt az összefüggést biztosítja. A dolgozatban kétféle statisztikus mechanikai módszert használok erre a célra.

1. **NP+LEMC módszer:** Az egyik a Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (LEMC) mód-

szer, amely gyakorlatilag egy nem-egyensúlyi helyzetre kidolgozott nagykanonikus Monte Carlo (GCMC) szimuláció. A LEMC-szimuláció bemeneti változója a kémiai potenciálprofil, $\mu_i(\mathbf{r})$, amely egy nem-egyensúlyi rendszer esetében nem állandó, hanem helyfüggő mennyiség. Ehhez felosztjuk a rendszert kis V^α térfogatelemekre és mindegyikben rögzítjük a μ_i^α elektrokémiai potenciált, amik most különbözőek lehetnek. A kimeneti változó a koncentrácioprofil, c_i^α . Az LEMC-szimuláció tehát létrehozza a c_i^α és μ_i^α közötti kapcsolatot, amely az NP-egyenlet alkalmazásához szükséges.

Az NP-egyenletet a LEMC-szimulációkkal iteratív módon oldjuk meg egy olyan iterációs eljárással, amely biztosítja a $\nabla \cdot \mathbf{j}_i(\mathbf{r})=0$ kontinuitási egyenlet teljesülését. Így az NP+LEMC módszer a részecskeszimulációk alapján pontos megoldást ad a statisztikai mechanikai problémára, miközben a dinamikai problémára az NP egyenleten keresztül továbbra is közelítő, közvetett megoldásunk van. Az NP+LEMC módszer előnye, hogy flexibilis, mint általában a molekuláris szimulációk, és hogy szolgáltatja az ionkorrelációkat (BMF tag).

2. **PNP elmélet:** Ez egy kontinuumelmélet, ahol a $c_i(\mathbf{r})$ és $\Phi(\mathbf{r})$ függvényekkel dolgozunk. Statisztikus mechanikai szempontból az elektromos potenciálprofil és a koncentrácioprofil közötti kapcsolatot a PB elmélet szolgáltatja. Az elektromos potenciálprofil és a koncentrácioprofil kapcsolatát a Boltzmann-eloszlás írja le, de a Poisson egyenletnek is teljesülnie kell. Ezt összekapcsolva az NP-egyenlettel egy széles körben használt módszert kapunk. Az NP+LEMC módszer analógiájára NP+PB módszernek is nevezhetnénk, de a szakirodalomban leginkább Poisson-Nernst-Planck (PNP) elméletnek nevezik (kár hogy pont Boltzmann hiányzik a felsorolásból).

A két módszertan között a legfontosabb különbség, hogy a PNP a sokaságátlag számítását az átlagtér-közelítés („*mean field approximation*”) keretein belül kezeli, míg az LEMC módszer egyenként ad számot a sokaság konfigurációiról és ezek felett átlagol. A két módszer eredményeinek összehasonlításával arra a kérdésre kaphatunk választ, hogy az átlagtér-közelítés mennyire pontosan írja le a rendszer viselkedését, tehát mennyire erősek a BMF ionkorrelációk.

Az NP+LEMC és a PNP módszerek részletes leírása a 9. Függelékben található. Mindkét módszer esetében peremfeltételeket írunk elő a rendszer határain, a koncentrációkat és az elektromos potenciált, de ez tulajdonképpen megfelel annak, hogy előírjuk az elektrokémiai potenciált (lásd 9.1. ábra). Ezen peremfeltételek konstans volta biztosítja a stacionárius transzportot.

A végtelen hosszú nanopórus határesetére ($H \rightarrow \infty$) egyensúlyi számításokat alkalmaztam. Ekkor feltételezem, hogy a fluxus arányos a betöltöttséggel ($J_i \sim N_i$), ennek részletezése a 6.1. fejezetben található. Ekkor a PNP elmélet helyébe a PB elmélet lép, aminek leírása szintén a 6.1. fejezetben található. Az NP+LEMC módszer helyébe pedig a GCMC módszer lép, ahol a kémiai potenciál állandó a pórusban.

A szimulációkat kezdetben a Kutatócsoport HP klaszterén futtattam, később lehetőségem nyílt a Kormányzati Informatikai Fejlesztési Ügynökség nagyteljesítményű szuperszámítógépeit is használni [95]. Ezekben a számítógépeken nagy mennyiségű szimulációt tudtam lefuttatni és ezáltal az állapotteret részletesebben feltérképezni. A doktori munkámhoz hozzávetőlegesen 71.500 db NP+LEMC szimulációt futtattam és 800.000 CPU órát használtam el. Ilyen nagy mennyiségű szimulációt előkészíteni, majd az eredményeket feldolgozni csak bash és python scriptek, illetve C++ nyelven megírt programkódok segítségével volt lehetséges.

Az Abakus egy HP rack-ben 13db HP ProLiant DL360G6 típusú szervert, szerverenként két Intel Xeon E5504 processzort (8 mag) és 2 GB memóriát, egy HP ProLiant DL360G9 típusú szervert, szerverenként két Intel Xeon E2620v3 processzort (12 mag) és 64 GB memóriát továbbá két ProLiant DL360 Gen10 szervert, 2 Intel Xeon Scalable 4310 processzort és szerverenként 64 GB memóriát tartalmaz. Ez összesen 16 node és 148 processzormag. A szegedi HP CP4000BL szuperszámítógép 4 AMD Optreon 6174 CPU-t, 50 node-dal és node-onként 132 GB memóriával üzemelt.

5. fejezet

Axiális és radiális hatások szétválasztása koncentrációprofilok értelmezésével

A 2.4. ábra kapcsán már röviden tárgyaltam a kiüresedési zónák szerepét és hogy a koncentrációprofilok milyen kapcsolatban állnak a válaszfüggvényekkel. Mielőtt rátérnék a skálázhatóság eredményeinek ismertetésére, részletesen elemzem, hogy a rendszer molekuláris szintű működése (a koncentrációprofilok) milyen kapcsolatban áll az eszközsintű (a válaszfüggvények) működéssel.

Az eszközünk bemeneti paraméterei gyakorlati szempontból egyszerűen mérhető és változtatható mennyiségek. Ezek egyrészt a nanopórusra jellemző paraméterek, mint a pórusugár (R), pórushossz (H) és a felületi töltéssűrűség (σ), másrészt a peremfeltételeket leíró tömbfázisbeli elektrolit koncentráció (c) és az alkalmazott feszültség (U). A szimuláció elsődleges eredményei a részecskeáram adatok és az abból számított elektromos áramok ($I_i = ez_i J_i$).

Ezek mellett a szimulációk primer eredményei még a koncentrációprofilok ($c_i(z, r)$), a kémiai potenciálprofilok ($\mu_i(z, r)$), és az elektromos potenciál profilok ($\Phi(z, r)$). Ezek segítenek megérteni, hogy pontosan mi zajlik a transzportfolyamatok mögött. Mivel a rendszerünk hengerszimmetrikus, két fő paraméterünk van: a forgástengely mentén mért z koordináta és az ezen tengelytől való r távolság. Rendszerünk geometriája kijelöli azt, hogy számba kell vennünk a radiális és axiális viselkedést.

A fent felsorolt profilok közül is különös jelentőséggel bír a $c_i(z, r)$ koncentrációprofil, mivel ez mutatja meg, hogy hol vannak a rendszerben egy adott ionrafajtára vonatkozó csúcsok illetve kiüresedési zónák. Ha meg akarjuk érteni az eszköz működését, akkor a koncentrációprofilok vizsgálatával kell kezdenünk. Mivel a $c_i(z, r)$ profil ábrázolása nehézkes, megkülönböztetünk az axiális (z) és a radiális (r) koordinátáktól függő profilokat. A

kétdimenziós profilokat különböző dimenziókra átlagoljuk, ezáltal a rendszerről különböző információkat kapunk. A radiális irányra átlagolva az axiális koncentrációprofilokat:

$$c_i(z) = \frac{1}{R(z)^2 \pi} \int_0^{R(z)} c_i(z, r) 2\pi r dr, \quad (5.1)$$

míg az axiális irányra átlagolva a radiális koncentrációprofilokat

$$c_i(r) = \frac{1}{H_2 - H_1} \int_{H_1}^{H_2} c_i(z, r) dz \quad (5.2)$$

kapjuk. Az 5.1. egyenletben $R(z)$ a keresztmetszet (amire átlagolunk) sugara: a pórusban a pórusugár, a tömbfázisban a henger alakú szimulációs cella sugara. Mivel a koncentrációprofil így már csak egy egyváltozós függvény, könnyű ábrázolni a különböző esetekre.

5.1. Radiális koncentrációprofilok

Korábban már említettem, hogy a pórus szelektivitására (bipoláris pórus esetén egy adott régió szelektivitására) döntő hatással van az, hogy a pórus falánál kialakult kettősrétegek átlapolódnak-e a pórus közepén, vagy sem. Ezt a tulajdonságot jól jellemzi a λ_D/R arány, ahol

$$\lambda_D = \left(\frac{ce^2}{\epsilon_0 \epsilon k T} \sum_i z_i^2 \nu_i \right)^{-1/2}, \quad (5.3)$$

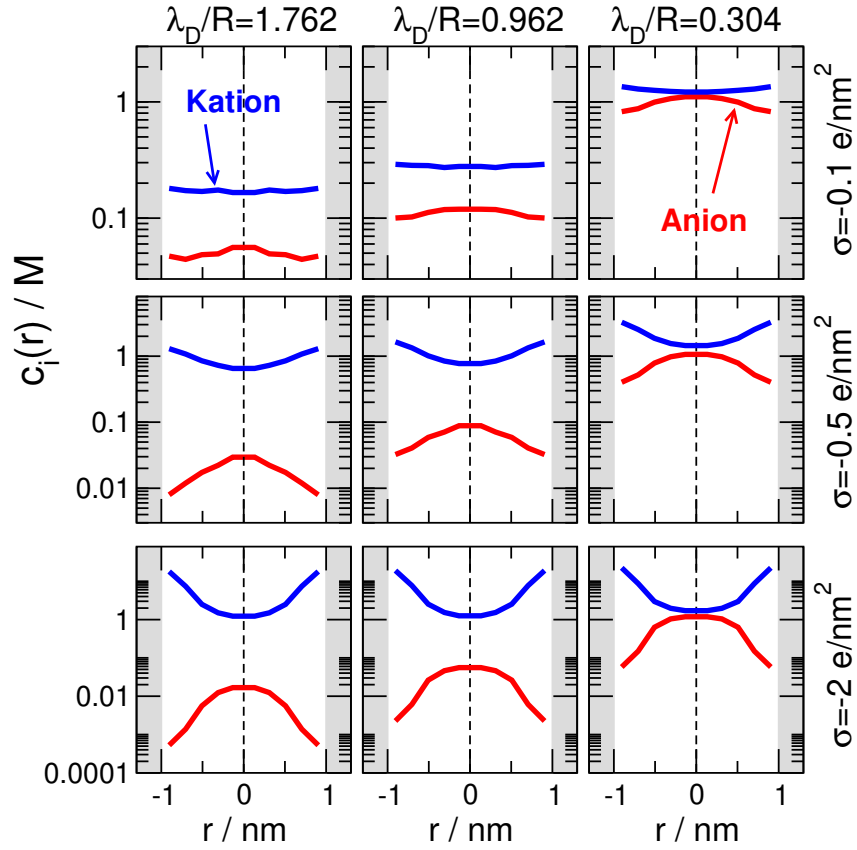
a Debye-féle árnyékolási hossz. Ebben az egyenletben ν_i az i -edik ion sztöchiometriai együtthatója, k a Boltzmann állandó (1.38×10^{-23} J/K) és T az abszolút hőmérséklet (298.15 K). Ebben a dolgozatban egy só teljes disszociációjából keletkező elektrolit oldatról lesz szó:



Ha c jelöli a sókoncentrációt a tömbfázisban, akkor az ionok koncentrációja a következőképpen számítható: $c_i = \nu_i c$. A tömbfázis töltéssemlegessége miatt fennáll továbbá, hogy $\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0$

A kettősrétegek átlapolódását radiális irányban a radiális koncentrációprofilokkal lehet szemléltetni. A 5.1. ábra mutatja a radiális profilokat eltérő λ_D/R értékekre (különböző oszlopok) 1:1 elektrolitra. A profilokat logaritmikus skálán mutatom be és tükröztem őket, hogy könnyebben látható legyen a jelenség. Az egyes oszlopokban található a különböző λ_D/R értékek, a sorokban pedig eltérő σ értékek.

A pórus sugarát rögzítettem, és a koncentrációt változtattam: kisebb c nagyobb λ_D

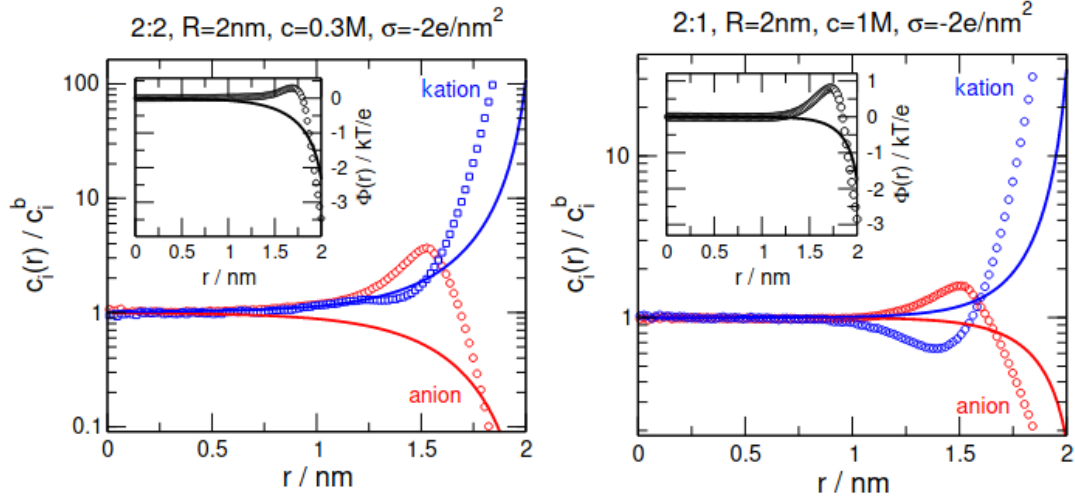


5.1. ábra. Radiális koncentrácioprofilok (a póruson a z irányban végzett átlagolással) eltérő σ és λ_D/R kombinációkra rögzített $H = 6$ nm, $R = 1$ nm és $U = 200$ mV esetén. A különböző oszlopok eltérő λ_D/R értékekre, az egyes sorok pedig eltérő σ értékekre vonatkoznak. A $\lambda_D/R = 1.762$, 0.962 és 0.304 értékeknek megfelelő koncentrációk $c = 0.03$, 0.1 , 1 M. A kék és piros görbék a kationokra, illetve az anionokra vonatkoznak. A jobb szemléltetés érdekében $r=0$ -ra tükröztem a pórusokat [69].

értéknek, azaz szélesebb kettősrétegnek felel meg. Balról jobbra haladva csökkennek a λ_D/R értékek, azaz nő a koncentráció, ez a pórus középvonalánál ($r \approx 0$) felvett értékekből is látszik. Jól látható, hogy a kation és anion profilok különbsége nagyobb, amikor a λ_D/R értéke nagyobb (bal oldali oszlop). A logaritmikus skála miatt a görbék „távolsága” az ábrán jelzi a két koncentráció arányát; ebben az ábrázolásmódban minél „messzebb” található egymástól a két görbe, annál nagyobb a koncentrációarány.

Fentről lefelé haladva azt láthatjuk, hogy a felületi töltéssűrűség növelésével a fal mellett ($r \approx R$) megnő a „távolság” az anionok és a kationok koncentrácioprofilja között. Tehát a nagyobb $|\sigma|$ érték erősebb anion-kation töltés szétválást okoz a profilokban.

A két paraméternek tehát két eltérő hatása van. A λ_D/R paraméter a pórus középvonalánál határozza meg azt, hogy kialakul-e ott egy tömbfázis, míg σ az elektromos kettősrétegben tárolt töltés mennyiségét, tehát a kationok és anionok mennyiségének különbségét határozza meg a fal mellett.

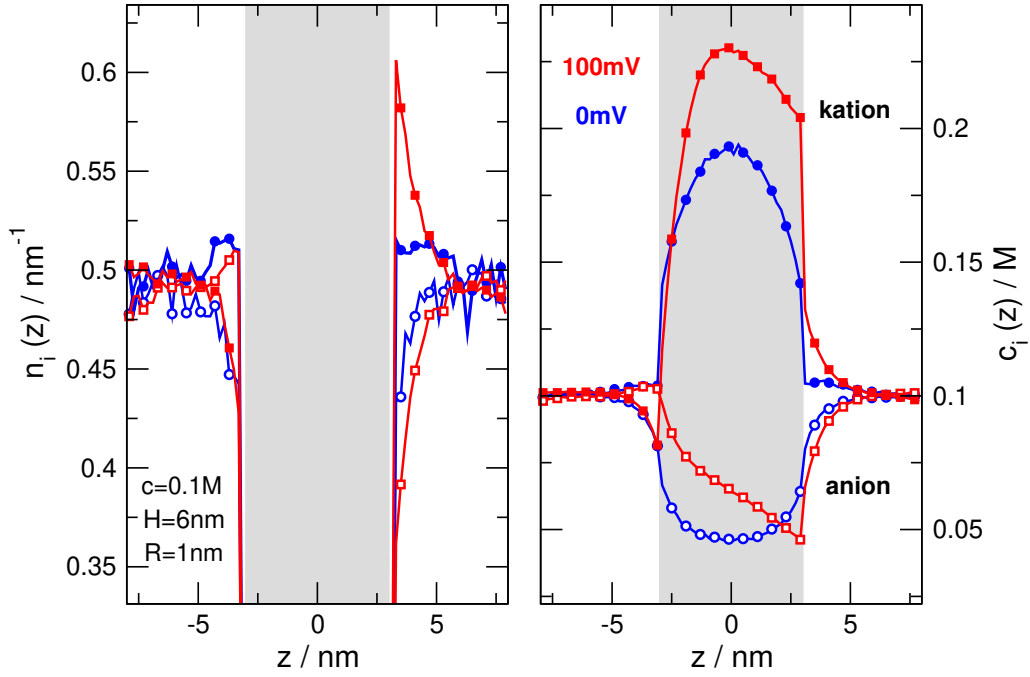


5.2. ábra. Normalizált radiális koncentrációprofilok 2:2 és 2:1 elektrolitokra végtelen hosszú pórus határesetben ($H \rightarrow \infty$). Szimbólumok és a vonalak az MC és PB eredményeket mutatják. A beszúrt ábrák a potenciálprofilokat mutatják kT/e egységben [74].

Ez alapján megkülönböztethetünk térfogati és felületi vezetést, ahogy azt a 3. fejezetben a 3.1. ábránál már említettem. Az elektromos kettősréteg - amennyiben létezik - felelős a felületi vezetésért, miközben a pórus közepén elhelyezkedő tömbfázis - ha létezik - felelős a térfogati vezetésért. A λ_D/R és σ paraméterekkel lehet befolyásolni, hogy a térfogati és a felületi vezetések közül melyiknek legyen nagyobb súlya a teljes vezetésben.

Látszik, hogy akkor nagyobb a pórus szelektivitása, amikor $|\sigma|$ nagyobb ($S_+ \sim |\sigma|$), illetve amikor λ_D/R nagyobb ($S_+ \sim \lambda_D/R$). Később látni fogjuk, hogy valójában a skálázási paraméter λ_D^2/R -rel lesz arányos, azaz $1/(cR)$ -rel. Ebből már látszik a 3.2. egyenletben bevezetett Dukhin szám mögötti tartalom.

A radiális koncentrációprofilokból a kettősréteg szerkezetére is következtethetünk. Ez akkor lesz különösen fontos, amikor multivalens ionokkal lesz dolgunk. Ekkor fellép a töltésinverzió jelensége, azaz a fal mellett a kationok olyan erősen vonzódnak a pórus töltéséhez, hogy „túltöltik” a falat („*overcharging*”). Ekkor a fal az első kationréteggel együtt gyakorlatilag pozitív töltésű lesz, ami egy anioncsúcsot eredményez a második rétegben. A 5.2. ábrán láthatóak ezek a profilok 2:2 és 2:1 elektrolitokra. Fontos hangsúlyozni, hogy a töltésinverziót (ami egy kísérletileg kimutatható jelenség) csak a MC szimuláció reprodukálja, a PB elmélet nem.



5.3. ábra. Axiális koncentrációprofilok $U=0$ és 100 mV feszültség esetén $H=6$ nm hosszú pórusokra. A kationokhoz tartozó görbéket teli, az anionokhoz tartozókat pedig üres szimbólumokkal ábrázoltam. Az árnyékolt szürke terület a pórus régiót jelöli.

5.2. Axiális koncentrációprofilok

A fent leírt két radiális hatásnak akkor van kiemelt szerepe, ha a pórus hossza sokkal nagyobb, mint a sugara. Amikor nagyságrendekkel nagyobb (végtelen hosszú pórus határeset $H \rightarrow \infty$), akkor a radiális hatás a domináns. A végtelen pórusra végrehajtott számításokban (periodikus határfeltétel a z irányban) csak ez van jelen.

Amikor a pórus hossza összemérhető a sugarával, a pórus két végénél kialakuló elektromos kettősrétegnek elhanyagolható hatása van a pórus közepén. Ezeket, a membrán mellett kialakuló kettősrétegeket az 5.3. ábra szemlélteti. Az ábra kétféleképpen mutatja ugyanazokat a profilokat. A $c_i(z)$ profilt az 5.1. egyenlet definiálja és azt mutatja, hogy mi az adott ion lokális sűrűsége z helyen. Ez a fajta ábrázolásmód akkor hasznos, ha a pórusbeli koncentrációkra vagyunk kíváncsiak (általában így van). Az ábrán ez dominál, mert a pórusban nagyobb az ellenionok lokális koncentrációja, mint a tömbfázisban.

Ezen az ábrán azonban nem látszik jól a membrán két oldalán kialakuló kettősrétegek szerepe. Ehhez a vonalsűrűséget

$$n_i = A(z)c_i(z) \quad (5.5)$$

kell definiálni („*line density*”), ami az ionok teljes mennyiségével arányos a z helyen (itt nem osztunk a keresztmetszettel, hanem egységnyi hosszúságú Δz szakaszra normalizálunk). Itt már jól látszik, hogy jelentős mennyiségű ion halmozódik fel a membrán két

oldalán.

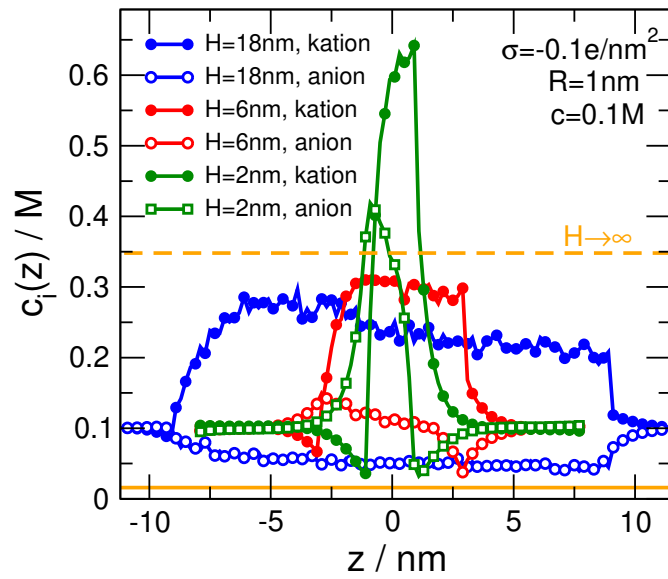
Ezek a kettősrétegek két okból alakulnak ki:

- Ha nagy a felületi töltéssűrűség (σ), akkor jelentős mennyiségű ellenionra van szükség annak semlegesítéséhez. Amennyiben a pórus rövid, akkor ez a semlegesítés nem feltétlenül a póruson belül lévő ellenionokkal történik meg, hanem a póruson kívül, a membrán mellett lévő ellenionokkal. Ezeket mutatja az 5.3. ábrán a $U=0$ mV-hoz tartozó kék színű szimmetrikus görbe. A kettősréteg mindkét oldalon megjelenik és mindkettő pozitív töltésű, azaz több a kation, mint az anion.
- Ha feszültséget kapcsolunk a membránra, akkor ez a feszültség polarizálja a membránt: a membrán egyik felén negatív, a másik felén pozitív kettősréteget alakít ki. Hogy mekkora töltés halmozódik ebben a kettősréteg-párban, az a membrán kapacitásától függ. Az 5.3. ábrán a $U=100$ mV-hoz tartozó piros színű aszimmetrikus görbe mutatja ezt az esetet.

A bal oldali ábrán a $n_i(z)$ profil azt mutatja, hogy milyen nagy mennyiségű ion képes a fal mellett felhalmozódni a pórushoz képest. A töltés pontos mennyisége kiszámítható a töltésprofil ($\sum_i z_i c_i(z)$) integráljából. Mennyiségét a $Q = CU$ összefüggésből is megbecsülhetjük, ha ismerjük a membrán kapacitását, amire a $C \sim \epsilon/H$ összefüggésből következtethetünk. A jobb oldali ábrán a $c_i(z)$ profil azt mutatja, hogy érzékenyen függ a koncentrációprofil (és így a szelektivitás) a feszültség értékétől. Amíg a radiális hatások a pórus sugár és a koncentráció (λ_D -en keresztül) vezérelte, addig axiális irányban a feszültség egy meghatározó bemeneti paraméter.

A pórus hossza is nyilvánvalóan befolyásolja a pórusban lévő koncentrációprofilokat, és következésképpen a szelektivitást. Az 5.4. ábra a pórushossz különböző értékeire vonatkozó profilokat mutatja. Ha azt szeretnénk felmérni, hogy a pórusbejáratok hogyan befolyásolják a pórus belsejét, akkor az árnyékolási hosszának a pórus hosszához való viszonyát, λ_D/H -t használhatjuk ennek a hatásnak a számszerűsítésére. A bejáratnál felhalmozódó töltés hatása mintegy „behatol” a pórusba. A behatolás mértéke és az, hogy eléri-e a pórus közepét, legalábbis első közelítésben, a λ_D/H aránnyal jellemezhető. Ha $\lambda_D/H > 0.5$, akkor a két oldalról tengelyirányban benyúló kettősrétegek közepén átfedik egymást.

A kationkoncentráció nagyobb a $H \rightarrow \infty$ határesetben, mint a $H = 18$ nm-es esetben (az anionkoncentráció ugyanakkor kisebb). Ennek oka, hogy a GCMC-szimulációkban a töltésemlegesség érvényesül $H \rightarrow \infty$ esetén, míg a véges pórusnak nem kell töltésemlegessé lennie, ahogy azt fentebb elemeztem. Ahogy a pórushossz $H = 18$ nm-ről tovább csökken, úgy emelkedik mind a kationok, mind az anionok lokális koncentrációja a pórusban. Az anionok relatív mennyiségének növekedése csökkenő szelektivitást eredményez.



5.4. ábra. Axiális koncentrációprofilok (a póruson r irányban történő átlagolással kapva) különböző pórushosszak ($H = 2, 6, 18$ nm) esetén $\sigma = -0.1 \text{ e/nm}^2$, $R = 1$ nm és $c = 0.1 \text{ M}$ esetén, ahogyan azt az NP+LEMC szimulációkból 200 mV feszültséggel kaptuk. A teli és üres szimbólumok a kationokra, illetve anionokra utalnak. A szaggatott és a folytonos narancssárga vonalak a $H \rightarrow \infty$ határértékre vonatkozó kation- és anionprofilokat jelölik [69].

6. fejezet

Egyenletesen töltött szelektív nanopórusok

6.1. Végtelenül hosszú nanopórus határeset

Első lépésben megvizsgálom a végtelenül hosszú pórus határesetét, mivel ekkor az axiális hatásokkal nem kell törődni. Ez az a közelítés, amikor a pórus sugara sokkal kisebb a pórus hosszához képest ($H/R \rightarrow \infty$). Megmutatom, hogy ebben a határesetben a 6.2. egyenletben definiált Dukhin szám jó skálázási paraméter a PB elmélet alapján.

6.1.1. A Dukhin szám levezetése

Első lépésben alakítsuk át a Du^{Bikerman} Dukhin számot! 1:1-es elektrolitra a Debye hossz kifejezhető a $l_B = 2e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon kT$ Bjerrum hosszal:

$$\lambda_D^2 = 1/(8\pi l_B c). \quad (6.1)$$

Ekkor a Du^{Bikerman} Dukhin szám felírható a következő formában:

$$Du^0 = -\frac{\sigma 8\pi l_B \lambda_D^2}{eR}. \quad (6.2)$$

A negatív előjelet az indokolja, hogy a Du^0 számra pozitív értéket szeretnénk kapni $\sigma < 0$ mellett. A kationszelektivitást választottuk ugyanis válaszfüggvényként, ez pedig $\sigma < 0$ mellett lesz pozitív szám. Használhatnánk abszolút értéket, mint a 6.2. egyenletben, de levezetésünk multivalens elektrolitokra, ezen belül aszimmetrikus $m:n$ elektrolitokra is igaz lesz. Ekkor viszont a σ előjele számít, mivel a szelektivitás más viselkedést mutat pozitív és negatív felületi töltéssűrűségekre.

Második lépésben kissé át kell alakítanunk a S_+ válaszfüggvényt, mivel a végtelen

pórusra nem NP+LEMC vagy PNP szimulációkat futtattunk, hanem egyensúlyi GCMC vagy PB számításokat, azaz nem számoltunk áramokat. Az egyensúlyi számítások az egymással versengő ionok egyensúlyi mennyiségét szolgáltatják a pórus egységnyi hosszára vonatkoztatva:

$$N_i = \int_0^R c_i(r) 2\pi r dr, \quad (6.3)$$

ahol $c_i(r)$ a radiális koncentrácioprofil (ld. 5.2. egy.). Ezt a mennyiséget nevezhetjük betöltöttségnek vagy adszorpciónak is. A kétféle szelektivitást az NP egyenlet alapján kapcsoljuk össze egymással. A transzport csak a z irányban történik, ezért az NP-egyenlet z -komponensét a következőképpen fejezzük ki:

$$j_{i,z}(r) = -\frac{D_i}{kT} c_i(r) \left(\frac{\partial \mu_i(z,r)}{\partial z} \right)_r = \frac{D_i}{kT} c_i(r) z_i e E_z. \quad (6.4)$$

Mivel a végtelen pórusban c és μ_i^{ex} nem függ z -től, a z -függést egyedül a külső elektromos potenciál hordozza, azaz $(\partial \mu_i / \partial z)_r = z_i e (\partial \Phi / \partial z)_r = -z_i e E_z$, ahol E_z az alkalmazott elektromos tér. Azt is feltettük, hogy $D_+ = D_-$. A 6.3. és 6.4. egyenleteket felhasználva a teljes részecskeáram az i -edik ionra:

$$J_i = \int_0^R j_{i,z}(r) 2\pi r dr = \frac{e E_z D_i}{kT} z_i N_i. \quad (6.5)$$

$|J_i|$ tehát arányos $D_i |z_i| N_i$ -vel. A szelektivitás 2.3. egyenletben meghatározott definícióját a 6.5. egyenleten keresztül az N_i alapú definícióhoz kapcsoljuk:

$$S_+ = \frac{D_+ z_+ N_+ - D_- |z_-| N_-}{D_+ z_+ N_+ + D_- |z_-| N_-}. \quad (6.6)$$

A következő lépés az, hogy kiszámítjuk N_i -t.

Két statisztikus mechanikai módszert alkalmaztam erre a nanopórus modellre. Az egyik a GCMC szimuláció, a másik a PB elmélet. Az utóbbi esetén a

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\Phi(r)}{dr} \right) = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_{n=1}^2 z_n c_n^b e^{-z_n e \Phi(r) / kT}, \quad (6.7)$$

egyenletet oldjuk meg a $\Phi(r)$ átlagos elektromos potenciálra. Az ionok tömbfázisbeli koncentrációja a sókoncentrációval a $c_i^b = \nu_i c$ egyenleten keresztül függ össze. A peremfeltétel $(d\Phi(r)/dr)_{r=0} = 0$ és $\Phi(0) = \Phi_0$. A felületi töltés:

$$\left(\frac{d\Phi(r)}{dr} \right)_{r=R} = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon}. \quad (6.8)$$

A koncentrációprofil a következő egyenlettel kapjuk:

$$c_i(r) = c_i^b e^{-z_i e \Phi(r) / kT}. \quad (6.9)$$

Az egyenlet numerikus megoldásával megkapjuk az $\Phi(r)$ elektromos potenciálprofilokat, a $c_i(r)$ koncentrációprofilokat, az ionok átlagos N_i számát a pórus egységnyi hosszában, és ezekből az S_+ szelektivitást.

Ez a megoldás még mindig csak numerikus. Célunk egy analitikus elmélet alapján összefüggést levezetni S_+ -ra. Mivel a 6.3. egyenletben $c_i(r)$ integrálja található, linearizáljuk a 6.9. egyenletben szereplő Boltzmann-faktort ezzel megkapva a

$$\begin{aligned} S_+ &= \frac{D_+ z_+ c_+^b \left[\int_0^R \left(1 - \frac{z_+ e \Phi(r)}{kT} \right) 2\pi r dr \right] - D_- |z_-| c_-^b \left[\int_0^R \left(1 + \frac{|z_-| e \Phi(r)}{kT} \right) 2\pi r dr \right]}{D_+ z_+ c_+^b \left[\int_0^R \left(1 - \frac{z_+ e \Phi(r)}{kT} \right) 2\pi r dr \right] + D_- |z_-| c_-^b \left[\int_0^R \left(1 + \frac{|z_-| e \Phi(r)}{kT} \right) 2\pi r dr \right]} = \\ &= \frac{D_+ z_+ c_+^b \left[A - \frac{z_+ e \alpha}{kT} \right] - D_- |z_-| c_-^b \left[A + \frac{|z_-| e \alpha}{kT} \right]}{D_+ z_+ c_+^b \left[A - \frac{z_+ e \alpha}{kT} \right] + D_- |z_-| c_-^b \left[A + \frac{|z_-| e \alpha}{kT} \right]} \end{aligned} \quad (6.10)$$

egyenletet, ahol $\alpha = \int_0^R \Phi(r) 2\pi r dr$ és $A = R^2 \pi$. A tömbfázisban az elektronegativitást a $z_+ c_+^b = |z_-| c_-^b$ biztosítja. A 6.10. egyenlet így a következő formában írható fel:

$$S_+ = \frac{(D_+ - D_-) - (D_+ z_+ + D_- |z_-|) \frac{e\alpha}{AkT}}{(D_+ + D_-) - (D_+ z_+ - D_- |z_-|) \frac{e\alpha}{AkT}}. \quad (6.11)$$

Zárt alakot kapunk α -ra, ha integráljuk a PB egyenlet linearizált formáját:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\Phi(r)}{dr} \right) = \frac{1}{\lambda_D^2} \Phi(r), \quad (6.12)$$

amelyből következik, hogy

$$\int_0^R \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\Phi(r)}{dr} \right) 2\pi r dr = \frac{1}{\lambda_D^2} \int_0^R \Phi(r) 2\pi r dr. \quad (6.13)$$

Az egyenlet jobb oldala α / λ_D^2 , bal oldala pedig σ 6.8. egyenlet-beli definíciója alapján:

$$2\pi \left[r \frac{d\Phi(r)}{dr} \right]_0^R = 2\pi R \left(r \frac{d\Phi(r)}{dr} \right)_{r=R} = \frac{2\pi R}{\epsilon_0 \epsilon} \sigma, \quad (6.14)$$

így

$$\alpha = \frac{\sigma 2\pi \lambda_D^2 R}{\epsilon_0 \epsilon}. \quad (6.15)$$

Összehasonlítva a fenti egyenletet az 6.2. egyenlettel a következő összefüggést kapjuk:

$$\frac{e\alpha}{AkT} = -\text{Du}^0. \quad (6.16)$$

Visszahelyettesítve ezt a 6.11. egyenletbe kapjuk, hogy

$$S_+ = \frac{(D_+ - D_-) + (D_+ z_+ + D_- |z_-|)\text{Du}^0}{(D_+ + D_-) + (D_+ z_+ - D_- |z_-|)\text{Du}^0}. \quad (6.17)$$

Ha bevezetjük a $D^* = D_+/D_-$ jelölést, a 6.17 egyenlet tovább egyszerűsíthető:

$$S_+ = \frac{(D^* - 1) + (D^* z_+ + |z_-|)\text{Du}^0}{(D^* + 1) + (D^* z_+ - |z_-|)\text{Du}^0}. \quad (6.18)$$

Ez a levezetés a linearizált PB tartományban érvényes, ami a kis Du^0 tartomány. Ezért, ha bevezetjük az általánosított Dukhin számot mint

$$\text{Du} = \frac{(D^* - 1) + (D^* z_+ + |z_-|)\text{Du}^0}{(D^* + 1) + (D^* z_+ - |z_-|)\text{Du}^0}, \quad (6.19)$$

akkor írhatjuk, hogy

$$S_+ = \lim_{\text{Du}^0 \rightarrow 0} \text{Du}(\text{Du}^0). \quad (6.20)$$

Bár ez az analitikus kapcsolat csak a $\text{Du}^0 \rightarrow 0$ határesetben érvényes, ésszerű feltételezés, hogy egy $f[\text{Du}(\text{Du}^0)]$ függvény létezik a teljes Du^0 tartományban (mestergörbe), amely kielégítően közelíti a numerikus megoldást.

Egyensúlyi számításaink a térbeli eloszlások által meghatározott átlagos ionszámokat adják meg a pórusban. Nem adnak ugyanakkor számot az ionok mozgékonyaságáról, amelyet a 6.17. és 6.19. egyenletekben a D^* paraméter jellemez. Tehát a diffúziós állandótól függetlenné tehetjük a levezetést, ha feltételezzük, hogy $D_+ = D_-$, ami azt jelenti, hogy $D^* = 1$. Ebben az esetben a 6.19. egyenlet egyszerűsödik:

$$\text{Du} = \frac{(z_+ + |z_-|)\text{Du}^0}{2 + (z_+ - |z_-|)\text{Du}^0}. \quad (6.21)$$

Mivel a Dukhin számot eredetileg 1:1-es elektrolitokra javasolták [10], részletesen fogom tárgyalni ezt az esetet.

A diffúziós állandónak nincs különösebb hatása az eredményeinkre, mivel csak skálazza az áramot. Ami a szelektivitás szempontjából számít, az a D_+/D_- arány, de az

egyszerűség kedvéért ezt 1-es értéken tartottam: az ionok diffúziós állandójára ugyanazt az értéket használom a tömbfázisban: $D_+^{\text{bulk}} = D_-^{\text{bulk}} = 1.334 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Ha ez az arány nem 1, akkor újradefiniálva a szelektivitást a

$$S_+ = \frac{|J_+|/D_+ - |J_-|/D_-}{|J_+|/D_+ + |J_-|/D_-}. \quad (6.22)$$

egyenlet szerint ugyanazt az eredményt kapjuk [74].

A pórusban a diffúziós állandó értéke a tömbfázis-belinek a tizede: $D_i^{\text{pore}} = D_i^{\text{bulk}}/10$. A 10-es osztónak az az oka, hogy a kutatócsoport sok korábbi cikkében ezt alkalmazta, és szerettem volna, ha eredményeim összehasonlíthatóak azokkal. Ez az osztó az áramok nagyságát modulálja, de a szelektivitásra nincs hatással. Hozzávetőleges (kerekített) értéke a kutatócsoport korábbi tanulmányaiból jön, ahol a diffúziós állandót kísérleti adatokhoz [96] vagy MD adatokhoz [67] illesztették.

6.1.2. 1:1 elektrolitok

Az 1:1 elektrolitokra ($z_+ = 1$ és $z_- = -1$) az 6.21. egyenlet egyszerűsödik $S_+ = Du^0 = Du$ -ra. 1:1 elektrolitok esetén esetenként mindkét változót használom, de hangsúlyozom, hogy ugyanaz az értékük. Az 6.1. ábra mutatja, hogy a PB megoldás ugyanazt a görbét adja c és R olyan különböző kombinációi esetén, amelyek ugyanazt a λ_D/R arányt eredményezik. A bal oldali panelen lineáris skálán ábrázolom a Du -t a szelektivitás függvényében, azonban a teljes görbét nézve hasznosabbnak bizonyult a logaritmikus skála alkalmazása ezért a továbbiakban ezt az ábrázolásmódot használom. A beszúrt ábra azt mutatja, hogy a szelektivitás a Du kis értékei esetén a Du lineáris függvénye. Ha az S_+ vs. Du görbe meredeksége az origóban azonos a különböző körülmények között, akkor van rá esély, hogy az S_+ a különböző körülmények között ugyanazon függvényen keresztül függ a Du -tól. Ha ez a feltételezés érvényes, akkor a Du megfelelő skálázási paraméter. A levezetés logikája az, hogy a skálázási paraméter egy határesetből következik, míg a skálázás érvényességét a teljes paramétertartományra vonatkozóan tényleges numerikus számítások igazolják.

Az 6.1. ábrán a szelektivitás vs. Dukhin szám görbére logaritmikus ábrázolási módban szigmoid alakú görbét kapunk. A különböző görbék eltérő koncentrációkra, így más árnyékolási hosszakra vonatkoznak. Az egy adott görbéhez tartozó pontok eltérő σ értékeknél kapott eredményeket jelölik. A különböző paraméterekhez tartozó pontok egy mestergörbéhez igazodnak, tehát a skálázás működik.

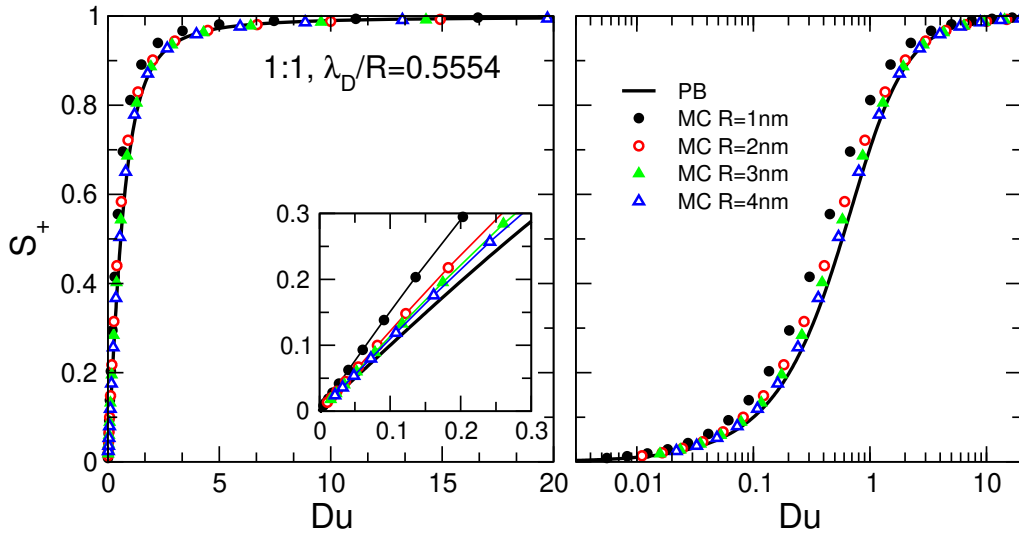
Különleges szerepe van a szigmoid görbék inflexiós pontjainak. A görbék inflexiós pontjához $S_+ \approx 0.5$ érték tartozik.

$$S_+(Du^{\text{infl}}) = 0.5 \quad (6.23)$$

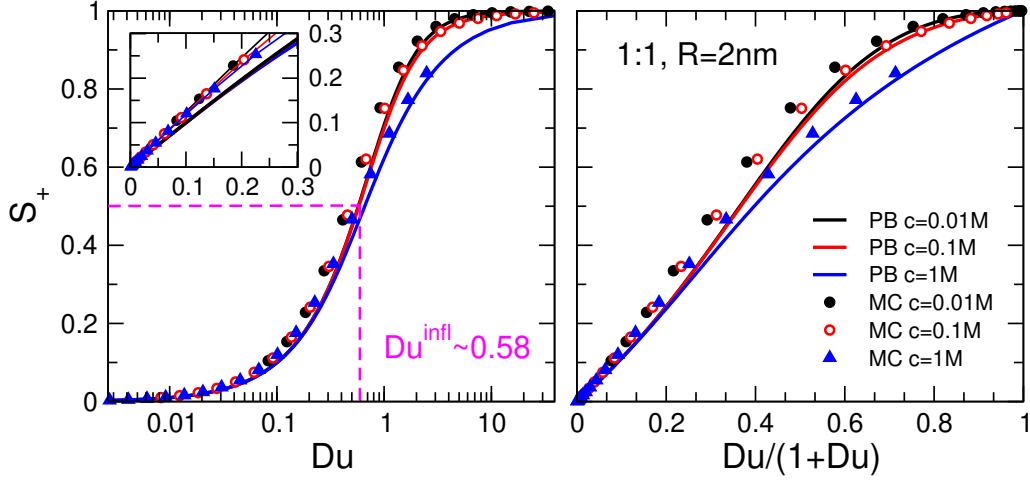
Az inflexiós pont felett a pórus inkább szelektív, alatta inkább nem szelektív. Máshogy kifejezve, alatta inkább a térfogati vezetés dominál, míg felette inkább a felületi vezetés. Jó közelítéssel kijelenthetjük, hogy két skálázási görbe akkor esik egybe, ha az inflexiós pontjaik egybeesnek. Később az inflexiós pontok ábrázolásával fogjuk jellemezni a skálázhatóságot.

A beszűrt ábrákon kis Du értékeknél ábrázoltuk a szelektivitási görbét lineáris skálán. Ebben a tartományban a σ kicsi, a pórus nem szelektív, és $S_+ = Du$. Az 6.1. ábra azt mutatja, hogy a skálázás nem csak a $Du \rightarrow 0$ határértéken működik, hanem a teljes Du -tartományban, különösen a Du köztes értékeinél. A szigmoid görbék megfelelő pontossággal egyetlen mestergörbére esnek. A nagy szelektivitásoknak megfelelő nagy Du értékeknél eltérések lépnek fel, ha λ_D/R -t vagy az ionok töltését változtatjuk.

A PB elmélet keretében ugyanazt a görbét kapjuk λ_D/R egy rögzített értékére az R és c különböző kombinációival 1:1 összetételű elektrolitok esetén (6.1. ábra). Az 6.1. ábra az MC eredmények R -függését is mutatja, miközben a λ_D/R arányt állandó értéken tartjuk. Az MC pontok kissé eltérnek a PB görbétől az ionok véges mérete és az átlagterközelítésen-túli elektrosztatikus korrelációk miatt. A pórus sugarának növelésével az MC pontok közelebb kerülnek a PB görbéhez, mivel d_i (az ionok átmérője) kisebb



6.1. ábra. A felületi töltés ($-3 \leq \sigma \leq -0.001 \text{ e/nm}^2$) pásztázásával kapott szelektivitási görbék a Dukhin szám függvényében 1:1 összetételű elektrolitra, fix $\lambda_D/R = 0.5554$ esetén. A dolgozatban szereplő többi ábrán is ezekre a σ értékekre futtattam szimulációkat, ezért a következőkben csak akkor fogom megemlíteni ezt az ábránál, ha változott. A görbéket a nemlineáris PB-egyenlet (6.7. egyenlet) numerikus megoldásával kaptam, a szimbólumok a merev gömbökre végzett MC-szimulációk eredményeit mutatják. Az MC szimulációkat olyan koncentrációkra végeztem, amelyekre $\lambda_D/R = 0.5554$ az $R = 1, 2, 3$ és 4 nm pórusugár esetén (ezek a koncentrációk $c = 0.3, 0.075, 0.035$ és 0.019 M). Az eredményeket bal oldalon logaritmusos, jobb oldalon lineáris skálán ábrázolom. A beszűrt ábrák a Du tengely lineáris skálán a Du tengely kis értékei esetén [74].



6.2. ábra. Szelektivitási görbék a Dukhin szám függvényében 1:1 elektrolitra, $R=2$ nm esetén, különböző koncentrációknál. A görbéket a nemlineáris PB egyenlet numerikus megoldásával kaptam egyensúlyban ($U = 0$ V). A bal oldali panel az S_+ -t mutatja a Du függvényében, a vízszintes tengelyen logaritmikus skálát használva. A beszűrt ábrákon ugyanezek a görbék láthatók kis Du értékekre lineáris skálán. Ebben a rendszerben az LPB elmélet analitikus megoldást ad, $S_+ = Du$. A jobb oldali panel ugyanezek a görbék a $Du/(1 + Du)$ függvényében. [74].

lesz az R -hez képest, és a merevgömbi kizárás jelentősége csökken. Ez mind a teljes szigmoid görbén, mind a lineáris tartományban látható a beszűrt ábrán. Az elektrosztatikus korrelációk miatti különbségek azonban még nagy R esetén is jelen vannak.

Az 6.2. ábra azt mutatja, hogy a „mestergörbétől” való eltérés nagyobb koncentrációknál jelentkezik, ha az R értéket rögzítjük. Ez mindkét módszer esetén érvényes. Mivel a PB elmélet elég jól tükrözi az MC-szimulációkban tapasztalt c függést, arra következtethetünk, hogy az 1:1 elektrolit viselkedését elsősorban az átlagtér-hatások irányítják.

A skálázás akkor érvényesül, ha egy analitikus elmélet biztosítja a szükséges kapcsolatot a bemeneti és a kimeneti paraméterek között. A Linearizált Poisson-Boltzmann (LPB) elmélet egy olyan analitikus elmélet, amely a $H \rightarrow \infty, U/H \rightarrow 0$ és $Du \rightarrow 0$ határértékekben biztosítja az $S_+ = Du$ egyszerű analitikus kapcsolatot a Du skálázási paraméter és az S_+ válaszfüggvény között. Du nagyobb értékeinél a teljes PB numerikusan oldható meg, így az összefüggés már nem analitikus, de még mindig egyértelmű λ_D/R rögzített értékére. A λ_D/R különböző értékei esetén nagy Du -értékeknél eltérő görbéket kapunk, amint az az 6.2A ábrán látható. A beszűrt ábra az $S_+ = Du$ egyenlőséget mutatja kis Du értékeknél, a szigmoidok azt mutatják, hogy a $c = 0.01$ és 0.1 M eredmények között jó az egyezés, miközben $c = 1$ M esetén eltérés mutatkozik, itt az LPB nem működik olyan jól.

Az 6.21. egyenletben Du a Du^0 egy racionális függvénye, amelynek tartománya $[0 : (z_+ + |z_-|)Du^0/2]$, azaz $[0 : 1.5]$ 2:1 elektrolitok esetén és $[0 : 2]$ 3:1 elektrolitok esetén (negatív σ -ra). Ezt a racionális törtefüggvényt használva véges tartományú paraméterterünk

van, így a Du -tengely lineáris skáláján ábrázolható a skálázási görbe. Ennek vannak előnyei, mivel így nincs szükség a logaritmikus skálára. Ezért bevezettem egy új skálázási paramétert az 1:1 elektrolitokra is:

$$\frac{Du^0}{1+Du^0} \quad (6.24)$$

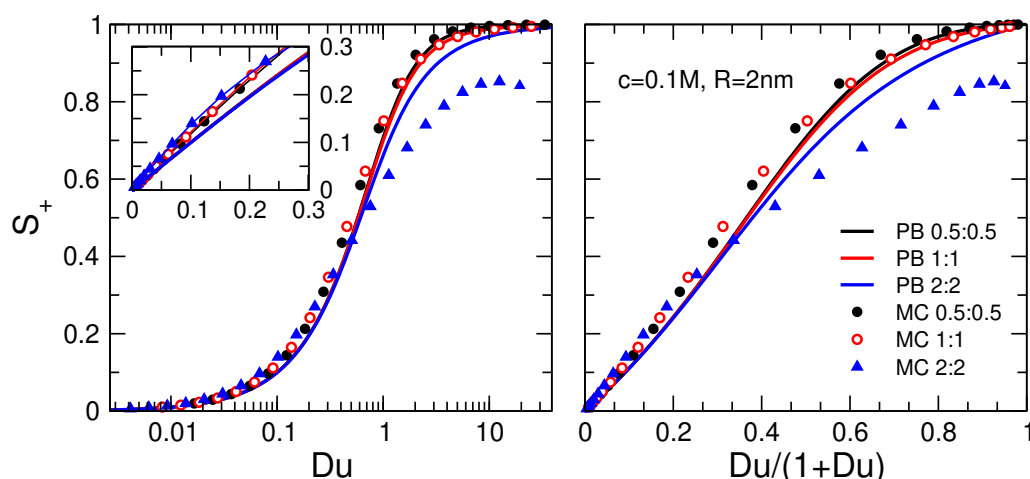
melynek értelmezési tartománya $[0:1]$, meredeksége pedig 1 a $Du \rightarrow 0$ határesetben. Ha az 6.2A ábra görbéit újra felrajzoljuk ennek a transzformált paraméternek a függvényében, akkor az 6.2B ábrát kapjuk. A két panel üzenetei megegyeznek, de a jobb oldali panel tömörebben mutatja az eredményeket egy 1×1 méretű négyzetben. Később sokszor ezt a paramétert fogom használni 1:1 elektrolit esetén.

Az 6.2. ábrán látható PB eredmények viszonylag jól egyeznek a GCMC szimulációs eredményekkel a végtelenül hosszú nanopórusra [74]. Ez azt jelenti, hogy az 1:1 elektrolitok szobahőmérsékleten és $\epsilon = 78.45$ esetén kezelhetők a PB elmélettel. Általános megállapítás, hogy a skálázás jobban működik, ha analitikus, vagy legalábbis átlagtér elméletet alkalmazunk. Ez nem így van a többértékű elektrolitok esetében, ahol az ionkorrelációk erősek [66, 74, 97].

6.1.3. Szimmetrikus multivalens elektrolitok

Szimmetrikus elektrolitok esetén az 6.21. egyenlet egyszerűsödik a következőre: $Du^{z:z} = zDu^0$, ahol $z = z_+ = |z_-|$.

Az 6.3. ábrán látható, hogy az ionok töltésének változtatásával is megjelennek az elté-



6.3. ábra. Szelektivitási görbék a Dukhin szám függvényében szimmetrikus összetételű elektrolitokra ($z_+ = |z_-|$) $R = 2$ nm és $c = 0.1$ M. A beszűrt ábrákon ugyanezek a görbék láthatók kis Du értékekre lineáris skálán, a jobb oldali panelen pedig $Du/(1 + Du)$ függvényében. [74].

rések állandó c és R mellett. Az eltérés nő z növelésével, tehát amikor az elektrosztatikus kölcsönhatások erősödnek. A dolgozatban bemutatott 1:1 összetételű elektrolitok gyengén korrelált rendszerek, amikre érvényes a PB elmélet. A 0.5:0.5 összetételű rendszereket azért vizsgáltam meg, mert ionkorrelációk ebben az esetben csak nagyon kis mértékben lépnek fel és kíváncsi voltam, hogy mennyiben térnek el az 1:1 elektrolitokhoz képest. Ennek az esetnek fizikai relevanciája is van, mert az MD erőterekben újabban leskálázzák az ionok töltését, hogy a transzporttulajdonságokra jobb eredményeket kapjanak [98,99]. A PB és MC görbék meredeksége a $Du \rightarrow 0$ határesetben eltérő az elektrosztatikus és a merevgömbi kölcsönhatások miatt (beszúrt ábra). Az 6.2. és 6.3. ábrák azt mutatják, hogy a skálázhatóság nem csak a $Du \rightarrow 0$ határértékben működik jól, hanem a teljes Du tartományban is, leginkább a Du köztes értékeinél. A különböző szigmoid görbék egy mestergörbére illeszkednek.

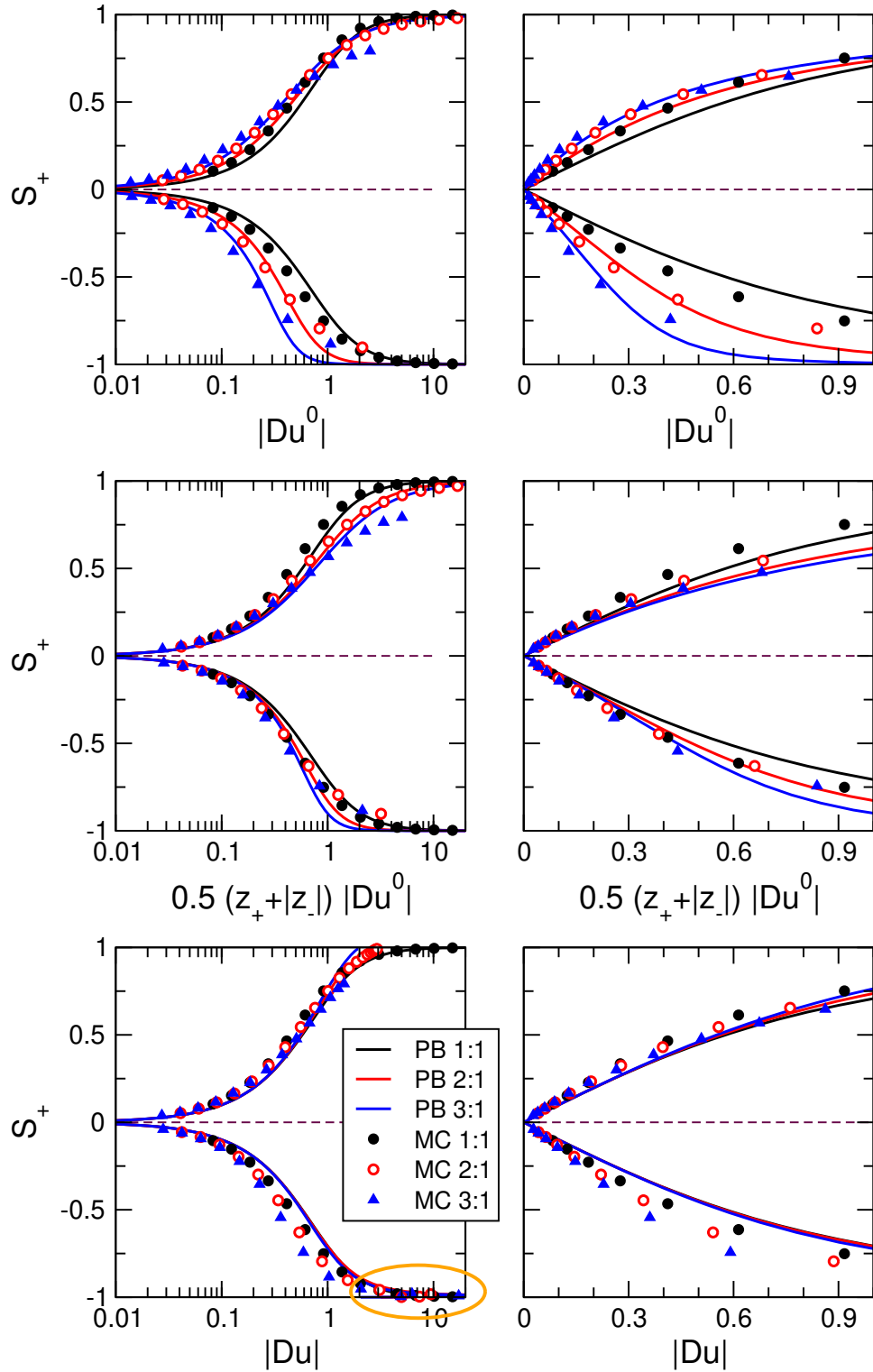
A 2:2 rendszerben azonban jelentős eltérés figyelhető meg a PB és MC adatok között. Du növelésével, a görbe nem konvergál 1-hez, ahogy Du nő, el sem éri az 1-es értéket. Ez a viselkedés a töltésinverzió eredménye. Az elektrosztatikus kölcsönhatások olyan erősek, hogy a kationok felhalmozódnak a fal mellett, túltöltik azt, ezáltal a következő rétegben aniontöbblet alakul ki. Ez jól látható a 5.2. ábra bal oldali panelén. Ennek eredményeként nő az anionok koncentrációja a pórusban, mivel a kationok magukkal viszik őket a pórusba. Ez anionszivárgáshoz vezet, ami megakadályozza a tökéletes szelektivitást ($S_+ = 1$) nagy σ -nál is.

6.1.4. Aszimmetrikus multivalens elektrolitok

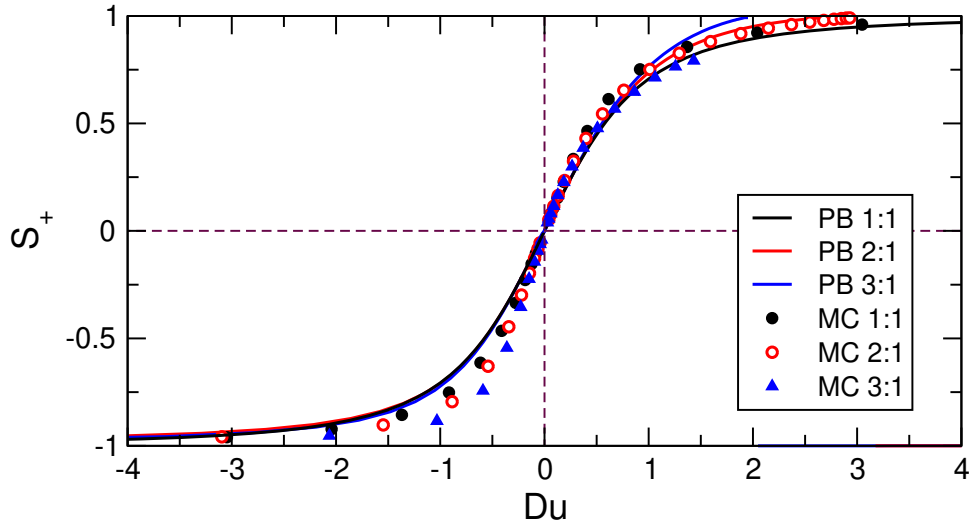
Amikor az elektrolit aszimmetrikus ($z_+ \neq |z_-|$), akkor a rendszer máshogy viselkedik a σ pozitív és negatív előjelenél. Ekkor fontos, hogy a Dukhin szám előjeles mennyiség, ha tehát $\sigma > 0$, akkor $Du < 0$ és $S_+ < 0$. A logaritmikus ábrázolásmód esetén $|Du|$ függvényében ábrázoljuk az eredményeket.

Aszimmetrikus elektrolitoknál a $Du^0 \rightarrow Du$ transzformáció kevésbé egyszerű: Du -t Du^0 -ból egy racionális törtefüggvényen keresztül kapjuk (6.21. egy.). A 6.4. ábra alsó sora a szelektivitási görbéket mutatja a Du függvényében. Látható, hogy a skálázás működik, ha Du -t használjuk skálázási paraméterként: az 1:1, 2:1 és 3:1 elektrolitokra vonatkozó PB görbék kis Du -kra egybeesnek. Pozitív σ -ra (negatív S_+) a teljes $-\infty < Du < 0$ tartományon jó fedik egymást a PB görbék, míg negatív σ (pozitív S_+) esetén eltérést tapasztalhatunk nagy szelektitásoknál (bal alsó panel). Kis $|Du|$ esetén azonban mindig jól skálázódik a szelektivitás a különböző elektrolitok között (jobb alsó ábra). Ez nem is csoda, hiszen ebből a határesetből vezettük le a 6.21. egyenletet.

Negatív szelektitásoknál (anionszelektivitás, negatív Du) egy olyan tulajdonsága van a Du paraméternek aszimmetrikus elektrolitokra, hogy a Du^0 egy bizonyos értékénél



6.4. ábra. Szelektivitási görbék a $|Du^0|$ (felső sor), $0.5(z_+ + |z_-|)|Du^0|$ (középső sor) és $|Du|$ (alsó sor) függvényében $R = 2$ nm és $c = 0.01$ M esetén. A σ értékek megegyeznek a 6.1. ábra értékeivel, azzal a különbséggel, hogy pozitív σ értékekre is elvégeztem a szimulációkat. A bal és jobb oldali oszlopok ugyanezeket az eredményeket mutatják logaritmikus, illetve lineáris skálán. A görbék és a szimbólumok jelentése megegyezik az 6.1. ábrán bemutatottal. A bal alsó panel narancssárga ovális területe az, ahol a Du (Du^0) függvény divergenciája bekövetkezik. [74].



6.5. ábra. Szelektivitási görbék a Du függvényében $R = 2$ nm és $c = 0.01$ M esetén különböző összetételű elektrolitokra. A σ értékek megegyeznek a 6.4. ábrán találhatóakkal. A görbék és a szimbólumok jelentése megegyezik az 6.1. ábrán bemutatottal.

divergál, ahol a 6.21. egyenlet nevezője 0 értéket vesz fel. Ez a racionális törtfüggvény viselkedéséből következik. A 6.4. ábra bal alsó paneljén ezt a tartományt narancsárga ellipszissel kereteztem be. Látható, hogy nagy anionszelektivitásoknál jelentkezik.

A 6.21. egyenlet tehát nagy kation vagy anionszelektivitásoknál kétféle problémától is szenved. Pozitív szelektivitásoknál a Du paraméter felülről korlátos aszimmetrikus elektrolitoknál, de különböző $z_+ : z_-$ értékek esetén különböző korlátok vannak. 1:1 elektrolit esetén Du nem korlátos. Ez jó látszik a 6.5. ábrán, ahol a szelektivitást Du függvényében lineáris skálán ábrázoltam. Negatív szelektivitásoknál a fent említett nem-folytamos viselkedés okozza a problémát.

A 6.21. egyenlet tehát nem mondható tökéletesnek. Kis szelektivitásnál jól működik, de problémák lépnek fel nagy szelektivitásoknál.

Ezeket a problémákat azonban meg lehet kerülni egy kis kompromisszummal. A 6.21. egyenlet-beli Du feladata az, hogy a különböző elektrolitokhoz tartozó viselkedéseket „összeskálázza”. Mi van azonban akkor, ha erre nincs szükségünk, azaz a skálázást egy rögzített $z_+ : z_-$ elektrolitra nézzük?

Ekkor két választási lehetőség is rendelkezésünkre áll. Egyrészt használhatjuk a Du^0 paramétert. A 6.4. ábra felső sorában az eredményeket a Du^0 függvényeként mutatom be. Ekkor az 1:1, 2:1 és 3:1 elektrolitokra vonatkozó görbék „szétválnak”, de egy adott $z_+ : z_-$ elektrolitra a skálázás továbbra is működik.

A másik ötlet szerint megszabadulhatunk a racionális törtfüggvény divergenciájától, ha sorbafejtjük Du^0 szerint. Számításaink azonban még egészen magas rendű tagokig sem javították olyan mértékben az eredményt, mint amilyen mértékben megbonyolították a

számolást. Ennek következtében ezt nem tartottuk praktikusnak, bár mint lehetőséget érdemes szem előtt tartani. A sorfejtés elsőrendű tagja mindazonáltal egy egész jó közelítő megoldást ad:

$$\text{Du} \approx \frac{z_+ + |z_-|}{2} \text{Du}^0, \quad (6.25)$$

amely szintén tekinthető egy $\text{Du}^0 \rightarrow 0$ határesetnek. A 6.4. ábra középső sora a szelektivitási görbéket ennek a paraméternek a függvényében mutatja. Látható, hogy az $(1/2)(z_+ + |z_-|)$ szorzó megjavítja a meredekségeket az origónál, így a különböző $z_+ : z_-$ esetek közötti eltérések sokkal kisebbek, mint a Du^0 (felső sor) esetében, de nagyobbak az alsó sorhoz képest, amely a görbéket Du függvényében mutatja.

Ha megvizsgáljuk a GCMC és PB eredmények közötti egyezést, azt látjuk, hogy míg 1:1 elektrolitokra jó az egyezés, aszimmetrikus multivalens elektrolitokra már jelentős eltéréseket tapasztalhatunk, különösen nagy felületi töltéssűrűségeknél, azaz nagy szelektivitásoknál. A 3:1 elektrolit esetén például a (a 2:2 rendszerhez hasonlóan) a szelektivitás el sem éri az 1-es értéket a töltésinverzió és a jelentős anionszivárgás miatt.

Az aszimmetrikus esethez (2:1) tartozó koncentrációprofilokat az 5.2. ábra jobb oldali panele mutatja. Az 5.2. ábrán jól látható, hogy a GCMC szimuláció és a PB elmélet teljesen eltérő eredményeket ad ezekre az esetekre, amikor is jelentős elektrosztatikus korreláció van az ionok között, amiket az átlagtér elmélet nem képes megfelelően kezelni.

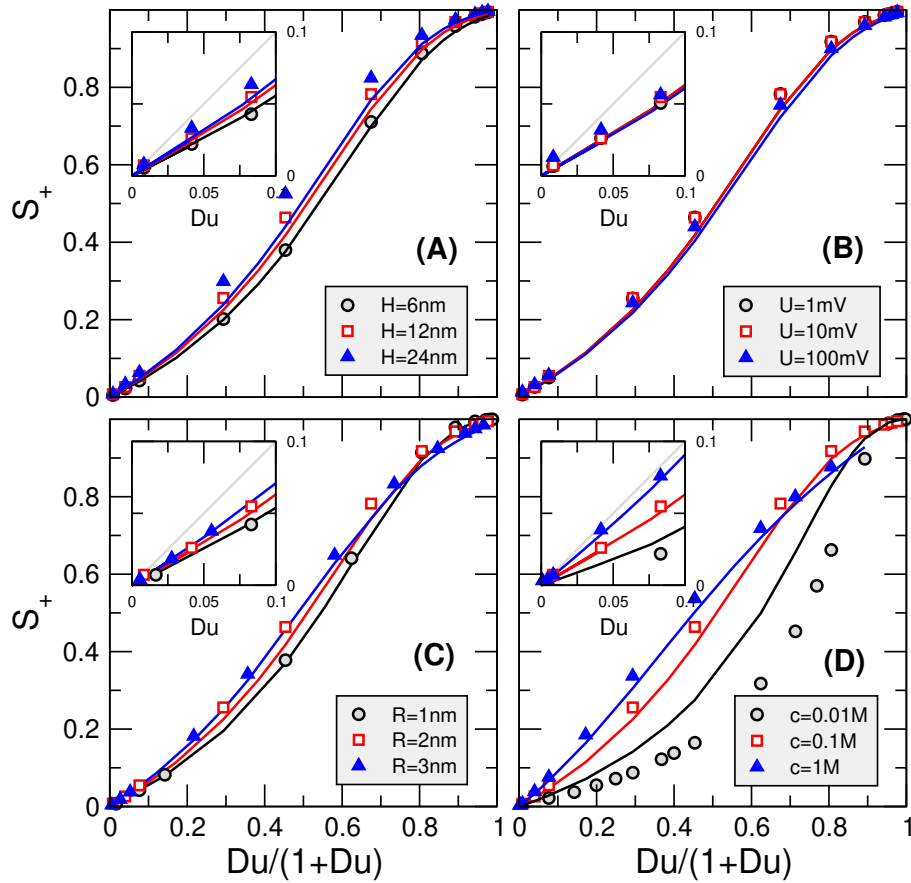
6.2. Véges hosszúságú nanopórusok

Ebben a fejezetben megvizsgálom a véges hosszúságú pórus viselkedését a $(\sigma, H, R, U, c, z_+, z_-)$ paramétertérben. Ez nagyon sok paraméter, és ahhoz, hogy világosan be tudjam mutatni az eredményeimet, kompromisszumra van szükség.

6.2.1. Monovalens elektrolitok: a módosított Dukhin szám

Alapvetően kétféle stratégiát követek. (1) Először kijelölök egy alappontot, ahol a skálázás jól működik: $H=12$ nm, $R=2$ nm, $U=10$ mV és $c=0.1$ M, majd a négy paraméter közül hármat rögzítek és egyet változtatok. Itt elsősorban arra koncentrálok, amikor a skálázás működik. (2) A másik esetben két paraméter arányát változtatok meg: λ_D/R , λ_D/H és H/R . Itt megmutatom, mely határesetekben működik a skálázás, mikor romlik el, és megvizsgálom ennek okait.

A 6.6. ábra a $H=12$ nm, $R=2$ nm, $U=10$ mV és $c=0.1$ M alappont közelében számolt szelektivitási görbéket mutatja. Ahogy eddig is, a szelektivitási görbéket a σ felületi töltéssűrűség nulláról magas (negatív) értékekig (néha a fizikailag értelmezhető értékeken

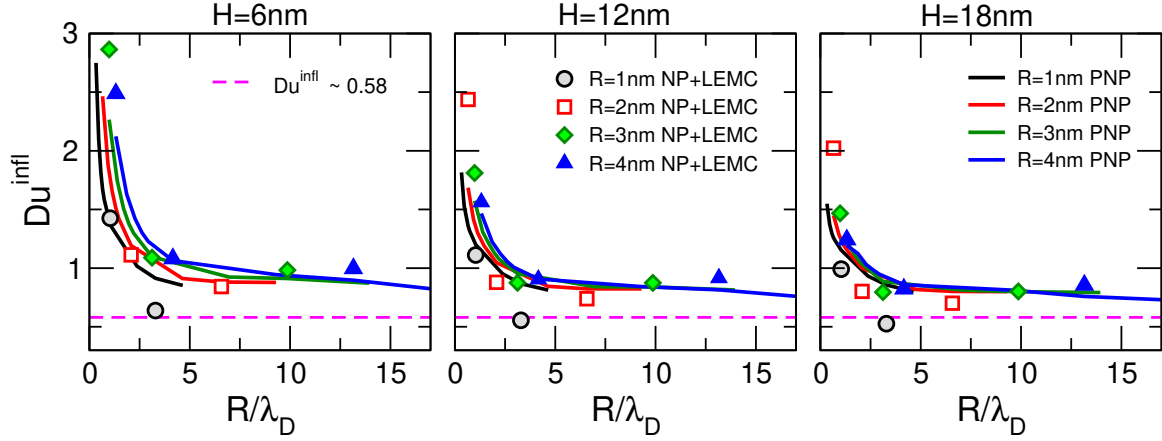


6.6. ábra. Szelektivitási görbék a $Du/(1+Du)$ függvényében. Kijelöltem egy alappontot, $H = 12$ nm, $R = 2$ nm, $U = 10$ mV és $c = 0.1$ M (piros színű görbe), és az egyik paramétert szisztematikusan változtattam az egyes paneleken, míg a többit változatlanul hagyjuk (H , U , R és c az A, B, C és D). A beszúrt ábrákon az adatokat Du függvényében mutatják kis Du értékek (kis σ) esetén. A szürke görbék az elméleti határesetet jelölik 1 meredekséggel, ahol $S_+ = Du$, ezeket a végtelen nanopórusra vonatkozó PB-elméletből kaptam. A szimbólumok és a görbék az NP+LEMC és PNP eredményeket mutatják [100].

túl is) való változtatásával kaptam. Az ábra a $Du/(1+Du)$ függvényében mutatja a S_+ -t, így tehát a skálázási paraméter értelmezési tartománya a $(0:1)$ intervallum.

Az ábrán látható, hogy a meredekségek 1-nél kisebbek (beszúrt ábrák), mivel a nanopórus rövid ($H = 6 - 24$ nm). Ennek megfelelően a görbék alakja eltér a végtelen pórusra vonatkozó görbétől (6.2. ábra). Egy adott szelektivitás, S_+ , csak a Du nagyobb értékével, azaz az $|\sigma|$ nagyobb értékével érhető el. A véges pórus tehát kevésbé szelektív, mint a végtelen pórus.

Az NP+LEMC és a PNP adatok közötti egyezés jó, mivel az elektrosztatikus korrelációk viszonylag gyengék egy 1:1 összetételű elektrolit esetében $T = 298.15$ K és $\epsilon = 78.45$ mellett. Kivételt képez a $c = 0.01$ M eset, ahol $\lambda_D = 3.042$ olyan nagy, hogy az elektromos kettősrétegek nagy mértékben átfedik egymást mind sugárirányban, mind axiális irányban.



6.7. ábra. Inflexiós pontok (Du^{infl}) az R/λ_D arány függvényében. A különböző panelek a $H = 6, 12$ és 18 nm, a különböző színek az R különböző értékeire vonatkoznak ($R = 1, 2, 3$ és 4 nm). Adott R mellett a pontok a koncentráció $c = 0.01$ M, 0.1 M és 1 M értékeire vonatkoznak, a feszültség pedig $U = 10$ mV. A szimbólumok és a görbék az NP+LEMC, illetve a PNP eredményekre vonatkoznak. A szaggatott magenta színű egyenes jelzi a $Du^{\text{infl}} \approx 0.58$ határértéket a $H \rightarrow 0, U \rightarrow 0, Du \rightarrow 0$ határesetben [100].

Ha a paramétereket egyenként megváltoztatjuk, miközben a többit állandó értéken tartjuk, azt találjuk, hogy a skálázás gyengén függ a H, U és R paramétereiktől (A-C panelek). A koncentráció ezzel szemben nagy hatással van rá (D panel). A magyarázat az, hogy a H, U és R főként vagy csak a radiális viselkedést (R), vagy csak az axiális viselkedést (H és U) befolyásolja, miközben a c mindkettőt.

Vizsgáljuk meg a skálázás R/λ_D függését a 6.7. ábrán a H különböző értékeihez tartozó inflexiós pont ábrázolásával. (Emlékeztetőül: megfelelő skálázásról akkor beszélünk, ha az inflexiós pont nem függ a paraméterek különböző kombinációjától.) Egy adott szín egy adott R értékre utal, míg egy adott színű görbén belül a koncentráció balról jobbra haladva növekszik. Az R/λ_D változó használata azért előnyös, mert a görbék aszimptotikus viselkedése jobban látható: bizonyos határértékekhez konvergálnak, ahogy $R/\lambda_D \rightarrow \infty$.

Ezek a határértékek H növekedésével csökkennek (6.7. ábra). A $H \rightarrow \infty$ határértéket az 6.7. ábrán magenta színű szaggatott vonal jelzi. A görbék gyorsabban közelítenek a határértékhez, ha R kisebb, azaz ha a H/R arány nagyobb. A PNP és NP+LEMC eredmények ugyanazt a tendenciát mutatják, de eltérések figyelhetők meg $R=1$ és 2 nm esetén az ionok véges mérete miatt.

Amikor az eredményeket a λ_D/H függvényében ábrázoljuk, akkor a két határesetet ($H/R \rightarrow 0$ és $H/R \rightarrow \infty$, azaz nanocső és nanolyuk) kvantitatív módon jellemezhetjük. Az 6.8. ábrán $R=1$ nm-en rögzített pórusugárnál az adott színű görbék megfelelnek egy adott koncentrációnak. Ahogy λ_D/H csökken, úgy közelítünk a nanocső határesethez, amit a szaggatott vonal jelez. Vagy a pórus lesz elég hosszú ahhoz, hogy a pórusbejáratoknál a kialakult kettősrétegek ne befolyásolják az ionok viselkedését a pórus közepén,

vagy az elektrolit koncentrációját növeljük, így a kettősrétegek kevésbé nyúlnak be a pórusba. A rendszer koncentrációtól függően különböző tendenciákkal közelíti meg ezt a határesetet. Nagy koncentrációnál ($c = 1$ M, lila görbe) a görbe gyorsabban közelíti meg a $H/R \rightarrow \infty$ határértéket.

Az érdekesebb eset a nanolyuk határesetete ($H/R \rightarrow 0$), ahol a görbék egy egyeneshez tartanak az R -nél kisebb Debye-hosszúságú koncentrációk esetén. Fontos, hogy az egyenes meredeksége 1 az ábrán használt log-log skálán, így az egyenes a következő egyenlet szerint adható meg:

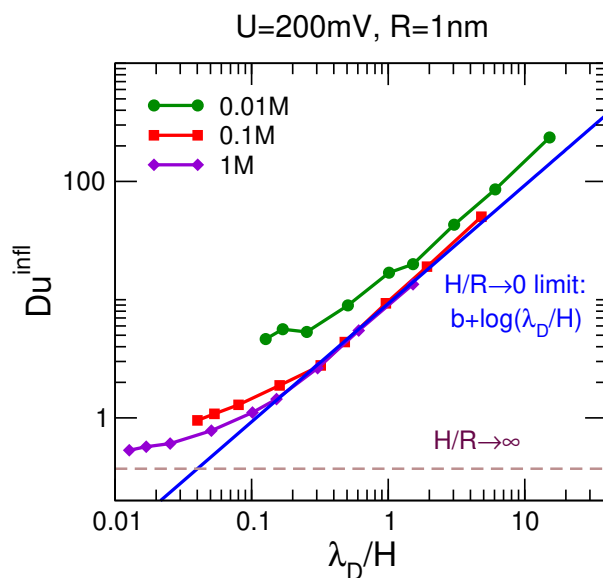
$$\lg(\text{Du}^{\text{infl}}) = b + \lg\left(\frac{\lambda_D}{H}\right), \quad (6.26)$$

ahol b egy illeszthető paraméter. Az NP+LEMC szimulációknál az inflexiós pont a $H/R \rightarrow 0$ határértékben $R = 1$ nm és $U = 200$ mV esetén a következőképpen fejezhető ki [69]:

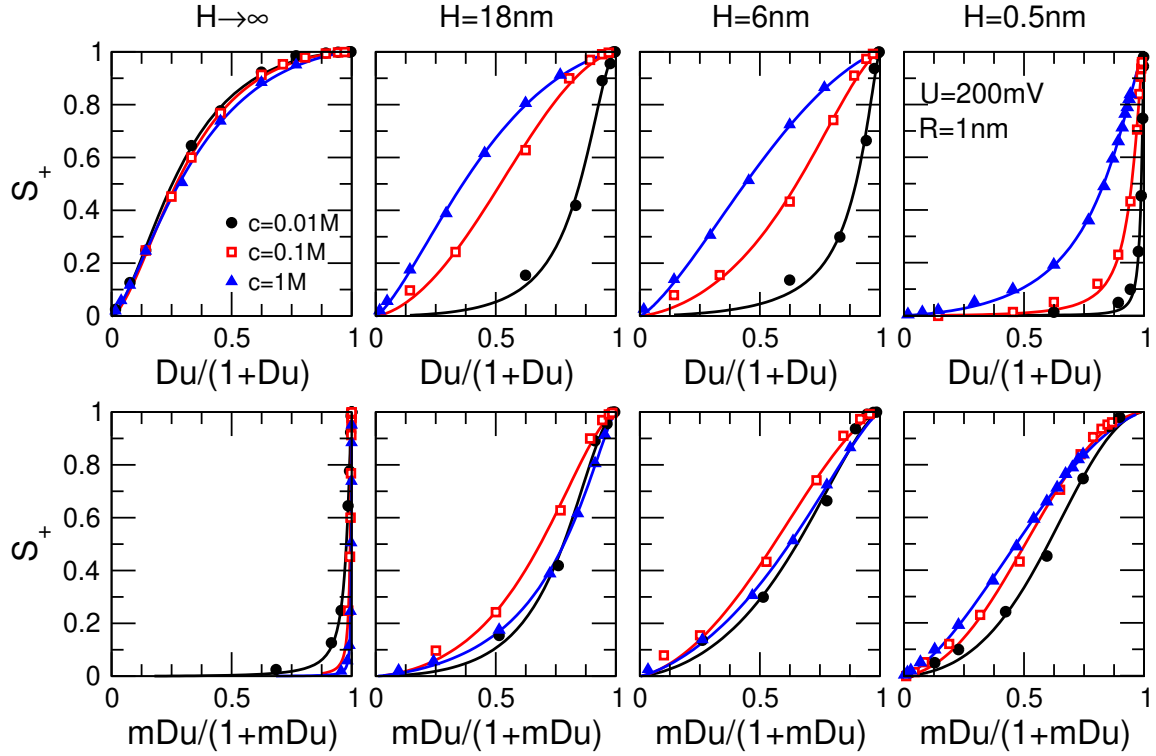
$$\text{Du}^{\text{infl}} \sim \frac{\lambda_D}{H}. \quad (6.27)$$

Ha a szelektivitási görbéket egymásra akarjuk helyezni, vagyis azt akarjuk, hogy a skálázás működjön, akkor Du -t el kell osztanunk ezzel a Du^{infl} értékkel, hogy egy új skálázási paramétert kapjunk, amelyet módosított Dukhin számnak nevezünk:

$$\text{mDu}^0 = \text{Du}^0 \frac{H}{\lambda_D} = \frac{\sigma 8\pi l_B \lambda_D H}{eR}. \quad (6.28)$$



6.8. ábra. Az $S_+(\text{Du})$ -görbék Du^{infl} inflexiós pontja a λ_D/H függvényében $U = 200$ mV esetén, rögzített $R = 1$ nm-re és eltérő koncentrációkra. A különböző koncentrációkra vonatkozó görbéket a H változtatásával kaptuk. A kék egyenes lineáris illesztés kis c és kis H esetre az 6.26. egyenlet alapján [69].

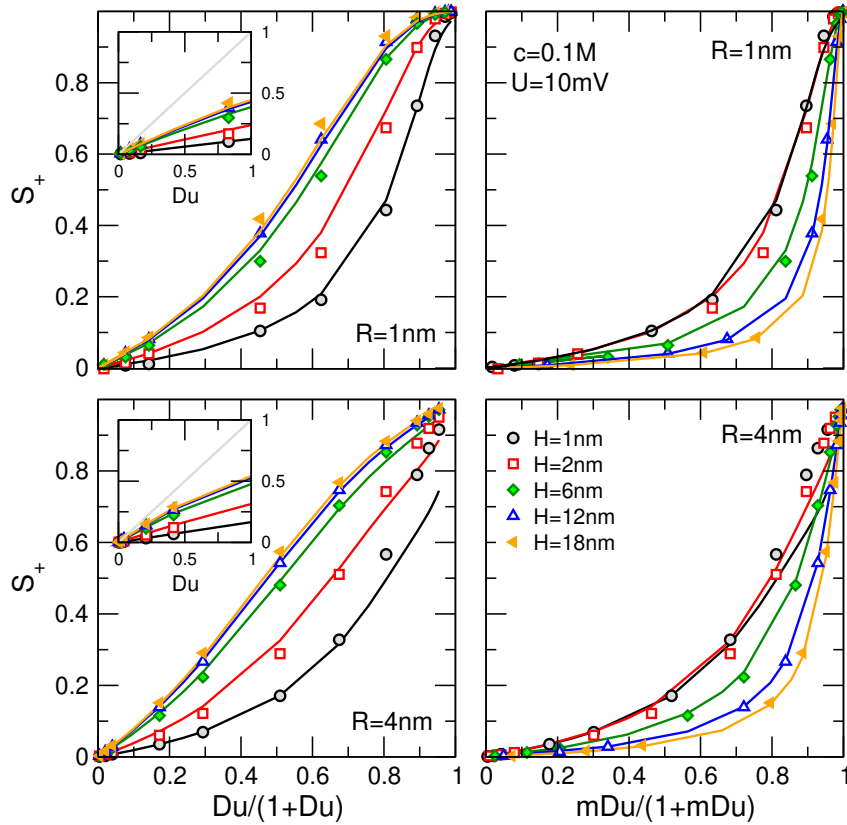


6.9. ábra. Szelektivitási görbék $Du/(1+Du)$ (felső sor) és $mDu/(1+mDu)$ (alsó sor) függvényében 1:1 elektrolitra balról jobbra csökkenő hosszúságú pórusokra ($H \rightarrow \infty$ -tól $H=0.5$ nm-ig). A pórus sugara és a feszültség rögzített ($R = 1$ nm és $U = 200$ mV). A szimbólumokat NP+LEMC szimulációkból kaptuk (GCMC $H \rightarrow \infty$ -re) különböző koncentrációkra. A görbék illesztett szigmoidok [69].

Ezt a paramétert a 2021-ben megjelent cikkünkben [69] javasoltuk, ahol még csak az $R=1$ nm pórusugárra álltak rendelkezésre eredmények. A fenti paraméter Fertig Dávid 2021-es PhD dolgozatában már szerepelt egy olyan formában, hogy a λ_D -tól való lineáris függést már tartalmazta, de a H -tól való függést még nem [101].

A 2021-ben publikált eredményeket [69] mutatja a 6.9. ábra. A cikkben ugyanezek az adatok láthatók Du függvényében logaritmikus skálán. Itt $Du/(1+Du)$ (felső sor) illetve $mDu/(1+mDu)$ (alsó sor) függvényében mutatom a szelektivitási görbéket. Jól látható, hogy a különböző koncentrációkhoz tartozó görbék végtelen pórus esetén Du -t használva skálázódnak össze (bal felső panel), míg a véges pórus esetén mDu -t használva (alsó sor) jobb eredményeket kapunk.

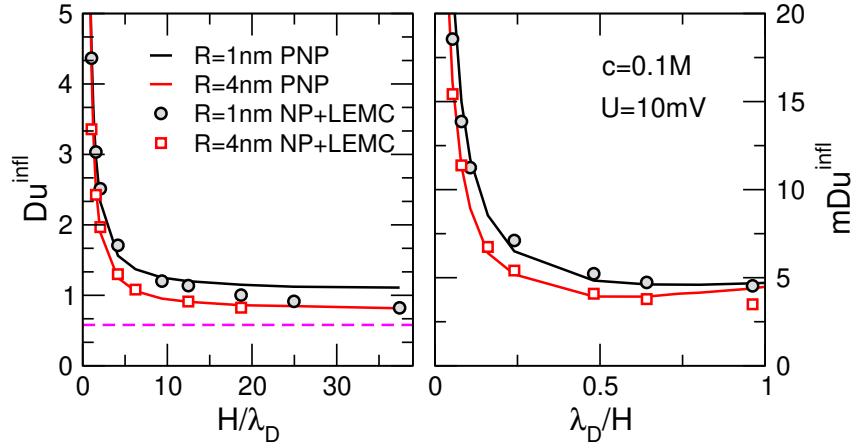
Későbbi 2023-ban publikált [100] eredményeink ezeket a megállapításokat jelentősen finomítják. Már a 6.6. ábra D panelje is mutatta hogy az összes paraméter közül a koncentrációra a legérzékenyebb a skálázás. Nem feltétlenül jó ötlet tehát a különböző koncentrációk összeskálázását elvárni a paraméterünktől. Ha a nanolyuk \rightarrow nanocső átmenetet akarjuk tanulmányozni, előnyösebb a koncentrációt rögzíteni és a pórus hosszát változtatni. Ezeket az eredményeket mutatja a 6.10. ábra.



6.10. ábra. Szelektivitási görbék a $Du/(1+Du)$ és $mDu/(1+mDu)$ függvényében 1:1 összetételű elektrolitra. A felső és alsó panelek $R = 1$ és 4 nm-re vonatkoznak. Az eltérő színű görbék H különböző értékeit jelölik ($H = 1, 2, 6, 12$ és 18 nm). A koncentráció $c = 0.1$ M, a feszültség $U = 10$ mV. A szimbólumok és a görbék az NP+LEMC, illetve PNP eredményekre utalnak. A beszűrt ábrákon a szelektivitást a Du függvényében mutatják kis Du értékek (kis σ) esetén. A szürke görbék az elméleti határesetet mutatják, ahol a meredekség 1, $S_+ = Du$, amelyet a PB elméletből kaptunk a végtelen nanopórus határesetére [100].

Az ábra az S_+ -t mutatja $Du/(1+Du)$ (bal oldali panelek) és $mDu/(1+mDu)$ (jobb oldali panelek) függvényében H különböző értékeire (különböző színekkel jelölve). A felső és alsó sorok $R = 1$, illetve 4 nm-re vonatkoznak. A görbéket NP+LEMC-vel (szimbólumok) és PNP-vel (vonalak) számoltuk a H széles tartományára, 1 nm és 18 nm között. Az 6.10. ábra bal oldali paneljein látható, hogy a $H = 12$ nm-es görbék egybeesnek a $H = 18$ nm-es görbékkel (kék és narancssárga görbék), ha Du -t használjuk skálázási paraméterként. A nanocső határesetben tehát a Du a megfelelő skálázási paraméter, de $c = 0.1$ M esetén ez már véges, viszonylag nagy pórushosszagnál ($H = 12$ és 18 nm) is érvényes. A bal oldali panelek ezzel szemben azt mutatják, hogy a $H = 1$ és 2 nm-re vonatkozó (fekete és piros) görbék esnek egybe, a nanolyuk határesetben tehát inkább az mDu a megfelelő skálázási paraméter.

Ezeket a megállapításokat tömörebben is szemléltethetjük az inflexiós pontok ábrázolásával. Az 6.11. ábra bal oldali panelje a Du inflexiós pontját mutatja H/λ_D függvé-



6.11. ábra. Bal oldali panel: Du inflexiós pontjai a H/λ_D arány függvényében különböző sugarakra ($R = 1, 3, 4$ nm) rögzített koncentráció ($c = 0.1$ M) és feszültség ($U = 10$ mV) mellett. Jobb oldali panel: az mDu inflexiós pontjai a λ_D/H arány függvényében. A pontokat H pásztázásával kaptam. A szimbólumok és a görbék az NP+LEMC, illetve PNP eredményekre utalnak. A szaggatott magenta színű egyenes a $Du^{\text{infl}} \approx 0.58$ határértéket mutatja a $H \rightarrow 0, U \rightarrow 0, Du \rightarrow 0$ határesetben [100].

nyében. Látható, hogy az inflexiós pont konvergál a nanocső határértékéhez (magenta szaggatott egyenes), ahogy $H/\lambda_D \rightarrow \infty$. Hogy milyen gyorsan konvergál, az függ a sugártól.

A jobb oldali panel ezzel szemben az mDu inflexiós pontját ábrázolja λ_D/H függvényében. Látható, hogy az inflexiós pont konvergálni látszik valamilyen határértékéhez, ahogy $\lambda_D/H \rightarrow \infty$. A nanolyuk határesetben (egyelőre) nem találtunk egy olyan szépen kifejezhető határértéket, mint a nanocső határesetben. Későbbi (2023) eredményeink tükrében az mDu paramétert tehát csak fenntartásokkal ajánljuk skálázási paraméterként. Bevezetése mindenesetre jól jellemzi a nanocső és nanolyuk határesetek közötti különbséget, ami elsősorban az axiális hatások megjelenésében áll, ahogy a pórus mérete csökken.

Az eddigi eredmények azt mutatják, hogy a pórus alakja (H/R arány) egy fontos változó. Az 6.12. ábra a Du inflexiós pontjait mutatja H/R függvényében c és R különböző értékeire. A görbék konvergálnak a nanocső határértékéhez (magenta szaggatott egyenes) különösen nagyobb koncentrációkra (amikor λ_D kicsi) és nagyobb pórusugárra (amikor λ_D/R kicsi). Az NP+LEMC és a PNP egyezése is nagyobb koncentrációknál jobb.

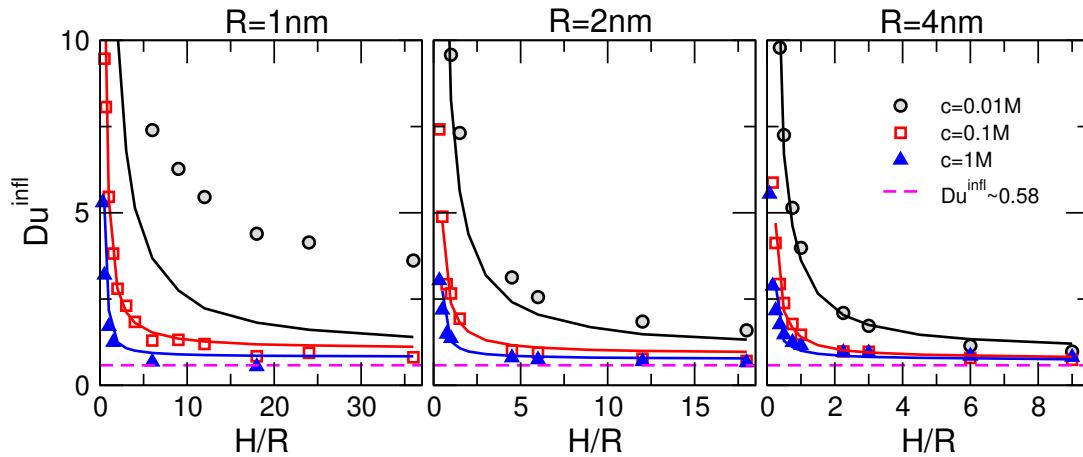
A Du skálázási paraméternek az LPB elméletből való levezetése λ_D^2 -függést szolgáltat (6.2. egyenlet), ami a PB elmélet szerint c -függésnek felel meg. A Debye-hossz azonban a PB elméletből származó hosszúságparaméter, aminek a fizikai tartalma korlátozott és csak addig érvényes, amíg a PB elmélet érvényes. Ezért habár a Du -ban a λ_D szerepel, a kísérletileg beállítható bemeneti paraméter a koncentráció, az eredmények bemutatásánál tehát a c -től való függés ábrázolását láttam indokoltnak. Az egy másik kérdés, hogy

amikor az eredmények elemzésére került sor, akkor a λ_D adta magát, mint a kettősrétegek vastagságát jellemző hosszúságparaméter, tehát az R/λ_D és H/λ_D szerinti elemzésnek jól értelmezhető fizikai háttere van a kettősrétegek átlapolódását illetve pórusba való benyúlását illetően.

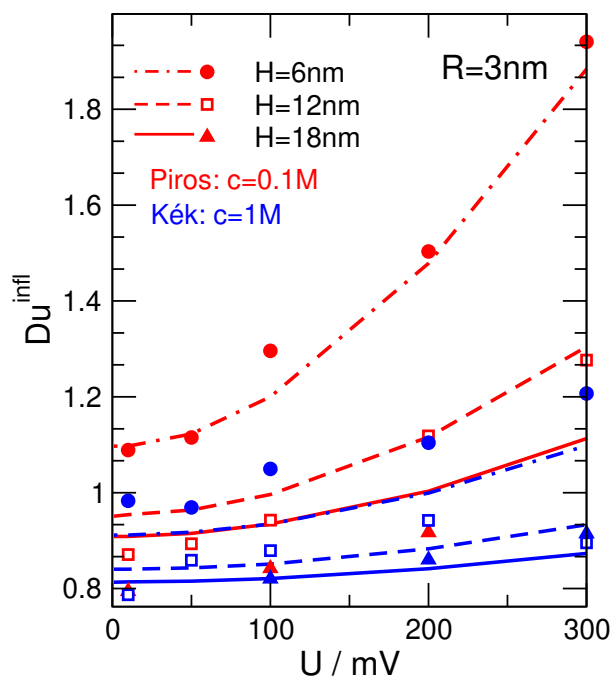
Végül a feszültség-függést vizsgálom meg. 2021-es cikkünkben $R=1$ nm-re köztünk PNP eredményeket. [69] Itt a 2023-ban köztelt eredményeket mutatom meg, ami különböző sugarakra NP+LEMC-vel kapott adatokat is tartalmaz [100]. Az 6.13. ábra $R=3$ nm-re mutatja a Du inflexiós pontjait U függvényében mind a PNP, mind az NP+LEMC módszer esetében.

A feszültségfüggés nem lineáris, ellentétben a bipoláris nanopórusokkal [70], ahol az U -val lineárisan átskálázott mDu ($mDu = U/U_0$) megfelelő skálázási paraméternek bizonyult (lásd. 7. fejezet). Az általános tendencia az, hogy a Du^{infl} jó közelítéssel U^2 -től függ. A feszültségtől való függés kis koncentrációknál erősebb, amikor az elektromos kettősréteg szélesebb. Ekkor a membránra kapcsolt feszültség jobban tudja befolyásolni a diffúzabb kettősréteg alakját, és a pórus közepén is jobban érvényesül a feszültségnek az ioneloszlást befolyásoló hatása. A feszültség hatása természetesen erősebb, ha a pórus rövidebb.

Mindezek az eredmények arra inspiráltak, hogy kiterjesszem a vizsgálatot multivalens elektrolitot tartalmazó rendszerekre is. A multivalens elektrolitok viselkedését összehasonlítottam az 1:1 típusú elektrolitokkal, illetve a PNP eredményeket az NP+LEMC szimulációkkal.



6.12. ábra. A Du inflexiós pontjai a H/R arány függvényében. A különböző panelek eltérő pórussugarakra vonatkoznak ($R = 1, 2$ és 4 nm balról jobbra). A különböző színek az eltérő koncentrációkat jelölik ($c = 0.01, 0.1$ és 1 M). A szimbólumok és a görbék az NP+LEMC, illetve PNP eredményekre vonatkoznak. A görbéket $H = 1$ és 18 nm közötti tartományban vettem fel. A szaggatott magenta egyenes a $Du^{\text{infl}} \approx 0.58$ határérték a $H \rightarrow 0, U \rightarrow 0, Du \rightarrow 0$ határesetben [100].



6.13. ábra. A Du inflexiós pontjai a feszültség függvényében $R = 3$ nm esetén. A különböző görbék eltérő H értékekre ($H = 6, 12$ és 18 nm), a piros és a kék szín a $c = 0.1$ és 1 M koncentrációra utal. A szimbólumok és a görbék az NP+LEMC és PNP eredményeket jelölik [100].

6.2.2. Multivalens elektrolitok

A gyengén korrelált rendszereknél az NP+LEMC és a PNP eredmények közötti különbség csekély, azonban multivalens ionokra a két módszerrel kapott eredmények között már jelentős különbség tapasztalható. A kation vonzza az aniont, és fordítva. Ha a kation töltését növeljük, ez a vonzás kétszeres-háromszoros. Ha egy ion multivalens, azaz a töltése nagyobb, mint egy ($|z_i| > 1$), az nemcsak a többi ellenionnal lép erősebb Coulomb-kölcsönhatásba, hanem a nanopórus falán levő töltésekkel is.

A negatívan töltött falon akkumulálódnak a multivalens 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 kettőrétegekben, [102–104] agyagásványok ioncserélőként való használatánál, illetve cement megkötési mechanizmusánál [105]. Nanopórusokban is jelen van a töltésinverzió, [106–111] sőt, trivalens ionok jelenlétében szelektivitás-inverziót is tapasztaltak [49, 107]. Sok esetben a töltésinverzióval magyarázható a vonzó erők jelenléte két hasonló töltésű részecske között.

Az általam vizsgált aszimmetrikus (2:1, 3:1) elektrolitok esetében a kation töltése nagyobb, mint az anion töltésének abszolút értéke. Az ionok mérete a szimulációkban megegyezik, ezért a fordított eset (amikor az aniontöltés nagyobb abszolút értékben) vizsgálatára nincs szükség. Ezek mellett szimmetrikus 2:2 elektrolitokra is végeztem

vizsgálatokat, ahol az ionkorreláció szintén nagyon erős. Tipikus, a töltésinverziót mutató radiális koncentrációprofilok a 5.1. fejezetben láthatók 2:2 (5.2. ábra bal oldali panele) és 2:1 (5.2. ábra jobb oldali panele) elektrolitokra.

Az iontöltések ($z_+ : z_-$) figyelembe vételével megnőtt a paraméterek száma. Már eddig is, az 1:1 rendszerekre sok paraméterünk volt, amiknek függvényében a határesetek bemutatása csak bizonyos kompromisszumok árán volt lehetséges, mint az alappont kijelölése illetve paraméter-hányadosok (λ_D/R , λ_D/H , R/H) függvényében való ábrázolás. Ebben a fejezetben még tovább megyek a kompromisszumokat illetően, és egy teljes paraméter-térre való feltérképezés helyett az 1:1 eredmények alapján leszűrt kérdésekre próbálok meg válaszolni, és ezzel megmutatni, hogy miben különböznek a multivalens elektrolitok az 1:1 elektrolitoktól a skálázás szempontjából.

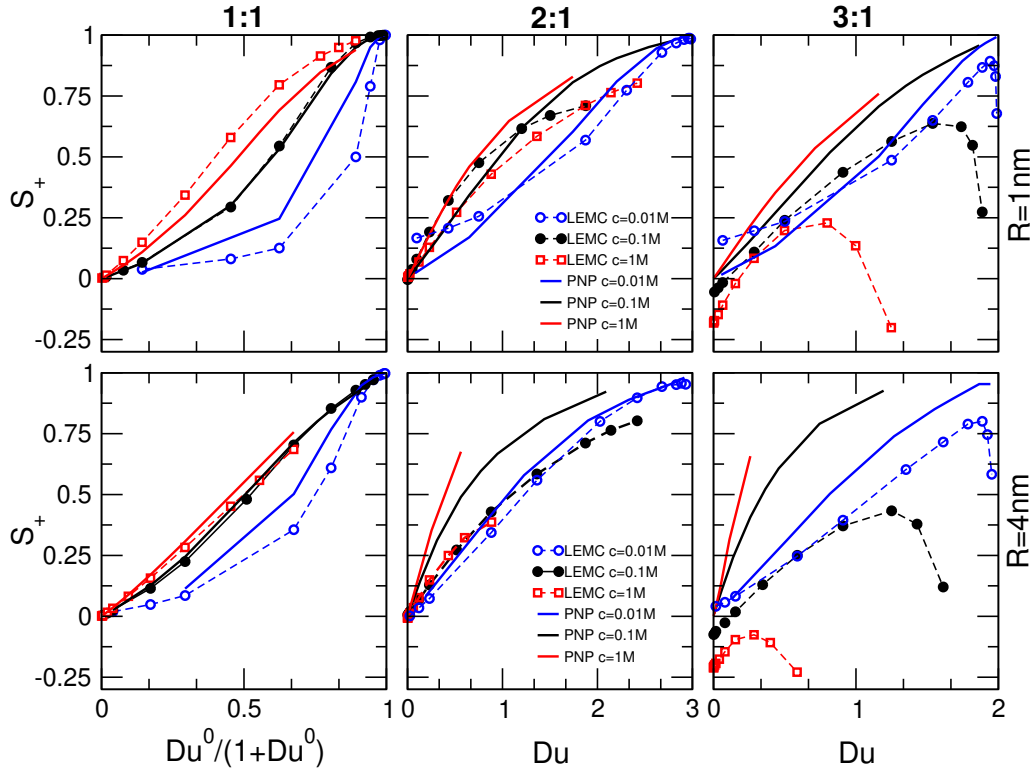
Kérdéseim a következők:

- Milyen a PNP és NP+LEMC szimulációk egyezése?
- Az 6.1. fejezetben bevezettem a Dukhin szám multivalens elektrolitokra érvényes általánosítását (Du , 6.21. egyenlet), ami a Du^0 paraméter egy racionális törtfüggvénye, és ahol az együtthatók a z_+ és z_- töltésszámoktól függenek. Az 6.1.4. fejezetben adott analízis csak végtelen pórusokra vonatkozott. Felmerül a kérdés, hogy Du megfelelő paraméter-e véges pórusok esetén.
- Véges pórusokra részletes analízist végeztem az 6.2.1. fejezetben, de csak 1:1 elektrolitokra. Itt megmutattam, hogy míg hosszú pórusokra a Du , addig rövid pórusokra az mDu (6.28. egyenlet) a megfelelő skálázási paraméter. Felmerül a kérdés, hogy ez a kijelentés vajon multivalens elektrolitokra is igaz-e.

Az első kérdés megválaszolása részben már a végtelen pórusra kapott eredményeknél is megtörtént: a multivalens elektrolitokban az GCMC szimulációkban erős töltésinverzió lép fel, ami anionszivárgást okoz és megakadályozza a teljes kationszelektivitás kialakulását, lásd az 6.3. és 6.4. ábrákat. A PB elmélet esetén ez a jelenség nem tapasztalható.

Végtelen pórus esetén azonban egyensúlyi számolásokat végeztünk, a rendszerünkre töltésszemlegességet kényszerítettünk. A véges pórusnak nem kell lokálisan töltésszelektívnek lennie, mert axiális irányban a membrán mellett felhalmozódó töltések is semlegesítik a pórus töltését. Ezért azt várjuk, hogy véges pórusok esetén még nagyobb eltéréseket tapasztalhatunk az MC szimuláció (LEMC) és az átlagtér elmélet (PNP) között.

Az 6.14. ábra mutatja, hogy ez valóban így van. Az ábra a szelektivitási görbéket mutatja különböző koncentrációkra (színekkel megkülönböztetve). Szimbólumokkal és szaggatott vonallal az NP+LEMC szimulációkat, folytonos vonallal a PNP szimulációkat



6.14. ábra. Szelektivitási görbék a Dukhin szám függvényében (6.21. egyenlet). A felső sorban a pórusugár $R = 1$ nm, az alsó sorban $R = 4$ nm. Az oszlopok az eltérő összetételű elektrolitokra vonatkoznak (1:1, 2:1 és 3:1). A pórus hossza és az alkalmazott feszültség rögzített ($H = 6$ nm, $U = 100$ mV). A különböző színű görbék különböző koncentrációkat jelölnek ($c = 0.01$, 0.1 , és 1 M). A folytonos görbék PNP szimulációk, a szaggatott görbék pedig NP+LEMC szimulációk eredményei.

különböztetem meg. A felső sorban az $R = 1$ nm-re, az alsó sorban pedig az $R = 4$ nm-re elvégzett szimulációk láthatók, míg a három oszlop a különböző elektrolitokra (1:1, 2:1, 3:1) vonatkozik. A szelektivitási görbéket a Du paraméter függvényében ábrázoltam, kivéve az 1:1 esetet, ahol a már korábban is használt $Du^0/(1+Du^0)$ függvényében ábrázolom S_+ -t.

Az ábráról több következtetés is levonható.

- A különböző koncentrációk nagyon gyengén skálázódnak össze, különösen a $c = 0.01$ M eset „lóg ki”. Ezt már korábban, az 1:1 rendszereknél is megállapítottam (ld. 6.6D. ábra). Emiatt a továbbiakban a koncentrációt rögzíteni fogom $c = 0.1$ M értéken.
- Míg 1:1 elektrolitra az LEMC és PNP eredmények jól egyeznek, ez a multivalens elektrolitokra egyáltalán nem mondható el. A szelektivitas nagyobb koncentráción nem éri el az 1-es értéket, sőt, a 3:1 esetben a görbék egy maximumot vesznek fel és csökkenni kezdenek. A 3:1 esetben ráadásul kis Du értékeknél a szelektivitas

negatív értékeknél indul, azaz ekkor a pórus anion-szelektív. Ezeket a jelenségeket később részletesen elemzem. Az ábra azt mutatja, hogy az LEMC módszerrel számolt eredmények nem követik a skálázási görbéket. Korábbi megállapításom, hogy a skálázás átlagtér elmélet használata, azaz gyenge ionkorrelációk esetén működik, itt fokozottan igazolást nyert. Ezek alapján azt a stratégiát követem, hogy a skálázhatóságot a PNP eredmények alapján elemzem, majd ezektől elkülönülve az LEMC eredményeket veszem górcső alá és megmutatom, hogy milyen molekuláris jelenségek vezetnek a 6.14. ábrán látható jelenségekhez.

A korábbi fejezetekben ismertettem, hogy a 6.21. egyenlet szerint definilált Dukhin szám (Du) jó skálázási paraméter végtelenül hosszú nanopórusokra (6.4. és 6.5. ábrák). Bizonyos feltételekkel ez a Dukhin szám, vagy pedig a később bevezetett módosított Dukhin szám (6.28) alkalmas véges hosszúságú nanopórusok jellemzésére 1:1 összetételű elektrolitok esetén.

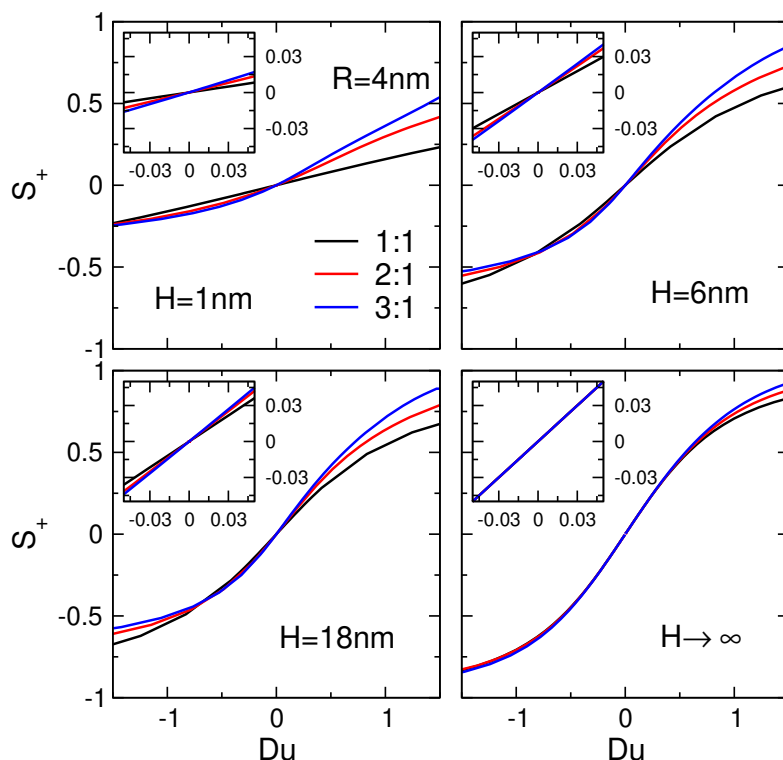
Az első kérdés, amit a PNP elmélet segítségével meg szeretnék válaszolni, az az, hogy Du jó skálázási paraméter-e véges hosszúságú nanopórusokra multivalens elektrolitok esetén? A Du paraméter célja az 1:1, 2:1 és 3:1 esetek összeskálázása. Végtelen pórusra ezt a 6.5. ábra mutatja.

Véges pórusra hasonló görbék csak a PNP eredmények használatával a 6.15. ábrán láthatók. A különböző színek különböző elektrolitokra, míg a különböző panelek a különböző panelek különböző pórushosszakra vonatkoznak. A jobb alsó panel a 6.15. ábra PB adatait mutatja referencia céljából. A beszűrt ábrákon kinagyítottam a görbék metszéspontjait a (0,0) pontban.

Látható, hogy míg a végtelen pórusra egy viszonylag széles Du tartományra „együtt futnak” a görbék, véges pórusokra ez már nem mondható el. Elmondható viszont az, hogy H növekedésével a görbék viselkedése a végtelen pórus határesethez tart. A kérdésre a válasz tehát az, hogy igen, használható a Du skálázási paraméterként a különböző elektrolitok közötti összeskálázásra, de csak fenntartásokkal. Igazán jól csak határesetben működik, ahogy azt már korábban is láttuk.

A következő kérdés, ami felvetődik, hogy a Dukhin szám, vagy a módosított Dukhin szám skáláz-e megfelelően a különböző hosszúságú pórusok között multivalens elektrolitok esetén. Ebben az esetben már nem célunk az elektrolitok közötti skálázás, nem feltétlenül szükséges tehát a Du paraméterhez ragaszkodnunk: használhatjuk a Du^0 illetve az mDu^0 paramétert. A könnyebb ábrázolhatóság érdekében a $|Du^0|/(1+|Du^0|)$, illetve az $|mDu^0|/(1+|mDu^0|)$ racionális törtfüggvények függvényében ábrázolom a szelektivitást.

Ezt vizsgálom meg az 6.16. és az 6.17. ábrákon. Az egyes sorokban a különböző összetételű elektrolitok viselkedését mutatom be. Az első sorban az 1:1 összetételű elektrolit összehasonlításaképpen szerepel. Az oszlopokban a sugár rögzített ($R=1$ és 4 nm). A



6.15. ábra. Szelektivitási görbék a Dukhin szám függvényében 1:1, 2:1 és 3:1 összetételű elektrolitokra. A σ értékek megegyeznek a 6.1. ábra értékeivel, azzal a különbséggel, hogy pozitív σ értékekre is elvégeztem a szimulációkat. Az egyes paneleken a pórushosszat változtattam ($H = 1, 6, 18$ nm és végtelen hosszú pórus határesete). A pórus sugarát $R = 4$ nm-en rögzítettem. A beszűrt ábrákon kinagyítottam a görbék metszésponjait.

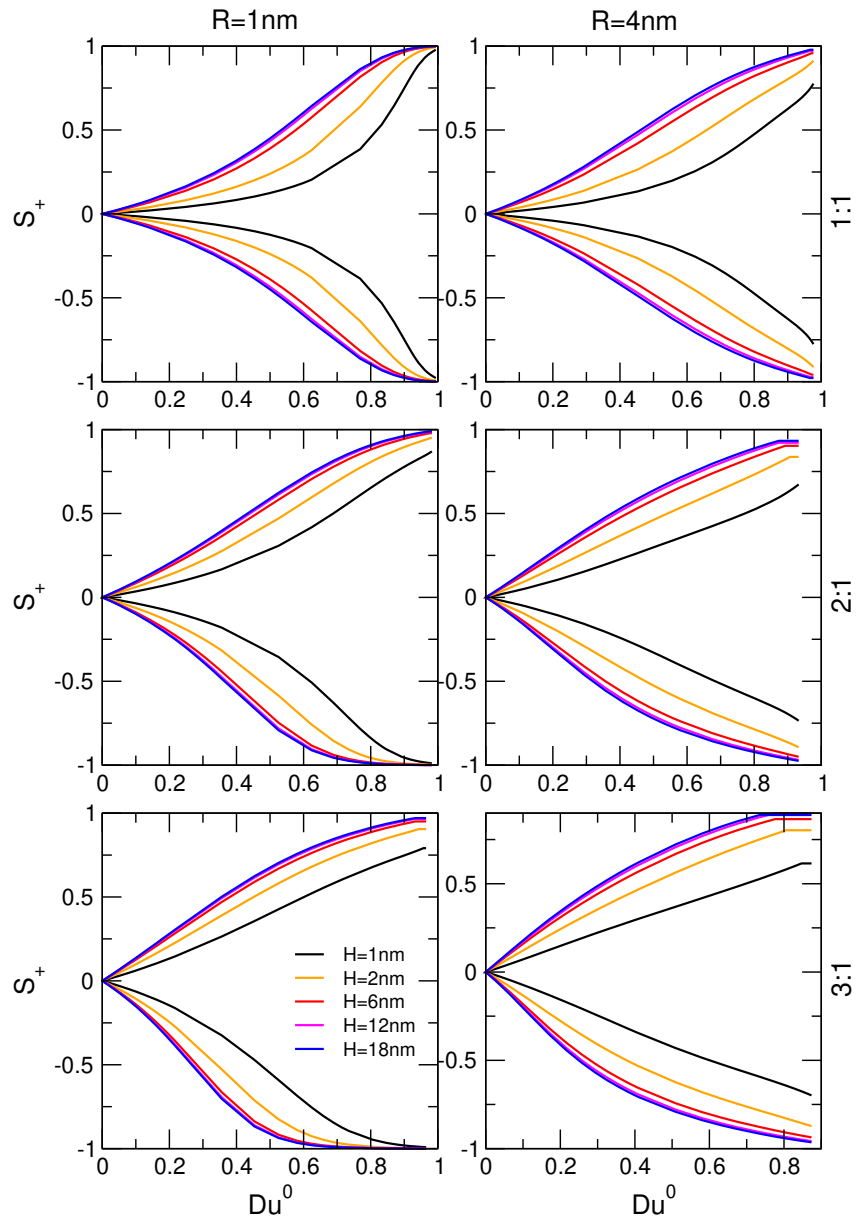
különböző színű görbék eltérő pórushosszakra vonatkozó számítások eredményei.

Az eredményekből ugyanazokat a következtetéseket tudjuk levonni, mint amiket az 6.10. ábrán levontunk 1:1 elektrolitra. Az 6.16. ábrán, ahol a Du^0 skálázási paramétert használjuk, a $H = 6, 12$ és 18 nm-es (kék, magenta és pirosszínű) görbék esnek egybe az $R = 1$ és 4 nm esetben is. Az $R = 4$ nm esetben egy kicsit gyengébb az egyezés, mivel itt kisebb a λ_D/R paraméter és a kettősrétegek kevésbé lapolódnak át.

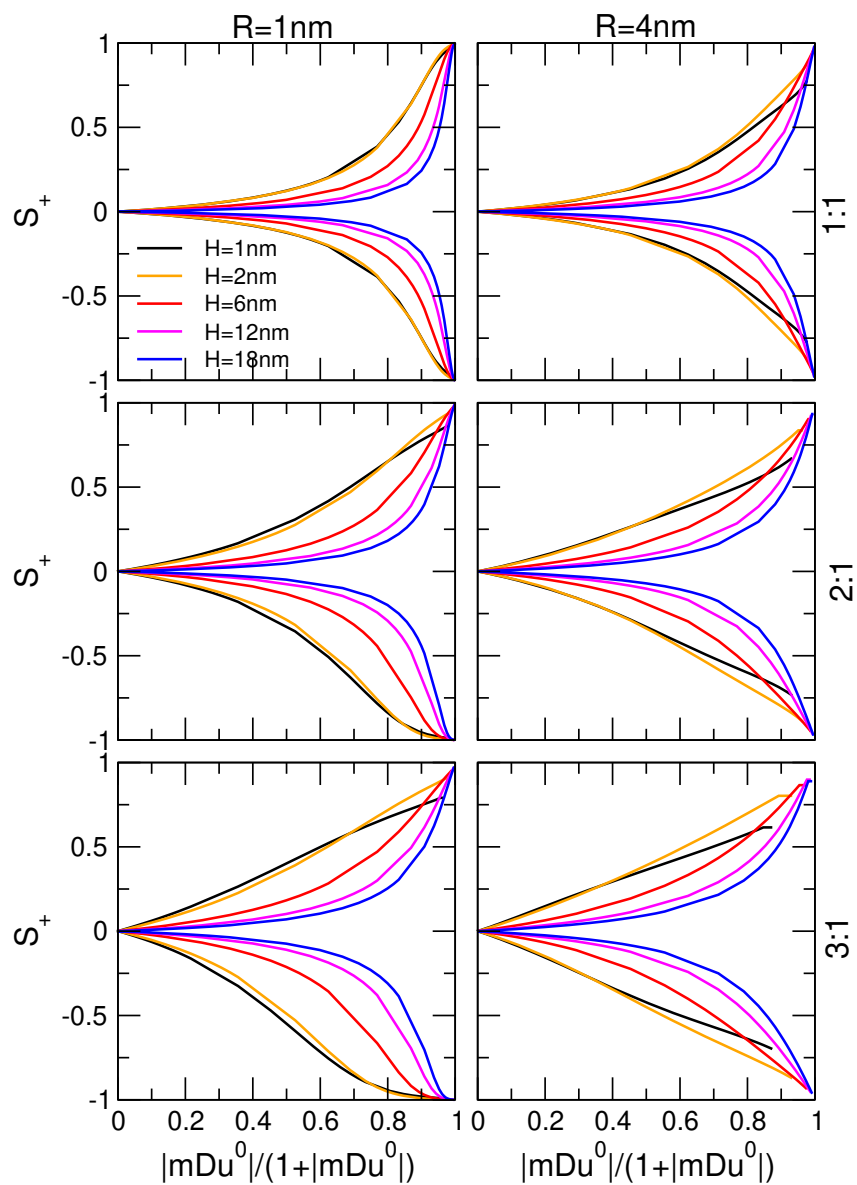
Ha az mDu^0 -t használjuk skálázási paraméterként (6.17. ábra), a $H = 1$ és 2 nm-es görbék (fekete és narancsszínű) esnek egybe, hasonlóan a monovalens elektrolitok eredményeihez. A 2:1 és 3:1 elektrolitok esetén azonban ez az egybeesés nagy σ , azaz nagy S_+ esetén már nem olyan jó.

Az itt bemutatott PNP eredmények alapján az 1:1 elektrolitoknál bemutatott eredmények többé-kevésbé 2:1 és 3:1 elektrolitokra is érvényesnek mutatkoztak, de rendkívül fontos hangsúlyozni, hogy csak a PNP elmélet alapján. Mivel a PNP elmélet csak bizonyos körülmények között ad megfelelő közelítést az MC szimulációkhoz képest, a fenti kijelentések erős fenntartásokkal kezelendők.

A továbbiakban az NP+LEMC módszer által adott eredményekre fogok koncentrálni.



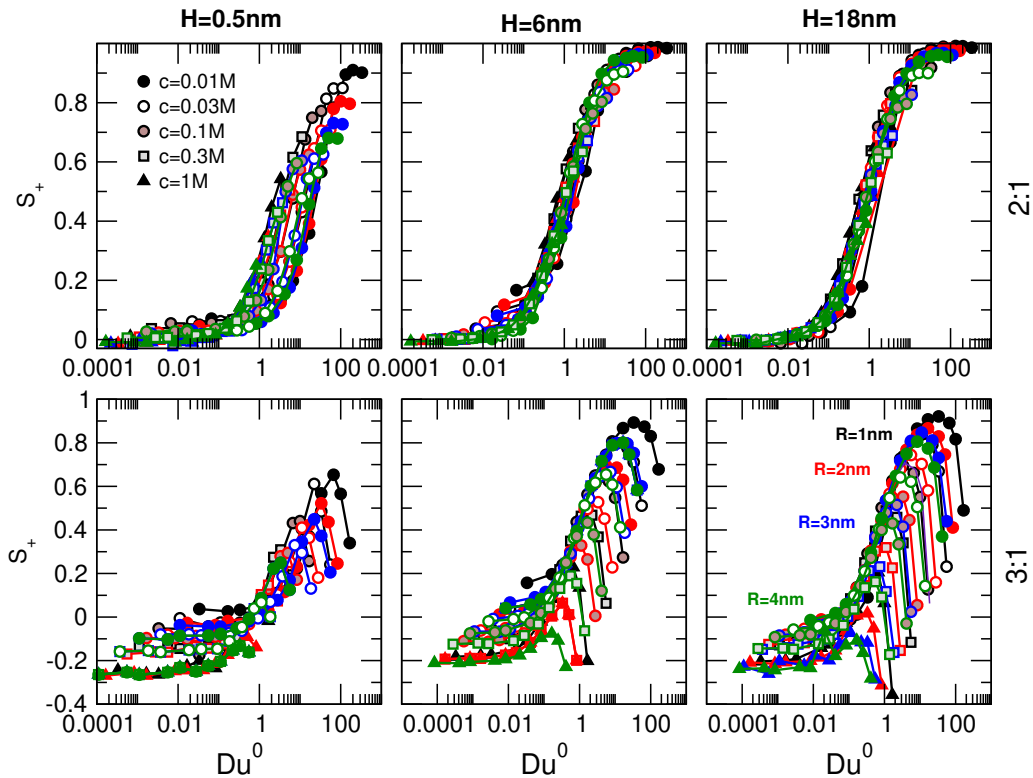
6.16. ábra. Szelektivitási görbék a $|Du^0|/(1+|Du^0|)$ szám függvényében 1:1, 2:1 és 3:1 összetételű elektrolitokra (az egyes sorokban). A σ értékek megegyeznek a 6.15. ábra értékeivel. A felületi töltéssűrűség értékei megegyeznek a 6.15. ábrán bemutatottal. A paneleken a pórushosszat változtattam ($H = 1, 2, 6, 12$ és 18 nm). A pórus sugara az első oszlopban $R = 1$ nm, a második oszlopban $R = 4$ nm.



6.17. ábra. Szelektivitási görbék a $|mDu^0|/(1+|mDu^0|)$ függvényében 1:1, 2:1 és 3:1 összetételű elektrolitokra (az egyes sorokban). A σ értékek megegyeznek a 6.15. ábra értékeivel. A felületi töltéssűrűség értékei megegyeznek a 6.15. ábrán bemutatottal. A paneleken a pórushosszat változtattam ($H = 1, 2, 6, 12$ és 18 nm). A pórus sugara az első oszlopban $R = 1$ nm, a második oszlopban $R = 4$ nm.

Az 6.18. ábrán jelentős mennyiségű szimulációs eredményt mutatok be. A pórushossz balról jobbra nő ($H=0.5-18$ nm), az alkalmazott feszültség $U=100$ mV minden esetben. A pórus sugarat $R=1-4$ nm között változtattam, az egyes görbék a különböző koncentrációkra vonatkoznak ($c=0.01-1$ M). Az egyes szimbólumok különböző felületi töltéssűrűség értékekre végzett egyedi szimulációk ($-5 \leq \sigma \leq -0.0001$ e/nm²). A felső sor 2:1, míg az alsó sor 3:1 elektrolitra vonatkozik.

Amikor a kation töltését növeljük, a kationok és az anionok közötti vonzás kétszeresére vagy akár háromszorosára is növekedhet. Ha egy ion multivalens, azaz a töltése nagyobb mint egy ($|z_i| \geq 1$), akkor egyfelől a többi anionnal is erősebb Coulomb-kölcsönhatásba lép, másrészt a nanopórus falára felvitt töltésekkel is. A 6.18. ábra a szelektivitási görbékben megfigyelt jelenségeket mutatja, míg a mögöttes mechanizmusokat a 6.19. ábrán elemzem. Az ábra jól mutatja, hogy a pórus sugarától, hosszától, de főként a koncentrációtól függően egészen változatos viselkedések alakulnak ki, skálázhatóságról tehát nem igazán beszélhetünk. Nagy koncentráció esetén az ionkorrelációk olyan erősek, hogy a szelektivitás sosem lesz pozitív, a pórus minden σ értéknél anionsszelektívnek mutatkozik a 3:1 esetben.



6.18. ábra. Szelektivitási görbék a Du^0 függvényében 2:1 (felső sor) és 3:1 (alsó sor) összetételű elektrolitokra balról jobbra növekvő hosszúságú pórusokra ($H=0.5-18$ nm) különböző pórus-sugarakra ($R=1-4$ nm). Az alkalmazott feszültség rögzített ($U=100$ mV). A szimbólumokat NP+LEMC szimulációkból kaptuk különböző koncentrációkra.

Hogy megértsük, miért viselkednek máshogy az 1:1, 2:1, és 3:1 elektrolitok (NP+LEMC-t használva) a szelektivitási görbe különböző pontjain, vizsgáljuk meg az axiális és radiális koncentrációprofilokat (6.19. ábra) kis, közepes és nagy felületi töltéssűrűség értékeknél: $\sigma = -0.001, -0.1$ illetve -1 és -5 e/nm². Ezek a töltéssűrűség értékek kis, közepes és nagy szelektivitás értékeknek felelnek meg ($S_+ \approx 0, 0.5$ és 1) és fekete, piros, és kék színekkel jelöltem őket. 3:1 elektrolit esetében $\sigma = -1$ e/nm² töltéssűrűsége is látható eredmény (zöld szín), ami a szelektivitási görbe maximumának felel meg. A barna vonalak PNP eredmények.

Az ábra felső sorában a szelektivitás látható a Du^0 Dukhin szám függvényében. Az alsó sor a $|z_i|$ -vel szorzott radiális koncentrációprofilokat mutatja. A középső sor a $z_+c_+(z)/|z_-|c_-(z)$ profilokat ábrázolja, ami a kationok és az anionok által hordozott töltések aránya. A szelektivitás azzal van kapcsolatban, hogy ez a függvény milyen átlagos értéket vesz fel a pórusban. Ha például ez a függvény 1 körül van, akkor a pórus nem szelektív. Amennyiben 3 körül van, akkor a szelektivitás 0.5 körül van, mivel

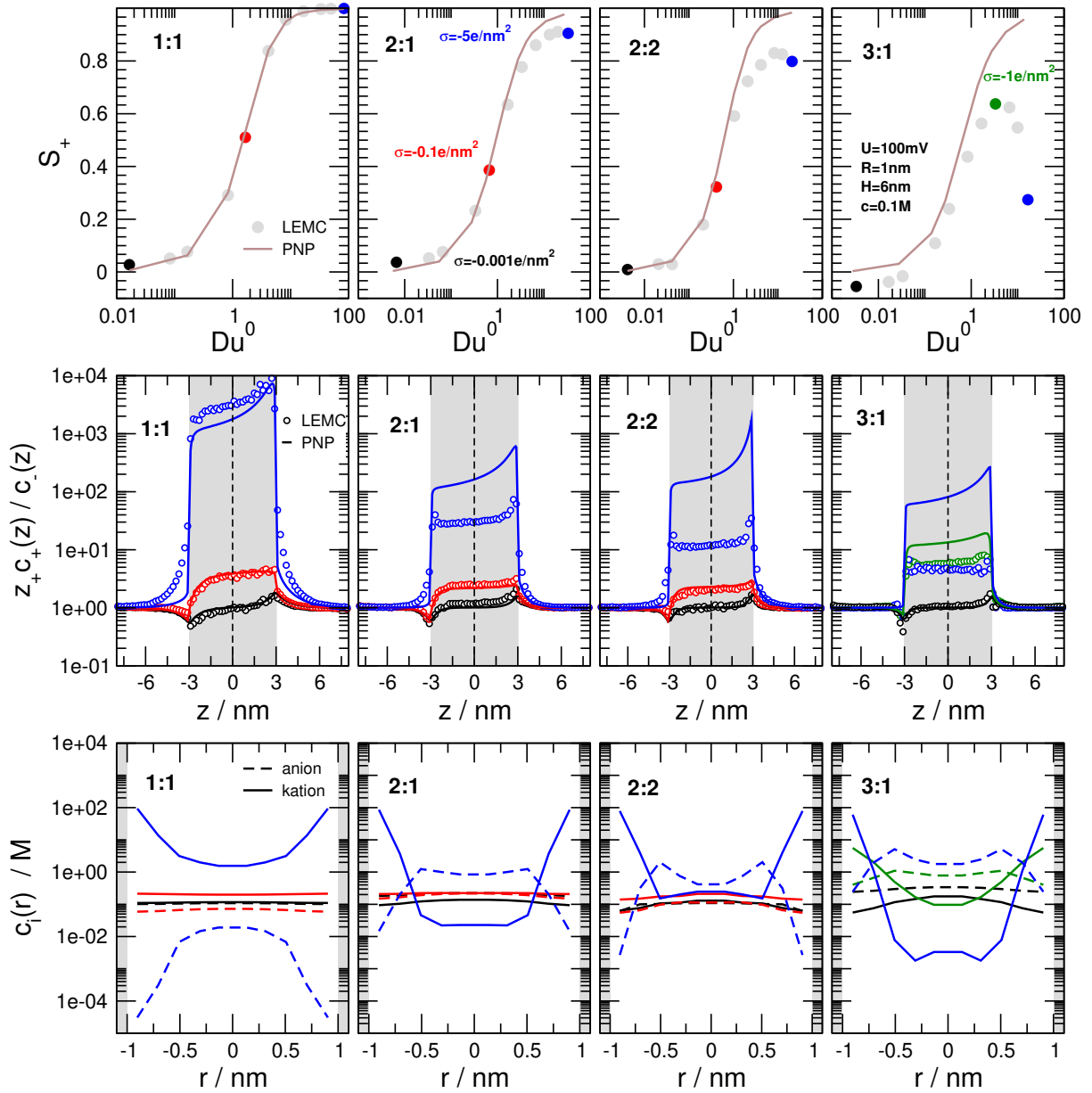
$$S_+ \sim \frac{z_+N_+ - |z_-|N_-}{z_+N_+ + |z_-|N_-} = \frac{\frac{z_+N_+}{|z_-|N_-} - 1}{\frac{z_+N_+}{|z_-|N_-} + 1} = \frac{3-1}{3+1} = \frac{2}{4} = 0.5 \quad (6.29)$$

ez a pont (piros szín) az inflexiós pontnak felel meg. A profilokat logaritmikus skálán ábrázoltam.

Az 1:1 összetételű elektrolitnál a profilok jól tükrözik a kiválasztott pontok szelektivitását: a σ -t és így a szelektivitást növelve (fekete \rightarrow piros \rightarrow kék) a $z_+c_+(z)/|z_-|c_-(z)$ profilok egyre nagyobbak lesznek a pórusban, a radiális kation és anion koncentrációprofilok közötti különbség pedig egyre nő. A PNP és NP+LEMC eredmények közötti egyezés kielégítő.

A 2:1 rendszereknél hansonló a viselkedés a kis és közepes töltéssűrűségeknél (fekete és piros), de egészen más nagy σ -nál, aminek elvileg (a PNP szerint) 1-hez közeli szelektivitást kéne eredményeznie, de a 2:1-es rendszer nem éri el a tökéletes szelektivitást még a legnagyobb alkalmazott felületi töltéssűrűségnél sem, a $\sigma = -5$ e/nm² értékhez (ami fizikailag nem igazán realiztikus) $S_+ \approx 0.9$ tartozik. A jelenség oka a töltésinverzió, ami miatt a falakat túltöltő kationok mellett a pórus közepén egy anionban gazdag réteg található (anion szivárgás). Ez a jelenség a kék radiális koncentrációprofilokon jól látható. A PNP és NP+LEMC közötti egyezés jónak mondható kis és közepes σ -nál, de jelentősen eltér nagy σ -nál, lásd a kék görbéket a középső sorban: az NP+LEMC által szolgáltatott értékek jóval kisebbek, mint a PNP által adott értékek (fontos a logaritmikus skála).

A 2:2 összetételű elektrolitok esetében nagyjából ugyanezt tapasztaljuk, de a jelenség még erősebb, mivel itt már az anionok is dupla töltésűek, így még erősebbek az ionkorlációk. Itt már egy maximum is megfigyelhető az S_+ vs. Du^0 görbén.



6.19. ábra. Szelektivitás görbék és koncentrációprofilok a különböző összetételű elektrolitokat tartalmazó rendszerekre. Axiális koncentrációprofilok az NP+LEMC szimulációkból eltérő összetételű elektrolitokra $H = 6\text{nm}$, $R = 1\text{nm}$, $c = 0.1\text{ M}$, $U = 100\text{ mV}$, $\sigma = -0.001$ (fekete), -0.1 (piros) illetve -1 (zöld) és -5 (kék) e/nm^2 esetén. A koncentrációprofilokat szoroztam a töltésszámmal, így azok az adott térrészben tárolt töltéssel arányosak. A középső sor a töltésszámokkal szorzott kation/anion koncentrációprofilok arányát mutatja. A szürke terület a pórus régiót jelöli. A felső sorban található szelektivitás vs. Dukhin szám görbéken látható, hogy a szigmoidon hol található pontosan az adott σ érték. A különböző színek a különböző felületi töltéssűrűségeket jelölik. Az alsó sorban $|z_i|$ -vel szorzott radiális koncentrációprofilok láthatók.

A 3:1 elektrolitok esetében ez a maximum még kifejezettebbé válik. Itt zöld színnel a $\sigma = -1 \text{ e/nm}^2$ -re vonatkozó eredményt ábrázolom, ami körülbelül a maximumnak felel meg. Az LEMC és PNP görbék közötti eltérés a középső sorban és a töltésinverzió az alsó sorban erőteljesebb a kék görbék esetében, mint a zöld görbék esetében.

A 3:1 esetben még egy fontos jelenséget is megfigyelhetünk, amit sem a PNP, sem a többi elektrolit esetében nem tapasztalunk. Kis σ , azaz kis Du^0 értékeknél a szelektivitás negatívvá válik, azaz a pórus anionszelektív lesz. Nagy koncentrációknál ez a teljes σ tartományon is megjelenhet, lásd a 6.18. ábrát.

Ennek a magyarázata véleményünk szerint az, hogy a trivalens kationok nehezebben mozgathatók be a pórusba a tömbfázisból, mint a monovalens anionok. Az LEMC esetében ezek tipikusan ionok kivétele a tömbfázisból, illetve ionok behelyezése a pórusba (lásd a 9. Függelékben). Az elfogadási kritériumban megjelenő ΔU energiaváltozás tartalmazza az ezekkel a lépésekkel együtt járó (eltűnő vagy megjelenő) kölcsönhatásokat. A trivalens kation például „jól érzi magát” a tömbfázisban átlagosan három anion többé kevésbé közeli (ez koncentrációtól függ) társaságában. A pórusban viszont a hely limitált, a kation kisebb valószínűséggel talál magának anionokat, amikkel vonzó kölcsönhatásokat alakíthat ki. Ezen kívül a fal melletti kation-réteg erős taszító hatást fejt ki a pórus közepén (nagyobb σ -n). A trivalens kation átmozgatásának a pórusba megvan a maga energetikai ára, aminek eredményeképpen az anionok felülreprezentáltak lesznek a pórusban. Ez a pórusban természetesen a töltésemlegesség megsértését okozza, de, ahogy ezt már tárgyaltam korábban, véges pórusban kívülről is tudnak az ionok semlegesíteni.

Összefoglalásképpen elmondható, hogy PNP alkalmazásával a multivalens elektrolitok az 1:1 rendszerhez hasonlóan viselkednek skálázhatóság szempontjából, de a skálázhatóság gyengébb. LEMC részecskeszimuláció alkalmazásával ezzel szemben a skálázhatóság gyakorlatilag megszűnik az erős ionkorrelációknak köszönhetően. A véges pórusra és multivalens elektrolitokra kapott eredményeinkből egy publikáció összeállítása folyamatban van.

Eddig a konstans felületi töltéssűrűséggel rendelkező nanopórusokat tárgyaltam, ahol a válaszfüggvény a szelektivitás. Láttuk, hogy rövid pórusokra a módosított Dukhin szám (mDu^0) jobb skálázási paraméter lehet, mint a Dukhin szám (Du^0). Az utolsó fejezetben megvizsgálom, hogy a bipoláris nanopórus esetén melyik lesz a megfelelő paraméter.

7. fejezet

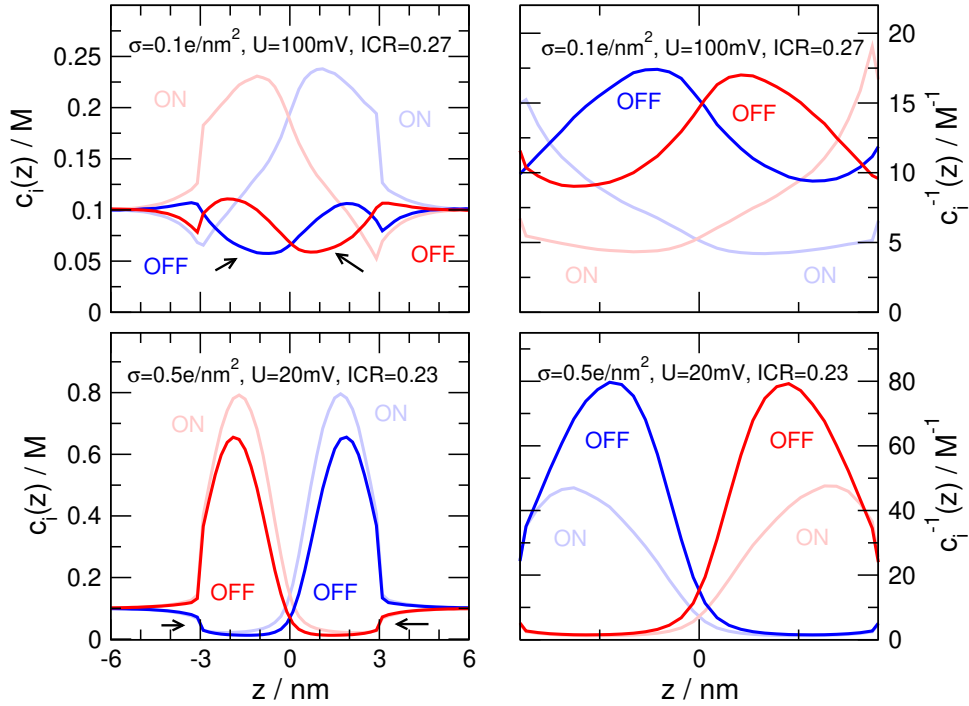
Bipoláris egyenirányító nanopórusok

A bipoláris nanopórusok töltéseloszlásuk miatt szükségszerűen véges hosszúságú nanopórusok (2.4. ábra). Ha a nanopórus aszimmetrikus a tengelyirányú (z) dimenzióban, az ionáram nagyobb a feszültség egyik előjelénél (ON állapot), mint az ellentétes előjelű (OFF) állapotban, azaz a nanopórus egyenirányít.

7.1. Az egyenirányítás mechanizmusa: a kiüresedési zónák jelentősége

A következőkben az elektrosztatikusan aszimmetrikus hengeres nanopórusokat, vagyis a bipoláris nanopórusokat mutatom be, amelyek belső falának egyik felén pozitív a felületi töltéssűrűség, a másik felén pedig negatív [48, 50, 65, 66, 112–118]. Mostantól felteszem, hogy a bal oldalon σ , míg a jobb oldalon $-\sigma$ a felületi töltéssűrűség, ahol $\sigma > 0$. A válaszfüggvény az 2.4. egyenletben definiált egyenirányítás vagy rektifikáció (ICR, „*ionic current rectification*”). Ez a függvény 1, ha a rektifikáció tökéletes (az OFF állásban zérus az áram), 0 pedig, ha egyáltalán nincs rektifikáció, azaz az I-U görbe tökéletesen szimmetrikus.

A feszültség előjelének ON-ról OFF-ra történő megváltoztatása a póruson belüli koncentrációk csökkenését eredményezi. Azokat a területeket, ahol a koncentrációk csökkennek, a félvezetők, nanopórusok és ioncsatornák esetén kiüresedési zónáknak nevezik a szakirodalomban [20, 21, 119]. A koionok kiüresedési zónái a koionokat taszító felületi töltések miatt alakulnak ki. A "p" zónában a kationoknak (ebben az esetben ezek a koionok), míg az "n" zónában az anionoknak van kiüresedési zónája (ilyenkor ezek a koionok). Az egyenirányítás mechanizmusának alapja az, hogy az OFF feszültség az ON állapothoz képest mélyebbé teszi a kiüresedési zónákat. Bár formálisan ez ugyanazt jelenti mint, hogy az ON feszültség az OFF állapothoz képest megnöveli a koncentrációkat,



7.1. ábra. Axiális koncentrációprofilok rögzített koncentráció esetén ($c = 0.1 \text{ M}$), a pórusok sugara $R = 1 \text{ nm}$ és hossza $H = 6 \text{ nm}$. A felületi töltéssűrűséget, σ , és a feszültséget, U a két panelen úgy választottam meg, hogy a szorzatuk állandó legyen; $\sigma = 0.1 \text{ e/nm}^2$ és $U = 100 \text{ mV}$ a felső panelen, míg $\sigma = 0.5 \text{ e/nm}^2$ és $U = 20 \text{ mV}$ az alsó panelen. ($mDu' = 5.16$ mindkét esetben, 6.28 egyenlet). A kék és piros görbék a kation- és anionprofilokat jelölik. Piros és világospiros (kék és világoskék) profilok az OFF és ON állapotokra vonatkoznak. A jobb oldali panelen a koncentrációprofilok reciproka látható a bal oldalon bemutatott esetekre. A fekete nyilakkal a kiüresedési zónákat jelöltem [72].

látni fogjuk, hogy nem véletlenül használom ezt a nómenklatúrát.

A rektifikáció jelenségét az axiális koncentrációprofilokon keresztül mutatom be, amiket a 5.1. egyenletben definiáltam. Az 7.1. ábra bal oldalán ezeket ábrázoltam két nagy mértékben különböző esetre, amik azonban mégis hasonlítanak egymásra abból a szempontból, hogy hasonló ICR értékeket szolgáltatnak. A felső panel egy kisebb σ -ra, de egy nagyobb U -ra vonatkozik, míg az alsó panel fordítva.

A profilokban közös, hogy a bal oldalon a kationok koncentrációprofiljának kiüresedési zónája, míg a jobb oldalon csúcsa van (az anionok esetén fordított a helyzet). Az erősebb kontraszttal ábrázolt OFF állásban a kiüresedési zónák még mélyebbek, mint a halványabb színnel ábrázolt ON állásban. Ettől eltekintve a profilok nem nagyon hasonlítanak egymásra. Felvetődik a kérdés, hogy akkor miért hasonló a két esetben az egyenirányítás.

Erre a válasz az, hogy a koncentrációprofilok ábrázolása nem feltétlenül a legjobb módja annak, hogy mélyebben megértsük a bipoláris nanopórusok működését. Ennek az elképzelésnek egy elegáns számszerűsítése a „*slope conductance*” megközelítés [20, 119, 120], amelyben feltételezzük, hogy a kémiai potenciál állandó a póruson belüli radiális

dimenzióban ($\mu_i(z, r) \approx \mu_i(z)$). Az i ionfajta által szállított áramot, I_i , a póruson belüli $\mathbf{j}_i(z, r)$ keresztmetszeti integráljából számítjuk (2.1. egyenlet). A $\mathbf{j}_i(z, r)$ -t behelyettesítve az NP egyenletből (6.4. egyenlet) azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} I_i &\approx -\frac{z_i e D_i^{\text{pore}}}{kT} \frac{d\mu_i(z)}{dz} \int_0^{R-d_i/2} c_i(z, r) 2\pi r dr = \\ &= -\frac{z_i e D_i^{\text{pore}}}{kT} \frac{d\mu_i(z)}{dz} A_i c_i(z), \end{aligned} \quad (7.1)$$

ahol $A_i = (R - d_i/2)^2 \pi$ az effektív keresztmetszet (ahol $c_i(z, r)$ nem nulla a $-H/2 < z < H/2$ tartományban, azaz a pórusban), D_i^{pore} az ionok diffúziós állandója a pórusban és $c_i(z)$ a keresztmetszeten átlagolt axiális koncentrácioprofil (5.1. egyenlet). Ha osztunk $c_i(z)$ -vel és integrálunk $-H/2$ és $H/2$ között, akkor az 7.1. egyenlet a következőképpen alakítható:

$$g_i = \frac{I_i}{U} = -\frac{z_i^2 e^2 A_i D_i^{\text{pore}}}{kT} \left(\int_{-H/2}^{H/2} \frac{dz}{c_i(z)} \right)^{-1}, \quad (7.2)$$

ahol g_i az i -edik ion vezetése és

$$U = \frac{1}{z_i e} \int_{-H/2}^{H/2} d\mu_i(z) = \frac{1}{z_i e} [\mu_i(H/2) - \mu_i(-H/2)] \approx \Phi(H/2) - \Phi(-H/2) \quad (7.3)$$

a póruson keresztüli potenciálkülönbség. Itt azzal a feltételezéssel éltünk, hogy $\mu_i(z)$ megváltozásának a kémiai része hasonló a membrán két oldalán, mivel a koncentrációk azonosak, így $\mu_i(z)$ megváltozásának elektromos része a domináns tag.

A vezetőképesség tehát a $c_i^{-1}(z)$ integráljának reciprokával függ össze a pórus mentén. Ha $c_i(z)$ nagyon kicsi, akkor $c_i^{-1}(z)$ nagyon nagy, integrálja nagy, és a vezetőképesség kicsi (az ellenállás nagy).

Mivel a kationok és az anionok sugara és diffúziós állandója ebben a munkában azonos, az áramaik hasonlóak, a rektifikációra pedig a tradicionális definíciót alkalmazva (ON és OFF áramok aránya) írhatjuk, hogy

$$\frac{I_i^{\text{ON}}}{I_i^{\text{OFF}}} \sim \frac{\left[\int (c_i^{\text{ON}}(z))^{-1} dz \right]^{-1}}{\left[\int (c_i^{\text{OFF}}(z))^{-1} dz \right]^{-1}} = \frac{\int (c_i^{\text{OFF}}(z))^{-1} dz}{\int (c_i^{\text{ON}}(z))^{-1} dz}, \quad (7.4)$$

vagyis az egyenirányítás arányos az OFF és az ON állapotok reciprok koncentrácioprofiljai integráljainak arányával bármelyik i esetében.

Amikor tehát meg akarjuk érteni, hogy σ vagy U változtatása milyen hatással van az

egyenirányításra, a reciprok koncentrációprofilok alatti területeket kell figyelni. A reciprok koncentrációprofilokat mutatja az 7.1. ábra jobb oldali panelje ugyanazokra az esetekre, mint a bal oldali panelek. Most már érthető, miért hasonló az egyenirányítás a felső és az alsó panelen. Az egyenirányítás alapja az ON és OFF profilok szétválasztása. Ezt a szétválasztást a σ -val és az U -val oldjuk meg, de ezt megtehetjük különböző mértékben ezzel a két paraméterrel. Ezért például kisebb σ esetén nagyobb feszültségre van szükség az ON és OFF profilok szétválasztásának eléréséhez, hogy egy adott egyenirányítást kapjunk. Ha a szétválasztást kvantifikálni akarjuk, akkor viszont a koncentrációprofilok helyett a reciprok koncentrációprofilokat kell analizálni.

A fent ismertetett soros ellenállás közelítés a $U \rightarrow 0$ határesetben egy jó közelítés amennyiben a pórus elegendően hosszú. A legdurvább része a közelítésnek az, hogy csak a pórusra integrálunk, amikor az áramot számoljuk; ekkor a belépési zónát („*access region*”) elhanyagoljuk. A közelítést a jelenség értelmezésére használjuk, erre ez a pontosság megfelelő.

7.2. Eredmények: a Dukhin szám további módosítása

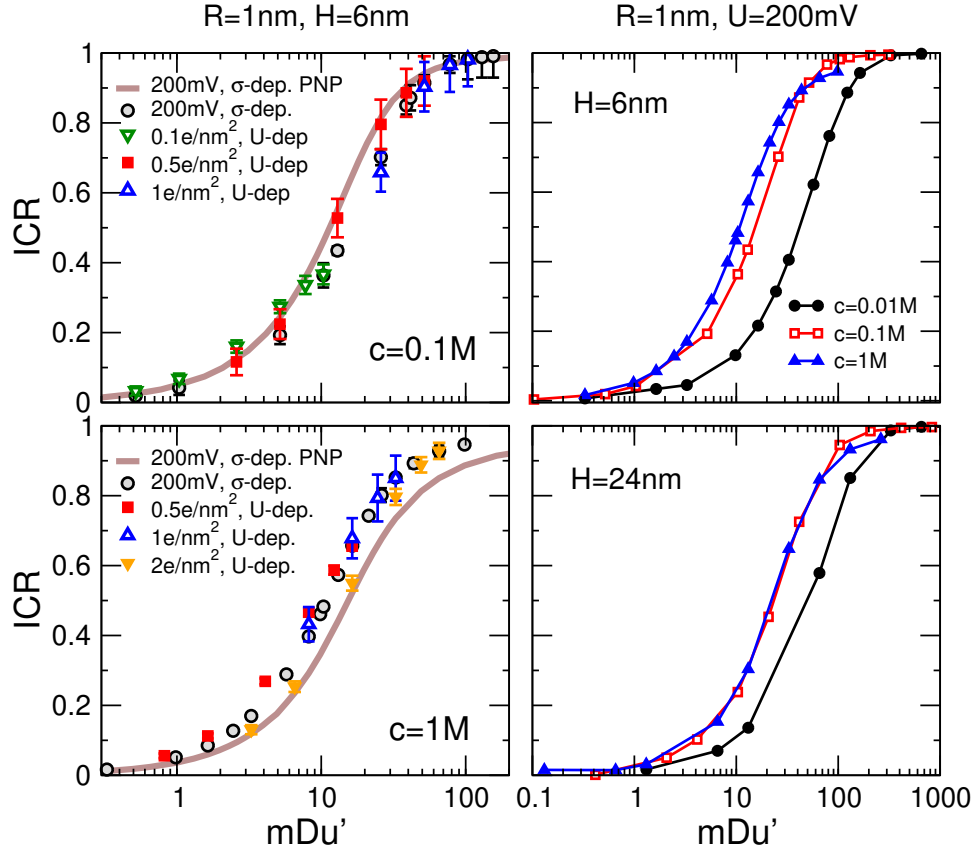
Az alsó panel ugyanarra a σU szorzatra vonatkozik, de nagyobb felületi töltéssűrűség, $\sigma = 0.5 \text{ e/nm}^2$, és kisebb feszültség, $U = 20 \text{ mV}$ esetén. Ebben az esetben hasonló egyenirányítást kapunk a mélyebb kiüresedési zónát produkáló nagyobb σ , de az ON és OFF profilokat kevésbé elválasztó kisebb feszültséggel. Bár a σ és az U különböző mechanizmusokon keresztül módosítja az ioneloszlásokat, az egyenirányításra gyakorolt eredő hatások hasonlóak. A felületi töltés elválasztja a kation- és anionprofilokat; minden régióban mindig van egy ellenion-csúcs és egy koion kiüresedési zóna. A feszültség azután módosítja ezeket a profilokat az ON és OFF előjeleknél eltérően. Az OFF feszültség hatására a kiüresedési zónák mélyebbé válnak, míg az ON feszültség hatására a csúcsok magasabbak lesznek.

A feszültség fontos szerepe miatt újradefiniáltuk az mDu paramétert bipoláris nanopórusokra:

$$\text{mDu}' = \frac{\sigma 8\pi l_B \lambda_D H}{eR} \frac{|U|}{|U_0|}, \quad (7.5)$$

ahol U_0 egy tetszőleges feszültség, ami azért szükséges, hogy az mDu' egységdimenziójú legyen (ebben a munkában $U_0 = 200 \text{ mV}$). Fertig Dávid 2021-es PhD dolgozatában egy hasonló paraméter már bevezetésre került, de az csak a λ_D -től való lineáris függést tartalmazta, a H -tól és U -tól való függést nem [101].

A 7.1. ábrán látható, hogy a $c_i(z)$ profilok másképp viselkednek a felső és az alsó panelen, mégis, az egyenirányítás hasonló a két esetben. A két panel ugyanarra az mDu' -



7.2. ábra. Rektifikáció (ICR), az $mDu' = |\sigma|8\pi l_B \lambda_D H U / (R U_0)$ függvényében. A bal oldali oszlopban a pórusugár és a pórushossz $R = 1$ nm és $H = 6$ nm, míg a koncentrációk $c = 0.1$ M (felső panel) és $c = 1$ M (alsó panel). A különböző szimbólumokat és görbéket úgy kaptam, hogy vagy a σ -t változtattam $|\sigma| = 0.001 - 2$ e/nm² tartományban, rögzített U (σ -dep. görbék), vagy $|U| = 10 - 200$ mV tartományban, rögzített σ (U -dep. görbék) mellett. A jobb oldali paneleken a pórusok sugarát és a feszültséget $R = 1$ nm-en és $U = 200$ mV-on tartjuk, míg a pórusok hossza $H = 6$ nm (felső panel) és $H = 24$ nm (alsó panel) [72].

re, de különböző σ és U párokra vonatkozik. Ez a példa arra utal, hogy az mDu' megfelelő skálázási paraméter lehet, de ennek meghatározásához meg kell vizsgálnunk a skálázási görbéket.

A céloom itt az, hogy megmutassam, hogy a σ , az U és a H változtatása hasonló hatással van a nanopórus viselkedésére. Ezek mind az mDu' számlálójában szerepelnek, így ha a skálázás érvényesül, akkor bármelyik paraméter megduplázása ugyanúgy növeli a rektifikációt.

A koncentráció egy adott elektrolitnál meghatározza az árnyékolási hosszat, tehát a nanopórus falán kialakuló elektromos kettősrétegek átlapolódásának mértékét. Így az árnyékolási hossz és a pórusugár aránya, λ_D/R , határozza meg a rektifikációt, ha minden más állandó, ahogyan azt a kutatócsoport egy korábbi publikációjukban megmutatta [70]. Ebben a munkában a pórus sugarát $R = 1$ nm-ben rögzítem, és az eszköz viselkedését

különböző rögzített koncentrációk ($c=0.01, 0.1$ és 1 M) mellett vizsgálom, a σ , H és U változtatásával.

A 7.2. ábra a különböző körülmények közötti skálázási görbéket mutatja. A 7.2. ábra bal oldali paneljein azt látjuk, hogy hasonló viselkedést kapunk akár σ , akár U változtatásával. Akár σ -t rögzítjük és H -t változtatjuk, akár fordítva csináljuk, hasonló skálázási görbéket kapunk. Az mDu' tehát egy megfelelő skálázási paraméternek tűnik. A felső és alsó panel közötti különbségek alapos vizsgálata azonban azt mutatja, hogy $c=0.1$ M és 1 M esetén eltérő skálázási viselkedést tapasztalunk.

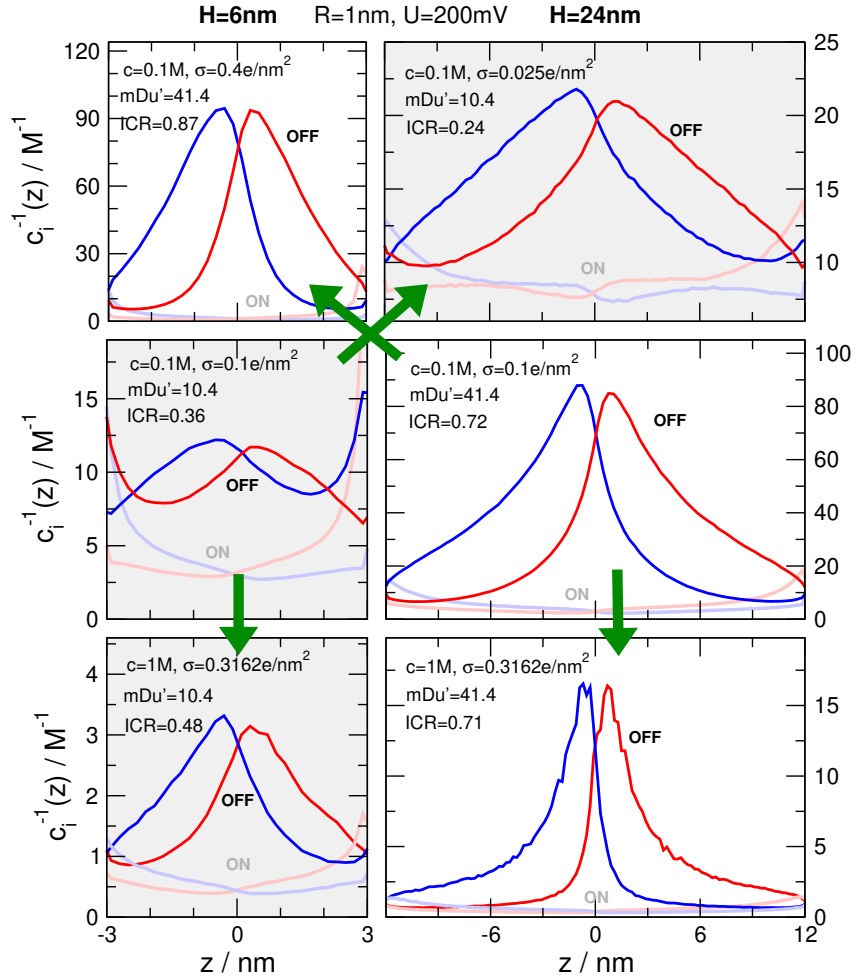
Ezen nem lepődünk meg, hiszen már a szelektív pórusok esetén is tapasztaltuk, hogy a különböző koncentrációkat nehezebben skálázhatjuk össze, mert az árnyékolási hossz mind a radiális, mind az axiális hatásokat befolyásolja. Ez jobban látható a 7.2. ábra jobb oldalán, amely a különböző koncentrációkra vonatkozó skálázási görbéket mutatja egy panelen belül $U=200$ mV rögzített feszültség mellett. A felső panelen a $H=6$ nm-re vonatkozó $c=0.01, 0.1$ és 1 M esetén a különböző görbék viszonylag távol vannak egymástól. A $c=0.1$ és 1 M görbék közelebb vannak egymáshoz, míg a $c=0.01$ M görbe jobban eltér. Ez annak az eredménye, hogy a vizsgált koncentrációknál az árnyékolási hosszak a pórus hosszához és sugarához hasonló méretűek; a Debye-hosszak $\lambda_D=3.042, 0.962$ és 0.304 nm a $c=0.01, 0.1$ és 1 M esetén.

A pórus hossza azért fontos, mert például a "p" régióban lévő töltés befolyásolja az "n" régióban az ioneloszlást, azaz a kiüresedési zónákat. A "p" régió falán lévő pozitív töltés vonzza az "n" régióba a koionokat (anionok), ezért a kiüresedési zónák kevésbé lesznek mélyek. Ez a hatás erősebb rövidebb pórusokban, a hosszabb pórusokban tehát jobb skálázódást kell megfigyelnünk. Valóban, a 7.2. ábra jobb alsó panelje $H=24$ nm esetén valóban azt szemlélteti, hogy a görbék $c=0.1$ és 1 M esetén megfelelően skálázódnak. A pórus elég hosszú a $c=0.1$ és 1 M elektrolitok árnyékolási hosszához képest. A $c=0.01$ M görbe még mindig eltér, de kisebb mértékben, mint a rövidebb pórusnál.

A 7.2. ábra jobb oldala azt is megmutatja, hogy a skálázás a H függvényében sem működik tökéletesen. A függőleges szürke szaggatott vonal az alsó panel fekete görbéjének inflexiós pontját mutatja, amihez képest a felső panel görbéi „el vannak csúszva”. Az eltérés nagysága a koncentrációfüggéshez mérhető.

A 7.2. ábra bal oldali oszlopában látható barna PNP-görbét σ rögzítésével és U pásztázásával számoltuk ki. Az így kapott görbe gyakorlatilag megegyezik az LEMC görbével $c=0.1$ M koncentrációra. A skálázás tehát jól működik az átlagtér elmélet használatával, és az itt vizsgált 1:1 elektrolitra az LEMC módszer használatával is.

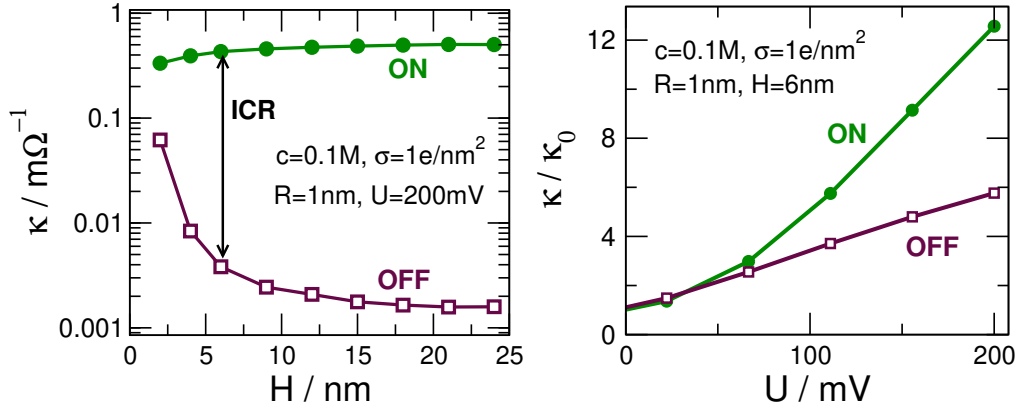
A pórushossz, a felületi töltéssűrűség, és a Debye hossz is az mDu' számlálójában van, így ezeket is tudjuk úgy változtatni, hogy ugyanazon mDu' mellett nagyjából ugyanazt a szelektivitást kapjuk. A 7.3. ábra ezt az esetet mutatja úgy, hogy a pórus sugara és a



7.3. ábra. Reciprok axiális koncentrációprofilok $R = 1$ nm pórussugár és $U = 200$ mV feszültség esetén. A pórushossz $H = 6$ nm a bal oldalon, míg a jobb oldalon $H = 24$ nm. A felületi töltéssűrűség, σ , és a koncentráció, c , a különböző panelekben úgy van megválasztva, hogy ugyanolyan mDu' értékeket kapjunk egy adott színű paneleken (fehér vagy szürke). A középső paneleknél az alappont $\sigma = 0.1$ e/nm² és $c = 0.1$ M. A bal felső panelben a H értéket 6 nm-re csökkentettük, míg σ -t 0.4 e/nm²-re növeltük, így az mDu' megegyezik a jobb középső panelben szereplővel. A jobb felső panelben a H értékét 24 nm-re növeljük, míg σ -t 0.025 e/nm²-re csökkentjük, így az mDu' megegyezik a bal középső panelben szereplővel. Az alsó paneleknél c -t 1 M-ra növeljük, míg σ -t 0.3162 e/nm² -re növeljük, így az mDu' megegyezik a középső paneleknél láthatóval ($\sigma\lambda_D$ ugyanaz). A kék és piros görbék a kation-, illetve anionprofilokra, a a kontrasztos és halványabb piros illetve kék profilok az OFF és ON állapotokra vonatkoznak [72].

feszültség rögzítettek. Az ábra reciprok koncentrációprofilokat mutat. A középső sor két alappontot mutat, ahol $\sigma = 0.1$ e/nm² és $c = 0.1$ M. A bal és jobb oszlop között a különbség a pórus hossza, $H = 6$ illetve 24 nm. A jobb oldali paneleken az mDu' értéke a négyszerese a bal oldali panelének (41.4 vs. 10.4), míg az eredményül kapott szelektivitások $ICR = 0.36$ (bal, szürke háttér) és 0.72 (jobb, fehér háttér). Az OFF profilok és az ON profilok alatti területek aránya nagyobb $H = 24$ nm-nél, mint $H = 6$ nm esetén.

Ha $H = 6$ nm esetén ugyanazt a szelektivitást (vagy legalábbis hasonlót) szeretnék el-



7.4. ábra. (A) A nanopórusok fajlagos vezetése a nanopórus hossza H függvényében az $R = 1$ nm, $c = 0.1$ M, $\sigma = 1$ e/nm² és $U = 200$ mV esetén. A két görbe az ON és OFF állapotot jelöli, míg az ábrán látható távolságuk az ordináta logaritmikus skálája miatt az $I^{\text{ON}}/I^{\text{OFF}} = \kappa^{\text{ON}}/\kappa^{\text{OFF}}$ értékkel függ össze. (B) A nanopórusok fajlagos vezetése (normalizálva az $U \rightarrow 0$ értékkel, κ_0) az U függvényében $R = 1$ nm, $H = 6$ nm, $c = 0.1$ M és $\sigma = 0.5$ e/nm² esetén [72].

érni, akkor növelhetjük a σ -t 0.4 e/nm²-re (bal felső ábra). A szelektivitás ekkor ICR=0.87 és az OFF és ON görbék közötti kapcsolat valóban hasonló ebben a panelben és a jobb középső panelben (kövesse a zöld nyilat). Egy másik lehetőség a koncentráció megváltoztatása és mondjuk a σ növelése. A jobb alsó panelben (kövessük a nyilat lefele) ugyanaz az mDu', mint a felette lévő panelben (41.4), de a koncentráció $c=1$ M a hozzá tartozó, ugyanazt az mDu'-t adó σ pedig 0.3162 e/nm² ($\sqrt{10}$ -szer nagyobb). A szelektivitás így ICR=0.71-nek adódik.

Ugyanezt lehet megfigyelni, ha a szürke háttérrel rendelkező, kisebb egyenirányításhoz tartozó paneleket követjük figyelemmel. Az OFF és ON reciprok koncentrációprofilok alatti területek aránya hasonló minden szürke panelben.

Az egyenirányítás vagy az ON, vagy az OFF állapot (vagy mindkettő) megváltoztatásával befolyásolható azzal, hogy egy paramétert változtatunk. Az egyenirányítást inkább az OFF állapot határozza meg, amikor a H -t változtatjuk, ahogy azt az 7.4A ábra is alátámasztja, amely a nanopórusok

$$\kappa = \frac{IH}{UR^2\pi} \quad (7.6)$$

alakban meghatározott fajlagos vezetését mutatja az ON és OFF állapotokban. Látható, hogy H változtatásával főként az OFF állapot-beli vezetés módosul. Mivel κ logaritmikus skálán van ábrázolva, a két görbe közötti távolság megfelel a rektifikációnak. A rektifikáció azért növekszik, mert az OFF vezetés csökkenésének mértéke nagyobb, mint az ON vezetés növekedésének mértéke. Hosszabb pórus esetén csökken az axiális árnyékolás mértéke, így mélyebb kiüresedési zónák alakulnak ki, főként OFF állapotban.

Az egyenirányítást viszont inkább az ON állapot határozza meg, amikor U -t változtatjuk, ahogy azt az 7.4B ábra is alátámasztja, amely a nanopórusok normalizált fajlagos vezetőképességét mutatja az ON és OFF állapotokban az U függvényében. Látható, hogy az egyenirányítás azért növekszik, mert az ON-állapot fajlagos vezetésének növekedési üteme nagyobb, mint az OFF-állapot fajlagos vezetésének növekedési üteme. A nagyobb feszültség megnöveli az ionkoncentrációkat a pórusban, így mindkét κ növekszik, de jobban növekszik ON állapotban.

8. fejezet

Összefoglalás

Kutatásom központi kérdése, hogy milyen mechanizmusokon keresztül határozzák meg a rendszer mikroszkopikus tulajdonságai azt, hogy a rendszer milyen mérhető választ ad egy jól hangolható bemeneti paraméter megváltoztatására. A skálázhatóság jelenségének molekuláris szintű megértéséhez számítógépes modellezési eljárásokat alkalmaztam.

Az általam vizsgált eszköz a nanopórus, amely két c koncentrációjú tömbfázis között egy membránon keresztül egy külső elektromos feszültség (U) hatására folyó iontranszportot bonyolít le. A pórus sugara (R) összemérhető a Debye-féle árnyékolási hosszal (λ_D). A pórus felületén a σ felületi töltéssűrűséggel jellemezhető elektromosan töltött funkciós csoportok helyezkednek el.

A skálázhatóság jelensége azért hasznos, mert lehetővé teszi a nanopórus mint bizonyos bemeneti paraméterekkel rendelkező eszköz viselkedésének predikcióját, illetve ha ezt megfordítjuk, a szelektivitás méréséből megbecsülhetünk hiányzó, nehezen mérhető bemeneti paramétereket (például a pórustöltést). A skálázhatóság jelensége gyakorlati szempontból is fontos, mivel ha laboratóriumi mérésekből ismerjük a nanopórus tulajdonságait egy adott paraméterkészletre, akkor ezt egy másik paraméterkészletre is meg lehet becsülni a skálázás jelenségének használatával. Multivalens ionokat tartalmazó elektroliotok esetén az erős ionkorreláció miatt további érdekes jelenségek lépnek fel, mint például a töltésinverzió vagy az anionszivárgás.

Skálázhatóság alatt azt értem, hogy a nanopórus, mint eszköz F válaszfüggvénye jó közelítéssel egyértelmű sima függvénye egy ξ skálázási paraméternek, ami egy egyszerű analitikus függvénye a rendszer bemeneti paramétereinek: $\xi(\sigma, R, H, U, c, z_+, z_-)$, azaz $F = f[\xi(\sigma, R, H, U, c, z_+, z_-)]$. Amennyiben σ állandó, a válaszfüggvény a szelektivitás (S_+), amennyiben a pórus bipoláris (σ az egyik felében, $-\sigma$ a másik felében), a válaszfüggvény az egyenirányítás (ICR). A kutatási célkitűzése alapvetően a megfelelő ξ skálázási paraméter megtalálása és alkalmazhatósági tartományának meghatározása.

Új tudományos eredményeimet a következő tézispontokban foglalom össze.

1. A Dukhin szám levezethető végtelenül hosszú szelektív nanopórus határesetére a Poisson-Boltzmann elmélettel.

Az irodalomban hagyományosan használt Dukhin szám

$$\text{Du}^0 = \frac{-\sigma 8\pi l_B \lambda_D^2}{eR} \sim \frac{-\sigma}{ecR} \quad (8.1)$$

egy, a szelektív nanopórus (egyenletesen töltött, $\sigma =$ állandó) bemeneti paramétereitől függő mennyiség, amely alkalmas az eszköz viselkedésének jellemzésére [10, 82]. Megmutattam, hogy a végtelen hosszú pórus ($H \rightarrow \infty$) határesetben ez a paraméter, illetve multivalens elektrolitok esetén ennek egy racionális törtfüggvénye (Du) levezethető az analitikus LPB elméletből. [69] A levezetés a kis szelektivitású határesetben ($\sigma \rightarrow 0$, $\text{Du}^0 \rightarrow 0$) az egzakt $S_+ = \text{Du}$ eredményt adja, míg nagyobb σ -ra a PB egyenlet numerikus megoldása is jó skálázhatóságot mutat. A GCMC módszer a PB elmélettel jól egyező eredményeket ad, főként 1:1 elektrolitokra. A végtelenül hosszú nanopórus határesetében az axiális hatások nem befolyásolják a póruson belüli ioneloszlást.

2. Véges hosszúságú nanopórusok szelektivitása a Dukhin számmal skálázódik 1:1 elektrolitokra bizonyos, a nanocső (H nagy) határesetet jól közelítő rendszerekben.

A pórushossz csökkentésével a membrán két oldalán kialakuló elektromos kettősrétegek axiális irányban benyúlnak a pórusba, ezzel megváltoztatják a póruson belül az ionok eloszlását. Megmutattam, hogy a szelektivitás skálázhatósága a Du^0 paraméterrel jól működik a $\lambda_D/R \rightarrow 0$, $\lambda_D/H \rightarrow 0$, $R/H \rightarrow 0$ és $U \rightarrow 0$ határesetekben, azaz amikor a pórus sugara és/vagy hosszúsága nagy a Debye-féle árnyékolási hosszhoz képest, a pórus hossza a sugarához képest, illetve amikor a feszültség kicsi. Azt találtam, hogy a skálázás gyengébben függ a H , U és R paramétereiktől, a koncentráció ezzel szemben nagy hatással van rá, mivel a többi paraméterrel ellentétben a c a radiális és axiális viselkedést egyaránt befolyásolja.

3. A nanolyuk (H kicsi) határesetben egy módosított, a pórus hosszát is tartalmazó Dukhin szám alkalmasabb skálázási paraméter.

A nanolyuk határeset az, amikor a pórus hossza sokkal kisebb, mint a sugara, $H \ll R$. Ebben a határesetben azt találtam, hogy a módosított Dukhin szám ($m\text{Du}^0 = \text{Du}^0 H/\lambda_D$) egy jobban használható skálázási paraméter.

4. A bipoláris nanopórusok a módosított Dukhin számmal skálázhatók, amennyiben abban a feszültségfüggés is benne foglaltatik.

A bipoláris nanopórusokban az ionáram nagyobb a feszültség egyik előjelénél (ON), mint az ellentétes előjelénél (OFF), azaz a nanopórus egyenirányít. Az egyenirányítás alapja az ON és OFF koncentrációprofilok szétválasztása. Ezt a szétválasztást σ , H , λ_D és U paraméterek mindegyike befolyásolja. Emiatt a módosított Dukhin szám bizonyult megfelelő skálázási paraméternek, de mivel a feszültség is befolyásolja az ioneloszlásokat az ON és OFF állásokban, ki kellett terjeszteni a módosított Dukhin számot a feszültség lineáris figyelembe vételével: $mDu' = Du^0 HU / \lambda_D U_0$. Mivel a bipoláris nanopórus viselkedését az ionok kiüresedési zónái befolyásolják, a reciprok koncentrációprofilok bizonyultak alkalmasnak arra, hogy a skálázhatóság mögött rejlő molekuláris mechanizmusokat vizsgáljuk.

5. Multivalens elektrolitok jelenlétében a PNP-re, bár gyengébben, de működik a skálázás; a PNP eredmények azonban nem egyeznek az LEMC eredményekkel, mert nem reprodukálják a töltésinverzió jelenségét.

Multivalens ionok jelenléte esetén jelentős eltéréseket tapasztaltam a PNP és az NP+LEMC eredmények között. A negatív falon akkumulálódnak a multivalens kationok és túltöltik azt, azaz több kation adszorbeálódik a felületen, mint ami a fal semlegesítéséhez szükséges. Ekkor egy, a túltöltött régiót kompenzáló anion réteg jelenik meg, ez utóbbi jelenség a töltésinverzió. A túltöltés és a töltésinverzió együttes hatásaként megváltoznak a pórus vezetési tulajdonságai. Míg az átlagtérközelítést használó PNP elméletben nem lép fel a töltésinverzió, az NP+LEMC módszer éppen az LEMC komponens miatt magában foglalja az ionkorrelációkat is, és természetes módon reprodukálja a töltésinverzió jelenségét. A PNP elmélet esetében a Du használható skálázási paraméterként a különböző multivalens elektrolitokra is. Az NP+LEMC módszer használatával viszont a skálázás nem működik multivalens elektrolitokra, a PNP-vel kapott eredmények ezért fenntartásokkal kezelendők. Az LEMC és PNP eredmények közötti konkrét különbség az volt, hogy az LEMC szimulációknál multivalens elektrolitokra nem volt elérhető a maximális szelektivitás a töltésinverzió és az anionszivárgás miatt a $\sigma \rightarrow \infty$ határesetben. A 3:1 rendszerek esetén azt találtam, hogy a trivalens kationok kisebb valószínűséggel lépnek be a pórusba, mint a monovalens anionok, ezért a nanopórus főként nagy koncentrációkon és kis töltéssűrűségeken anionszelektívnek bizonyul.

A disszertáció alapját képező saját közlemények listája:

1. Zs. Sarkadi, D. Fertig, Z. Ható, M. Valiskó, D. Boda. From nanotubes to nanoholes: scaling of selectivity in uniformly charged nanopores through the Dukhin number for 1:1 electrolytes. *J. Chem. Phys.* **154**(15):154704, 2021.
2. 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.* **48**(1):43-56, 2022.
3. Zs. Sarkadi, D. Fertig, Z. Ható, M. Valiskó, D. Boda. The Dukhin number as a scaling parameter for selectivity in the infinitely long nanopore limit: extension for multivalent electrolytes. *J. Mol. Liq.* **357**:119072, 2022.
4. Zs. Sarkadi, Z. Ható, M. Valiskó, D. Boda. Scaling for selectivity in finite nanopores for 1:1 electrolytes: the dependence of predictability of device behavior on system parameters. *J. Mol. Liq.* **387**:122571, 2023.
5. D. Boda, M. Valiskó, D. Fertig, E. Máдай, Zs. Sarkadi, Z. Ható, T. Kristóf. Természetes és mesterséges nanopórusok számítógépes szimulációja. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **127**(3-4):144-152, 2021.

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

1. H. Fábrián, Zs. Sarkadi, M. Valiskó, D. Gillespie, D. Boda. Calcium versus potassium selectivity in a nanopore: the effect of charge inversion at localized pore charges. *J. Mol. Liq.* **368**:120715, 2022.
2. É. Makó, Zs. Sarkadi, Z. Ható, T. Kristóf. Characterization of kaolinite-3-aminopropyl triethoxysilane intercalation complexes. *Appl. Clay Sci.*, **231**:106753, 2022.

Előadások, konferenciák:

1. Zsófia Sarkadi, Zoltán Ható, Salman Shabbir, Dezső Boda, Tamás Kristóf, Mónika Valiskó: Multiscale simulation of ion transport by Poisson-Nernst-Planck, Monte Carlo, Brownian dynamics, and molecular dynamics. Joint EMLG/JMLG (European/Japanese Molecular Liquids Group) Annual Meeting. Bordeaux, France, 2023. 09. 4-7.
2. Sarkadi Zsófia, Valiskó Mónika, Boda Dezső: Skálázhatóság negatívan töltött szelektív nanopórusokban. HPC User Forum. Budapest, 2022.11.29.
3. Makó Éva, Sarkadi Zsófia, Ható Zoltán, Kristóf Tamás: Kaolinit – organoszilán komplex kísérleti és elméleti vizsgálata. PhD hallgatók Anyagtudományi Napja, Veszprém, Pannon Egyetem, 2022.11.14.
4. Zsófia Sarkadi, Mónika Valiskó, Dezső Boda: Scaling for selectivity in uniformly charged selective nanopores. Joint EMLG/JMLG (European/Japanese Molecular Liquids Group) Annual Meeting: Molecular Liquids at Interfaces. Barcelona, Spain, 2022.09.12-16.
5. Zsófia Sarkadi, Mónika Valiskó, Dezső Boda: Scaling in uniformly charged and bipolar nanopores through a modified Dukhin number. Chemistry Physics and Biology of Colloids and Interfaces (CPBCI), Eger, Hungary, 2022.06.6-10.
6. Sarkadi Zsófia, Fertig Dávid, Valiskó Mónika, Boda Dezső. Skálázhatóság negatívan töltött és bipoláris nanopórusokban. Magyar Tudomány Ünnepe, Veszprém, Pannon Egyetem, 2021.11.22.
7. Sarkadi Zsófia, Fertig Dávid, Valiskó Mónika, Boda Dezső. Skálázhatóság negatívan töltött és bipoláris nanopórusokban. PhD hallgatók Anyagtudományi Napja, Veszprém, Pannon Egyetem, 2021.11.08.
8. Sarkadi Zsófia, Fertig Dávid, Valiskó Mónika, Boda Dezső. Skálázhatóság negatívan töltött és bipoláris nanopórusokban. Mérnöki Kar Konferencia, Veszprém, Pannon Egyetem, 2021.09.15.
9. Sarkadi Zsófia, Fertig Dávid, Valiskó Mónika, Boda Dezső. Nanopórusok viselkedésének predikciója egy skálázhatósági jelenség alapján. Pannon Tudományos Napok, Veszprém, 2020.11.16-17.
10. Sarkadi Zsófia, Fertig Dávid, Valiskó Mónika, Boda Dezső. Nanopórusok viselkedésének predikciója egy skálázhatósági jelenség alapján. Mérnöki Kar Konferencia, Veszprém, Pannon Egyetem, 2020.09.16.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőimnek, Dr. Boda Dezsőnek és Dr. Valiskó Mónikának a rengeteg segítséget, támogatást és a sok közös élményt.

Köszönöm a tanszéken dolgozóknak a remek hangulatot és a munkát, Dr. Fertig Dávidnak a hasznos ötleteket, illetve Dr. Ható Zoltánnak, a közös programozásokat és azt, hogy mindig jó tanácsokkal látott el. Külön köszönöm Dr. Kristóf Tamásnak, hogy még 8 évvel ezelőtt bevezetett a molekuláris szimulációk világába.

Szeretném megköszönni a támogatást Dr. Jakab Miklósnak és a családomnak, hogy dolgozatírás közben elviseltek és támogattak.

9. fejezet

Függelékek

A Monte Carlo (MC) módszer egy sztochasztikus mintavételi eljárás, melynek során véletlenszerűen veszünk mintát a konfigurációs térből. Az MC szimulációk során véletlenszerűen alkotunk új konfigurációkat, de csak a rendszer aktuális állapotának felhasználásával választjuk meg a következő mintavételezési állapotot (Markov-lánc tulajdonság). A felhasznált termodinamikai sokaságtól függően egy új konfiguráció létrehozása a rendszer részecskéinek elmozdításával, a részecskék rendszerbe való behelyezésével vagy rendszerből való eltávolításával, esetleg a rendszer térfogatának módosításával történhet. Az MC módszer alkalmazásával hatékony molekuláris szimuláció csak a mintavételek fontosság szerinti irányításával („*importance sampling*” eljárással) valósítható meg.

Számítógépes modellezéskor az egyik legfontosabb szempont, hogy milyen pontossággal vagyunk kíváncsiak a nanoeszköz viselkedésére, milyen felbontású rendszerre van szükségünk. Az atomi felbontású modellek segítségével a rendszerünk minden egyes atomjának helyét, sebességét és kölcsönhatásait kiszámíthatjuk. Ezek a modellek részletes felbontásúak, sok információt kaphatunk a rendszerünkről, azonban a számítási igényük meglehetősen nagy. Amennyiben az eszköznek csak bizonyos tulajdonságaira vagyunk kíváncsiak, elegendő lehet egy egyszerű kontinuummodell alkalmazása is például a Poisson-Nernst-Planck (PNP) szimulációkban. A két módszer között többféle felbontást alkalmazhatunk igényeinknek megfelelően. Például a Brown Dinamikai szimulációkban a Langevin-egyenletet oldjuk meg a részecskékre, az oldószert viszont implicit módon kezeljük.

Bármilyen szimuláció kivitelezésénél az első lépés az, hogy kijelöljük a térben a szimulációs cellát. Ebbe a cellába behelyezzük a vizsgálni kívánt részecskéket, melyek között az előírt kölcsönhatások hatnak, illetve létrehozhatunk különböző falakat, külső erőket (kényszereket). Amennyiben szükséges, peremfeltételeket alkalmazunk. Homogén rendszerek vizsgálatánál a tér minden irányába periodikus határfeltételt alkalmazunk. Ez azt jelenti, hogy a központi szimulációs dobozt önmaga pontos másolataival vesszük körbe,

így virtuálisan végtelen nagy teret hozunk létre. Ha egy részecske átkerül az egyik cellából a másikba, akkor annak replikája a másik oldalon bekerül az eredeti cellába. Az általunk megadott kezdeti állapot nem feltétlenül van az egyensúly közelében, ezért a szimulációk elején egy rövidebb egyensúlyba hozó periódus fut le, csak ezután kezdődik az átlagolás.

Amennyiben a rendszer csak egy dimenzióban végtelen, ahogy az ebben a dolgozatban vizsgált végtelen hosszúságú nanopórus esetében, akkor csak abban az irányban alkalmazunk periodikus peremfeltételt.

9.1. A Nernst-Planck transzportegyenlet

A diffúzió olyan anyagtranszport, melynek során a különböző részecskék egymástól függetlenül mozognak, impulzuscsere tehát nincs köztük. Egy adott ionfajtára a részecskeáram-sűrűséget a Nernst-Planck (NP) transzportegyenlet adja meg:

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{kT} D_i(\mathbf{r}) c_i(\mathbf{r}) \nabla \mu_i(\mathbf{r}), \quad (9.1)$$

$D_i(\mathbf{r})$ a diffúziós együttható, $c_i(\mathbf{r})$ a koncentráció, $\nabla \mu_i(\mathbf{r})$ az elektrokémiai potenciál gradiense. Az NP egyenlet használatakor elsődleges feladatunk, hogy a vizsgált rendszerben összefüggést keressünk az NP egyenletben található mennyiségek között. A diffúziós állandóra tömbfázisban mérési adatok állnak rendelkezésre, a pórusokban illetve a membránokban nem ismerjük ezeket az értékeket. Ezért a $D_i(\mathbf{r})$ függvényt illeszthető paraméterként kezelhetjük és értékét mérési vagy direkt szimulációs eredményekhez illeszthetjük [19,119]. A másik két mennyiség, amit számolnunk kell a koncentráció ($c_i(\mathbf{r})$) és az elektrokémiai potenciál ($\mu_i(\mathbf{r})$). Ezen két mennyiség meghatározására alapvetően két elméleti módszert ismerünk. Az első a Poisson-Boltzmann (PB) elmélet, amely az ionokat ponttöltések ideális oldataként kezeli. A PB elmélettel lezárt NP egyenletet az irodalomban Poisson-Nernst-Planck (PNP) elméletnek nevezik [66]. A másik a sűrűségfunkcionál-elmélet, amivel már nem ideális oldatokat is le lehet írni [121], de igazán csak egy dimenzióban használható.

Amennyiben több dimenzós esetben nem ideális oldatokat akarunk leírni, akkor ezeket az elméleteket nem használhatjuk. Boda és Gillespie [63] vetették fel azt az ötletet, hogy alkalmazzuk a nagykanonikus Monte Carlo (GCMC) módszert lokálisan olyan elemi cellákra, amelyekben feltételezzük, hogy a rendszer lokális egyensúlyban van, ez a Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (LEMC) módszer. Minden ilyen térfogatelemben feltételezzük az elektrokémiai potenciál valamely értékét, majd ezeket az értékeket használva minden egyes elemi cellára GCMC szimulációkat hajtunk végre. A részecskebehelyezési lépések elfogadási valószínűsége meghatározható a lokális kémiai potenciál használatával.

9.2. A Lokális Egyensúlyi Monte Carlo módszer

A GCMC szimulációkban a komponensek kémiai potenciálját (μ_i) rögzítjük a rendszerben. Ekkor a részecskemozgatások mellett új MC lépések végrehajtása szükséges. Mivel a részecskék száma fluktuál, a mennyiségüket véletlenszerűen változtatni kell. Ezt úgy hajtjuk végre, hogy egy véletlenszerűen kiválasztott helyre behelyezünk egy részecskét, illetve egy véletlenszerűen kiválasztott helyről eltávolítunk egy részecskét. Ezeket a lépéseket egy jól definiált valószínűséggel fogadjuk el, amelyben szerepel az energiaváltozás mellett a kémiai potenciál is. Az LEMC módszer esetében a teljes rendszer nincs egyensúlyban, ezért a megoldási tartományt kis V^α térfogatokra osztjuk fel. A forgásszimmetrikus rendszerünket a síkot z és r irányban Δz és Δr szélességű kis téglalapokra osztjuk fel. A szimulációkban legtöbbször $\Delta z = \Delta r = 0.2$ nm. A síkot megforgatva kapjuk a V^α térfogat-elemeket (ezek tulajdonképpen gyűrűk). A kis elemi cellákban az elektrokémiai potenciál μ_i^α . Egy ion eltávolításának illetve hozzáadásának a valószínűsége $\min(1, p_{i,\chi}^\alpha)(\mathbf{r})$, ahol

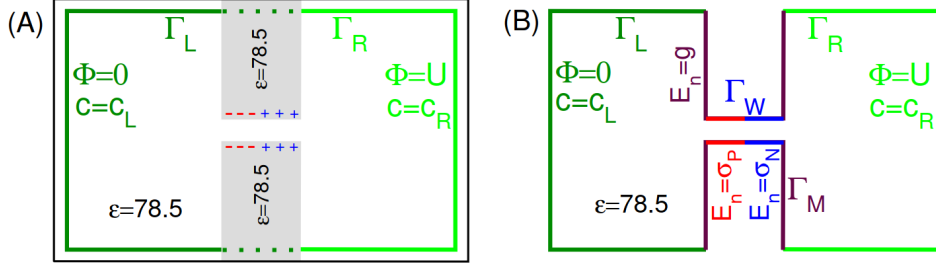
$$p_{i,\chi}^\alpha(\mathbf{r}) = \frac{N_i^\alpha!(V^\alpha)^N}{(N_i^\alpha + \chi)!} \exp\left(-\frac{\Delta U(\mathbf{r}) - \chi\mu_i^\alpha}{kT}\right). \quad (9.2)$$

Ebben az egyenletben N_i^α az i típusú ionok száma az α elemi cellában a hozzáadás illetve eltávolítás előtt, $\Delta U(\mathbf{r})$ a rendszer energiaváltozása az \mathbf{r} pozícióba való hozzáadás illetve eltávolítás után, és $\chi = \pm 1$ részecske behelyezésre illetve eltávolításra. Amennyiben egy részecskét egy \mathbf{r}^α pozícióból \mathbf{r}^β pozícióba mozgatunk, akkor ez a Boltzmann-faktor a következőképpen írható fel:

$$p_{\alpha \rightarrow \beta}(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^\beta) = \exp\left(-\frac{\Delta U(\mathbf{r}^\alpha, \mathbf{r}^\beta) - (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha)}{kT}\right). \quad (9.3)$$

Tehát az elektrokémiai potenciálok különbségét ki kell vonni, ha két különböző elektrokémiai potenciálú cella között mozgatunk, mivel ezzel szemben munkát kell végezni. Ezekben az egyenletekben a ΔU energiaváltozás nem csak az ionok közötti kölcsönhatásokat, hanem a külső elektromos térrel való kölcsönhatást is tartalmazza ($q_i\Phi(\mathbf{r})$). A külső potenciál a $\nabla^2\Phi(\mathbf{r})=0$ Laplace egyenlet megoldása, amit a rendszerre előírt elektrosztatikus peremfeltétel mellett oldunk meg. Ez legtöbbször az, hogy az egyik tömbfázisban Φ^L , amíg a másik tömbfázisban Φ^R potenciált írunk elő a megoldási tartomány felszínén (Dirichlet peremfeltétel). Így hozzuk létre a rendszerre kapcsolt külső feszültséget, amely az ionáramnak hajtóerőt biztosít a koncentrációkülönbség mellett.

A megoldási tartomány és a tömbfázis között az elektromos potenciált Φ^L , Φ^R , és a koncentrációt c_i^L és c_i^R írjuk elő peremfeltételként (lásd 9.1. ábra). A μ_i^L és μ_i^R kiszámolásához meghatározzuk a $\mu_i^{\text{CH,L}}$ és $\mu_i^{\text{CH,R}}$ kémiai potenciálokat (tömbfázisra), majd ezekhez



9.1. ábra. 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.

hozzáadjuk a külső térrel való kölcsönhatásokat:

$$\mu_i^L = \mu_i^{\text{CH,L}} + q_i \Phi^L, \quad (9.4)$$

$$\mu_i^R = \mu_i^{\text{CH,R}} + q_i \Phi^R. \quad (9.5)$$

A $\mu_i^{\text{CH,L}}$ és $\mu_i^{\text{CH,R}}$ kémiai potenciálokat az Adaptív GCMC módszerrel határozzuk meg, amelyet Malasics dolgozott ki [94].

A koncentrációt kétféle módszerrel számolhatjuk ki. Az első módszer az, amikor kiszámoljuk az ionok átlagos számát egy elemi cellában, majd elosztjuk az elemi cella térfogatával. A másik, hatékonyabb módszer, amit a számítások során használtunk a Widom-féle tesztrészecskés módszer [94], ami potenciáeloszlás-tételként (*"Potential Distribution Theorem"*) is ismeretes [94]. A tétel alapján a többlet kémiai potenciál, mint a rendszer mérhető termodinamikai állapotjelzője a következőképpen számítható:

$$\exp\left(-\frac{\mu_i^{\text{EX}}}{kT}\right) = \left\langle \exp\left(-\frac{\Delta U_i}{kT}\right) \right\rangle. \quad (9.6)$$

ahol ΔU_i egy véletlenszerűen sorolt pozícióba helyezett tesztrészecske energiája. Amennyiben ezt a behelyezést az i -edik elemi cellában végeztük, akkor az eljárást a lokális egyensúly feltételezésével erre a cellára hajtjuk végre. A többlet kémiai potenciált kifejezhetjük a

$$\mu_i^{\text{EX}} = \mu_i - kT \ln c_i \quad (9.7)$$

egyenletből adódik. Mivel μ_i adott, a koncentráció az előző két egyenletből kifejezhető:

$$c_i = \left\langle \exp\left(-\frac{\Delta U_i}{kT}\right) \right\rangle \exp\left(\frac{\mu_i}{kT}\right). \quad (9.8)$$

A kétféle módszernek elvileg ugyanazt a koncentrációt kell adnia, de kis koncentráción (kiüresedési zónák) a Widom-féle, míg nagy koncentráción (csúcsok) a részecske-számolós módszer működik jobban.

Az LEMC szimulációból a diszkretizált μ_i elektrokémiai potenciál értékekhez diszkretizált c_i koncentrációértékeket számolunk. Ezeket az NP-egyenletbe helyettesítve nem biztos, hogy olyan fluxust kapunk, ami kielégíti a kontinuitási egyenletet. Ezért egy iterációs technikával változtatjuk az elektrokémiai potenciált, amíg a kontinuitási egyenlet igazsá nem válik. Ezzel az eljárással csatoljuk az LEMC szimulációt az NP transzport-egyenlethez. Az iterációs mechanizmus ezen egyenlet integrálján alapul, melynek során a térfogatra vonatkoztatott integrált felületi integrállá alakítjuk át:

$$0 = \int_{\mathcal{D}^\alpha} \nabla \cdot \mathbf{j}_i(\mathbf{r}) dV = \oint_{\mathcal{S}^\alpha} \mathbf{j}_i(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) da, \quad (9.9)$$

ahol \mathcal{S}^α jelöli a \mathcal{D}^α térfogatelemet körbevevő zárt felületet, $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ a kifelé mutató normálvektor a felület \mathbf{r} pontjában. Az \mathcal{S}^α felületet felosztjuk olyan $\mathcal{S}^{\alpha\beta}$ felületelemekre, amelyek mentén a \mathcal{D}^α elemi cella határos \mathcal{D}^β elemi cellával. Feltételezzük, hogy ezen a felületelemeken a koncentráció, az elektrokémiai potenciál gradiense, a diffúziós együttható és a fluxus konstans. Jelöljük ezeket $\hat{c}_i^{\alpha\beta}$, $\nabla \hat{\mu}_i^{\alpha\beta}$, $\hat{D}_i^{\alpha\beta}$ és $\hat{\mathbf{j}}_i^{\alpha\beta}$ -val. Ahol a két térfogatelem érintkezik, a felület mentén a koncentrációt és az elektrokémiai potenciál gradiensét numerikusan, lineáris interpolációval számoljuk, az elemi cellák középpontjaiban vett értékeinek felhasználásával. Ilyenkor az integrál felírható a zárt felületet alkotó felületelemekre történő összegzéssel:

$$0 = \sum_{\hat{\mathbf{j}}, \mathcal{S}^{\alpha\beta} \in \mathcal{S}^\alpha} \hat{\mathbf{j}}_i^{\alpha\beta} \cdot \mathbf{n}^{\alpha\beta} A^{\alpha\beta}, \quad (9.10)$$

ahol $A^{\alpha\beta}$ az $\mathcal{S}^{\alpha\beta}$ felülete. Az algoritmus a következőképpen épül fel:

1. Az előzőekben ismertetett módon meghatározzuk az elektrokémiai potenciált a megoldási tartomány felületén, majd a megoldási tartomány belsejében egy alkalmas interpolációval [63] meghatározzuk az elektrokémiai potenciálok kezdő értékeit: $\mu_i[1]$.
2. Következő lépésként LEMC szimulációt hajtunk végre az összes térfogatelemre, amelyekben ezeket az elektrokémiai potenciálokat használjuk bemeneti paraméterként. A szimulációkból az elemi cellákban kapott koncentrációk $c_i^\alpha[1]$.
3. A következő iterációs lépés elektrokémiai potenciáljait ($\mu_i^\alpha[2]$) azzal a feltételezéssel kapjuk, hogy a $c_i^\alpha[1]$ koncentrációval és ezzel a $\mu_i^\alpha[2]$ elektrokémiai potenciállal számolt fluxus kielégíti a kontinuitási egyenletet. Az ezekkel az értékekkel felírt NP

egyenletet helyettesítve a $\hat{\mathbf{j}}_i^{\alpha\beta}$ helyébe a fenti egyenletbe egy általános $[n] \rightarrow [n+1]$ iterációra azt kapjuk, hogy:

$$0 = \sum_{\beta, \mathcal{S}^{\alpha\beta} \in \mathcal{S}^\alpha} \hat{D}_j^{\alpha\beta} \hat{c}_i^{\alpha\beta}[n] \nabla \hat{\mu}_i^{\alpha\beta}[n+1] \cdot \mathbf{n}^{\alpha\beta} A^{\alpha\beta}, \quad (9.11)$$

Ez egy N lineáris egyenletből álló egyenletrendszer, ahol $\hat{\mu}_i^{\alpha\beta}[n+1]$ az N ismeretlen ($i = 1, \dots, N$). A megoldása numerikus úton történik GMRES iterációs módszer segítségével.

4. Az LEMC szimuláció következő iterációjának bemeneti paramétereként használhatjuk a $\hat{\mu}_i^{\alpha\beta}[n+1]$ értékeket. Ezek a szimulációk szolgáltatják a $\hat{c}_i^{\alpha\beta}[n+1]$ koncentrációkat a következő iterációra, majd ezekből a fenti egyenlet felhasználásával újabb elektrokémiai potenciál nyerhető. Ezt az iterációs mechanizmust addig folytatjuk, ameddig az eredmény nem konvergál.

Tökéletes konvergencia nem érhető el azért, mert a szimulációk mindig csak valamilyen statisztikus hibán belül adják meg az eredményeket. Emiatt az eredmények egy adott tartományon belül fluktuálnak. Ez a tartomány szűkebb, ha hosszabb szimulációt futtatunk. Tapasztalataink szerint célravezetőbb rövidebb szimulációkat futtatni, de többet iterálni, és az iterációkat átlagolni. Ez a futóátlag szolgáltatja a végeredményt. A futóátlag számolásakor az addig meglevő iterációk eredményeinek első harminc százalékát elhagyjuk, és a maradék hetven százalékból számoljuk az átlagot. A futóátlagból és annak hibájából is következtethetünk a konvergencia mértékére. Mivel az egész önkonzisztens rendszer egy átlag értékhez konvergál, nincs kiugró érték, ami miatt a medián használata indokolt lenne.

9.3. A Poisson-Nernst-Planck módszer

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

$$c_i(\mathbf{r}) = c_i^b \exp(-q_i \Phi(\mathbf{r})/kT), \quad (9.12)$$

ahol c_i^b az ionok tömbfázisbeli koncentrációja, $\Phi(\mathbf{r})$ az elektromos potenciál, e az elektron töltése. A PB elmélet akkor érvényes, ha közben a Poisson egyenlet is teljesül:

$$-\nabla \cdot (\epsilon \nabla \Phi(\mathbf{r})) = \frac{1}{\epsilon_0} \sum_i q_i c_i(\mathbf{r}). \quad (9.13)$$

Összezsátolva a fenti két egyenletet az NP transzportegyenlettel megkapjuk a PNP elméletet. Az LEMC módszerhez hasonlóan ebben az esetben is teljesülnie kell az anyagmegmaradás törvényének. A Poisson egyenlet megoldásához szükséges peremfeltételeket a megoldási tartomány határfelületén írjuk elő (lásd 9.1. ábra). A koncentráció- és potenciálprofilokra a tömbfázisokban (Γ_L és Γ_R) Dirichlet-féle peremfeltételt írunk elő:

$$c_i(\mathbf{r}) = c_i^L \quad \text{és} \quad \Phi(\mathbf{r}) = 0, \quad \Gamma_L\text{-en}, \quad (9.14)$$

$$c_i(\mathbf{r}) = c_i^R \quad \text{és} \quad \Phi(\mathbf{r}) = U, \quad \Gamma_R\text{-en} \quad (9.15)$$

A modellben a membrán merev falú, nem áteresztő, ezért a membránon áthaladó fluxus sűrűségét 0 értéken rögzítjük:

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}_M = 0, \quad \Gamma_M\text{-en}, \quad (9.16)$$

ahol \mathbf{n}_M a membrán felületére merőleges normálvektor. Mivel az LEMC szimulációkban a membránon áthalad az elektromos tér, azért, hogy össze tudjuk hasonlítani a két szimulációt a következő peremfeltételt alkalmazzuk a membrán falán:

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{n}_M} = g(r), \quad (9.17)$$

ahol $g(r)$ a Laplace-egyenlet megoldásának ($\Phi(\mathbf{r})$) M iránymenti deriváltja. A pórus belső fala is merev illetve anyagot át nem eresztő, ezért erre is peremfeltételt alkalmazunk:

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}_W = 0, \quad \Gamma_W\text{-en}, \quad (9.18)$$

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

$$\frac{\partial \Phi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{n}_W} = \sigma_0(z) \quad \Gamma_W\text{-en}, \quad (9.19)$$

A PNP elmélet megoldására a Scharfetter-Gimmel sémát alkalmazzuk [122].

Irodalomjegyzék

- [1] Z. Zhu, D. Wang, Y. Tian, and L. Jiang. Ion/molecule transportation in nanopores and nanochannels: From critical principles to diverse functions. *J. Am. Chem. Soc.*, 141(22):8658–8669, 2019.
- [2] J. Feng, M. Graf, K. Liu, D. Ovchinnikov, D. Dumcenco, M. Heiranian, V. Nandigana, N. R. Aluru, A. Kis, and A. Radenovic. Single-layer MoS₂ nanopores as nanopower generators. *Nature*, 536(7615):197–200, 2016.
- [3] A. Siria, P. Poncharal, A. Bianco, R. Fulcrand, X. Blase, S. T. Purcell, and L. Bocquet. Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube. *Nature*, 494(7438):455–458, 2013.
- [4] D. Stein F. H. J. van der Heyden and C. Dekker. Streaming currents in a single nanofluidic channel. *Phys. Rev. Letters*, 95(11), 2005.
- [5] L. Wen and L. Jiang. Bio-inspired smart gating nanochannels based on polymer films. *Sci. China Chem.*, 54(10):1537–1546, 2011.
- [6] W. Guo, C. Cheng, Y. Wu, Y. Jiang, J. Gao, D. Li, and L. Jiang. Bio-inspired two-dimensional nanofluidic generators based on a layered graphene hydrogel membrane. *Ad. Mater.*, 25(42):6064–6068, 2013.
- [7] A. P. Straub, N. Y. Yip, S. Lin, J. Lee, and M. Elimelech. Harvesting low-grade heat energy using thermo-osmotic vapour transport through nanoporous membranes. *Nature En.*, 1(7), 2016.
- [8] J. Ji, Q. Kang, Y. Zhou, Y. Feng, X. Chen, J. Yuan, W. Guo, Y. Wei, and L. Jiang. Osmotic power generation with positively and negatively charged 2D nanofluidic membrane pairs. *Adv. Funct. Mat.*, 27(2), 2016.
- [9] Z. Zhang, X. Sui, P. Li, G. Xie, X. Kong, K. Xiao, L. Gao, L. Wen, and L. Jiang. Ultrathin and ion-selective janus membranes for high-performance osmotic energy conversion. *J. Am. Chem. Soc.*, 139(26):8905–8914, 2017.

- [10] L. Bocquet and E. Charlaix. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 39(3):1073–1095, 2010.
- [11] 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.
- [12] T.-C. Kuo, L. A. Sloan, J. V. Sweedler, and P. W. Bohn. Manipulating molecular transport through nanoporous membranes by control of electrokinetic flow: effect of surface charge density and Debye length. *Langmuir*, 17(20):6298–6303, 2001.
- [13] A. van den Berg, H. G. Craighead, and P. Yang. From microfluidic applications to nanofluidic phenomena. *Chem. Soc. Rev.*, 39(3):899–900, 2010.
- [14] 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.
- [15] J. K. Park, K. Xia, and G.-W. Wei. Atomic scale design and three-dimensional simulation of ionic diffusive nanofluidic channels. *Microfluid. Nanofluid.*, 19(3):665–692, 2015.
- [16] B. Eisenberg. Asking biological questions of physical systems: the device approach to emergent properties. *J. Mol. Liq.*, 270:212–217, 2018.
- [17] B. Hille. *Ion channels of excitable membranes*. Sinauer Associates, Sunderland, 3rd edition, 2001.
- [18] H. Miedema, M. Vrouenraets, J. Wierenga, W. Meijberg, G. Robillard, and B. Eisenberg. A biological porin engineered into a molecular, nanofluidic diode. *Nano Lett.*, 7(9):2886–2891, 2007.
- [19] D. Boda, W. Nonner, M. Valiskó, D. Henderson, B. Eisenberg, and D. Gillespie. Steric selectivity in Na channels arising from protein polarization and mobile side chains. *Biophys. J*, 93(6):1960–1980, 2007.
- [20] 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.
- [21] M. Malasics, D. Boda, M. Valiskó, D. Henderson, and D. Gillespie. Simulations of calcium channel block by trivalent ions: Gd^{3+} competes with permeant ions for the

- selectivity filter. *Biochim. et Biophys. Acta - Biomembranes*, 1798(11):2013–2021, 2010.
- [22] Z. Ható, D. Boda, D. Gilletie, 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.
- [23] I. Makra and R. E. Gyurcsányi. Electrochemical sensing with nanopores: A mini review. *Electrochem. Commun.*, 43:55–59, 2014.
- [24] L. T. Sexton, L. P. Horne, S. A. Sherrill, G. W. Bishop, L. A. Baker, and C. R. Martin. Resistive-pulse studies of proteins and protein/antibody complexes using a conical nanotube sensor. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(43):13144–13152, 2007.
- [25] R. E. Gyurcsányi. Chemically-modified nanopores for sensing. *Trends Anal. Chem.*, 27(7):627–639, 2008.
- [26] S. Howorka and Z. Siwy. Nanopore analytics: sensing of single molecules. *Chem. Soc. Rev.*, 38(8):2360–2384, 2009.
- [27] I. Vlasiouk, T. R. Kozel, and Z. S. Siwy. Biosensing with Nanofluidic diodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(23):8211–8220, 2009.
- [28] A. Piruska, M. Gong, and J. V. Sweedler. Nanofluidics in chemical analysis. *Chem. Soc. Rev.*, 39:1060–1072, 2010.
- [29] W. Shi, A. K. Friedman, and L. A. Baker. Nanopore sensing. *Anal. Chem.*, 89(1):157–188, 2016.
- [30] W. Ensinger, M. Ali, S. Nasir, I. Duznovic, C. Trautmann, M. E. Toimil-Molares, G. R. Distefano, B. Laube, M. Bernhard, M. Mikosch-Wersching, H. F. Schlaak, and M. El Khoury. The iNAPO project: biomimetic nanopores for a new generation of lab-on-chip micro sensors. *Int. J. Theor. Appl. Nanotech.*, 6:21–28, 2018.
- [31] H. Zhang, Y. Tian, and L. Jiang. From symmetric to asymmetric design of bio-inspired smart single nanochannels. *Chem. Commun.*, 49:10048–10063, 2013.
- [32] L. J. Steinbock, O. Otto, D. R. Skarstam, S. Jahn, C. Chimerele, J. L. Gornall, and U. F. Keyser. Probing DNA with micro- and nanocapillaries and optical tweezers. *J. Phys. Cond. Mat.*, 22(45):454113, 2010.
- [33] M. P. Pujadó. *Carbon Nanotubes as Platforms for Biosensors with Electrochemical and Electronic Transduction*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.

- [34] X. Wu, P. R. Rajasekaran, and C. R. Martin. An alternating current electroosmotic pump based on conical nanopore membranes. *ACS Nano*, 10(4):4637–4643, 2016.
- [35] Z. Siwy and A. Fulinski. Fabrication of a synthetic nanopore ion pump. *Phys. Rev. Lett.*, 89(19):198103, 2002.
- [36] 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.
- [37] Z. Siwy, P. Apel, D. Dobrev, R. Neumann, R. Spohr, C. Trautmann, and K. Voss. Ion transport through asymmetric nanopores prepared by ion track etching. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 208:143–148, 2003.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] S. Howorka and Z. Siwy. Nanopores: Generation, engineering, and singly-molecule applications. In P. Hinterdorfer and A. van Oijen, editors, *Handbook of Single-Molecule Biophysics*, Advances in Chemical Physics, chapter 11, pages 293–339. Springer, 2009.
- [43] 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.
- [44] P. Abgrall and N. T. Nguyen. Nanofluidic devices and their applications. *Anal. Chem.*, 80(7):2326–2341, 2008.

- [45] W. Guan, S. X. Li, and M. A. Reed. Voltage gated ion and molecule transport in engineered nanochannels: theory, fabrication and applications. *Nanotechnology*, 25(12):122001, 2014.
- [46] H. Zhang, Y. Tian, and L. Jiang. Fundamental studies and practical applications of bio-inspired smart solid-state nanopores and nanochannels. *Nano Today*, 11(1):61–81, 2016.
- [47] 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.
- [48] D. Constantin and Z. S. Siwy. Poisson-Nernst-Planck model of ion current rectification through a nanofluidic diode. *Phys. Rev. E*, 76(4):041202, 2007.
- [49] P. Ramírez, V. Gómez, J. Cervera, B. Schiedt, and S. Mafé. Ion transport and selectivity in nanopores with spatially inhomogeneous fixed charge distributions. *J. Chem. Phys.*, 126(19):194703, 2007.
- [50] E. B. Kalman, I. Vlassiuk, and Z. S. Siwy. Nanofluidic bipolar transistors. *Adv. Mater.*, 20(2):293–297, 2008.
- [51] M. E. Gracheva, D. V. Melnikov, and J.-P. Leburton. Multilayered semiconductor membranes for nanopore ionic conductance modulation. *ACS Nano*, 2(11):2349–2355, 2008.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] P. Y. Apel, I. V. Blonskaya, O. L. Orelovitch, P. Ramirez, and B. A. Sartowska. Effect of nanopore geometry on ion current rectification. *Nanotechnology*, 22(17):175302, 2011.
- [55] M. Burger, B. Schlake, and M.-T. Wolfram. Nonlinear Poisson–Nernst–Planck equations for ion flux through confined geometries. *Nonlinearity*, 25(4):961–990, 2012.

- [56] M. Ali, P. Ramirez, H. Q. Nguyen, S. Nasir, J. Cervera, S. Mafe, and W. Ensinger. Single cigar-shaped nanopores functionalized with amphoteric amino acid chains: Experimental and theoretical characterization. *ACS Nano*, 6(4):3631–3640, 2012.
- [57] M. Tajparast, G. Viridi, and M. I. Glavinović. Spatial profiles of potential, ion concentration and flux in short unipolar and bipolar nanopores. *Biochim. Biophys. Acta (BBA) - Biomem.*, 1848(10, Part A):2138–2153, 2015.
- [58] G. Pérez-Mitta, A. Albesa, M. E. Toimil-Molares, C. Trautmann, and O. Azzaroni. The influence of divalent anions on the rectification properties of nanofluidic diodes: Insights from experiments and theoretical simulations. *ChemPhysChem*, 17(17):2718–2725, 2016.
- [59] M. Ali, I. Ahmed, S. Nasir, I. Duznovic, C. M. Niemeyer, and W. Ensinger. Potassium-induced ionic conduction through a single nanofluidic pore modified with acyclic polyether derivative. *Anal. Chim. Acta*, 1039:132–139, 2018.
- [60] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, New York, 1987.
- [61] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulations*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [62] M. O. Steinhauser. *Computational Multiscale Modeling of Fluids and Solids*. Springer, 2008.
- [63] 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.
- [64] C. Berti, S. Furini, D. Gillespie, D. Boda, R. S. Eisenberg, E. Sangiorgi, and C. Figogna. A 3-D Brownian Dynamics simulator for the study of ion permeation through membrane pores. *J. Chem. Theor. Comput.*, 10(8):2911–2926, 2014.
- [65] 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.
- [66] 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.

- [67] 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.
- [68] D. Boda, M. Valiskó, and D. Gillespie. Modeling the device behavior of biological and synthetic nanopores with reduced models. *Entropy*, 22(11):1259, 2020.
- [69] Zs. Sarkadi, D. Fertig, Z. Ható, M. Valiskó, and D. Boda. From nanotubes to nanoholes: scaling of selectivity in uniformly charged nanopores through the Dukhin number for 1:1 electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 154(15):154704, 2021.
- [70] 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.
- [71] 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.
- [72] D. Fertig, Zs. Sarkadi, Valiskó, and D. Boda. Scaling for rectification of bipolar nanopores as a function of a modified Dukhin number: the case of 1:1 electrolytes. *Mol. Sim.*, 48(1):43–56, 2022.
- [73] D. Boda, M. Valiskó, D. Fertig, E. Má dai, Zs. Sarkadi, Z. Ható, and T. Kristóf. Természeti és mesterséges nanopórusok számítógépes szimulációja. *Magyar Kémiai Folyóirat*, 127:144–152, 2021.
- [74] Zs. Sarkadi, D. Fertig, M. Valiskó, and D. Boda. The Dukhin number as a scaling parameter for selectivity in the infinitely long nanopore limit: extension to multivalent electrolytes. *J. Mol. Liq.*, 357:119072, 2022.
- [75] J. J. Bikerman. Electrokinetic equations and surface conductance. A survey of the diffuse double layer theory of colloidal solutions. *Trans. Farad. Soc.*, 35:154, 1940.
- [76] E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [77] R. W. O’Brien and R. J. Hunter. The electrophoretic mobility of large colloidal particles. *Can. J. Chem.*, 59(13):1878–1887, 1981.
- [78] R. W. O’Brien and L. R. White. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74:1607–1626, 1978.

- [79] S. S. Dukhin. Non-equilibrium electric surface phenomena. *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 44:1–134, 1993.
- [80] J. Lyklema and M. Minor. On surface conduction and its role in electrokinetics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 140(1):33–41, 1998.
- [81] J. J. Lyklema, A. de Keizer, B. H. Bijsterbosch, G. J. Fleer, and M. A. Cohen Stuart (Eds.). *Solid-Liquid Interfaces*. Fundamentals of Interface and Colloid Science 2. Elsevier, Academic Press, 1995.
- [82] M. Z. Bazant, K. Thornton, and A. Ajdari. Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems. *Phys. Rev. E*, 70(2):021506, 2004.
- [83] K. T. Chu and M. Z. Bazant. Nonlinear electrochemical relaxation around conductors. *Phys. Rev. E*, 74(1):011501, 2006.
- [84] A. S. Khair and T. M. Squires. Surprising consequences of ion conservation in electro-osmosis over a surface charge discontinuity. *J. Fluid Mech.*, 615:323–334, 2008.
- [85] S. Das and S. Chakraborty. Effect of conductivity variations within the electric double layer on the streaming potential estimation in narrow fluidic confinements. *Langmuir*, 26(13):11589–11596, 2010.
- [86] C. Lee, L. Joly, A. Siria, A.-L. Biance, R. Fulcrand, and L. Bocquet. Large apparent electric size of solid-state nanopores due to spatially extended surface conduction. *Nano Lett.*, 12(8):4037–4044, 2012.
- [87] H.-C. Yeh, M. Wang, C.-C. Chang, and R.-J. Yang. Fundamentals and modeling of electrokinetic transport in nanochannels. *Israel J. Chem.*, 54(11-12):1533–1555, 2014.
- [88] Y. Ma, J. Guo, L. Jia, and Y. Xie. Entrance effects induced rectified ionic transport in a nanopore/channel. *ACS Sensors*, 3(1):167–173, 2017.
- [89] T. Xiong, K. Zhang, Y. Jiang, P. Yu, and L. Mao. Ion current rectification: from nanoscale to microscale. *Sci. China Chem.*, 62(10):1346–1359, 2019.
- [90] A. R. Poggioli, A. Siria, and L. Bocquet. Beyond the tradeoff: dynamic selectivity in ionic transport and current rectification. *J. Phys. Chem. B*, 123(5):1171–1185, 2019.

- [91] S. Dal Cengio and I. Pagonabarraga. Confinement-controlled rectification in a geometric nanofluidic diode. *J. Chem. Phys.*, 151(4):044707, 2019.
- [92] N. Kavokine, R. R. Netz, and L. Bocquet. Fluids at the nanoscale: From continuum to subcontinuum transport. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 53(1), 2020.
- [93] Y. Noh and N. R. Aluru. Ion transport in electrically imperfect nanopores. *ACS Nano*, 14(8):10518–10526, 2020.
- [94] 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.
- [95] Szeged | Hpc.kifu.hu — hpc.kifu.hu. <http://hpc.kifu.hu/hu/szeged/>. [Accessed 07-11-2023].
- [96] D. Boda, R. Kovács, D. Gillespie, and T. Kristóf. Selective transport through a model calcium channel studied by Local Equilibrium Monte Carlo simulations coupled to the Nernst-Planck equation. *J. Mol. Liq.*, 189:100–112, 2014.
- [97] D. Fertig, M. Valiskó, and 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.
- [98] L. Igor and S. Alexei. Accounting for electronic polarization in non-polarizable force fields. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(7):2613, 2011.
- [99] S. Blazquez, J. L. F. Abascal, J. Lagerweij, P. Habibi, P. Dey, T. J. H. Vlugt, O. A. Moulton, and C. Vega. Computation of electrical conductivities of aqueous electrolyte solutions: Two surfaces, one property. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 19(16):5380–5393, 2023.
- [100] Zs. Sarkadi, Z. Ható, M. Valiskó, and D. Boda. Scaling for selectivity in finite nanopores for 1:1 electrolytes: the dependence of predictability of device behavior on system parameters. *J. Mol. Liq.*, 387:122571, 2023.
- [101] Dávid Fertig. Nanopórusos és elektroreológiai rendszerek számítógépes szimulációs vizsgálata. 2021.
- [102] 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.

- [103] S. Y. Mashayak and N. R. Aluru. A multiscale model for charge inversion in electric double layers. *J. Chem. Phys.*, 148(21):214102, 2018.
- [104] A. Voukadinova and D. Gillespie. Energetics of counterion adsorption in the electrical double layer. *J. Chem. Phys.*, 150(15):154706, 2019.
- [105] 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.
- [106] 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.
- [107] 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. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(14):5194–5202, 2009.
- [108] E. García-Giménez, A. Alcaraz, and V. M. Aguilera. Divalent metal ion transport across large biological ion channels and their effect on conductance and selectivity. *Biochem. Res. Int.*, 2012:1–12, 2012.
- [109] I. Guerrero-García, E. González-Tovar, M. Chávez-Páez, and M. Lozada-Cassou. Overcharging and charge reversal in the electrical double layer around the point of zero charge. *J. Chem. Phys.*, 132(5):054903, 2010.
- [110] Z. Li, Y. Qiu, Y. Zhang, M. Yue, and Y. Chen. Effects of surface trapping and contact ion pairing on ion transport in nanopores. *J. Phys. Chem. C*, 123(24):15314–15322, 2019.
- [111] 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.
- [112] H. Daiguji, Y. Oka, and K. Shirono. Nanofluidic diode and bipolar transistor. *Nano Lett.*, 5(11):2274–2280, 2005.
- [113] R. Karnik, C. Duan, K. Castelino, H. Daiguji, and A. Majumdar. Rectification of ionic current in a nanofluidic diode. *Nano Lett.*, 7(3):547–551, 2007.
- [114] I. Vlassiouk and Z. S. Siwy. Nanofluidic diode. *Nano Lett.*, 7(3):552–556, 2007.

- [115] I. Vlassiouk, S. Smirnov, and Z. Siwy. Ionic selectivity of single nanochannels. *Nano Lett.*, 8(7):1978–1985, 2008.
- [116] R. Yan, W. Liang, R. Fan, and P. Yang. Nanofluidic diodes based on nanotube heterojunctions. *Nano Lett.*, 9(11):3820–3825, 2009.
- [117] L.-J. Cheng and L. J. Guo. Nanofluidic diodes. *Chem. Soc. Rev.*, 39(3):923–938, 2010.
- [118] G. Nguyen, I. Vlassiouk, and Z. S Siwy. Comparison of bipolar and unipolar ionic diodes. *Nanotech.*, 21(26):265301, 2010.
- [119] D. Gillespie and D. Boda. The anomalous mole fraction effect in calcium channels: A measure of preferential selectivity. *Biophys. J.*, 95(6):2658–2672, 2008.
- [120] 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.
- [121] 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.
- [122] 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.