

Természetes és mesterséges nanopórusok számítógépes szimulációja

BODA Dezső*, VALISKÓ Mónika, FERTIG Dávid, MÁDAI Eszter,
SARKADI Zsófia, HATÓ Zoltán és KRISTÓF Tamás

Természettudományi Központ, Mérnöki Kar, Pannon Egyetem, Egyetem utca 10., 8200 Veszprém, Magyarország

1. Bevezetés

Korunk jelentős műszaki fejlődése indokolja újabb és újabb, egyre fejlettebb anyagi rendszerek kialakítását. A mini-atüritáció olyan eszközök fejlesztését teszi szükségessé, amelyekben az eszköz lényegi feladatát ellátó „központi egység” mérete a nanotartományba esik, és az ezekben lejátszódó folyamatok molekuláris szintű megértése szükséges az eszközök működésének megértéséhez és új eszközök tervezéséhez.

A Pannon Egyetem Komplex Molekuláris Rendszerek kutatócsoportja** által tanulmányozott anyagi rendszerek közös nevezője, hogy nanométeres tartományba tartozó pórusokat tartalmaznak. Ezekben a pórusokban adszorpció, interkaláció, vagy anyagtranszport játszódik le, amely folyamatok az eszközök bemeneti és kimeneti jelei között olyan speciális kapcsolatot tesznek lehetővé, amik aztán az eszköz működésének alapját képezik.

A kutatócsoportban tanulmányozott rendszerek egyik nagy csoportját a pórusos aluminoszilikátok, ezen belül egyes nanopórusos zeolitok és agyagásványok képezik. A nanopórusos zeolitok molekuláris méretű kalitkákat és csatornákat tartalmazó, nagyon szabályos felépítésű kristályos anyagok, és ezeknél molekuláris szimulációkkal jól vizsgálható az a kérdés, hogy a pórusméretnél túl az atomi szintű szerkezet finom részletei hogyan befolyásolják kis-molekulák adszorpcióját, vagy éppen korlátoktól mentes áthaladását. Ebben a tanulmányban a másik vizsgált anyagfajtának, az agyagásványoknak egy jellegzetes képviselőjére, a kaolinitra vonatkozó eredményeink egymásra épülő részeibe engedünk betekintést.

Egy másik nagy csoportba olyan rendszerek tartoznak, ahol a pórusok egy membránon keresztül két tömbfázisú elektrolit között szabályozott iontranszportot tesznek lehetővé. Kutatásaink természetes és mesterséges nanopórusok modellezéses vizsgálataira vonatkoznak. A természetes nanopórusok pl. az ioncsatornák¹; a kutatócsoport nátrium- és kalciumcsatornákra rendelkezik szerteágazó eredményekkel.²⁻⁷ A nanotechnológiai úton előállított mesterséges nanopórusok sokféle feladatra használhatók, amik közül az általunk is tanulmányozott szenzorműködést említhet-

jük.⁸⁻¹¹ Ebben a tanulmányban a nanopórusok egy fundamentális tulajdonságát, a skálázhatóságot mutatjuk be.¹²⁻¹⁶

Ezen jelenségek molekuláris szintű megértéséhez napjainkra az anyagvizsgálati módszerek kanonizált elemévé vált modellezéses eljárások szükségesek, mivel a kísérleti módszerek a molekuláris skálán csak korlátozottan használhatók. Mi a modelljeinkhez alapvetően definiáljuk a rendszert alkotó részecskék között ható kölcsönhatásokat, majd a gondosan felépített modellt egy a statisztikus mechanikán alapuló számítógépes szimulációs módszerrel vizsgáljuk. Ezek a módszerek úgy működnek, mint egy virtuális mikroszkóp, amivel betekintést nyerünk a dolgok molekuláris szintű működésébe. Két alapvető klasszikus szimulációs technika létezik: a Newton-féle mozgásegyenletek megoldásán alapuló molekuláris dinamikai (MD) és az állapotok valószínűségi eloszlásán alapuló Monte Carlo (MC) módszer.¹⁷⁻¹⁸ Ebben a cikkben mindkettőre mutatunk példát.

2. Kaolinit interkalációjának és exfoliációjának szimulációja

A kaolinit a rétegszilikátok alosztályába tartozó, ún. 1:1-típusú agyagásvány. Szerkezete réteges, szendvicsszerűen épül fel. A kaolinit semleges töltésű, de enyhe polárossággal bíró bázislapja kétféle sík egymásra rétegződésével jön létre. Az egyik sík SiO_4 tetraéderes elemekből felépülő réteg, szabályos hatszöges elrendeződéssel, amely egy oxigén atomon keresztül egy oktaéderes (dioktaéderes) szerkezetű $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ réteghez kötődik (a kaolinit összegképlete: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). A kaolinitlapokat hidrogénhid-kötések tartják össze. Ezek felszakításával a lapok közötti térbe néhány kisebb molekula könnyen be tud épülni, a lapok távolsága ilyenkor megnövekszik, és jól meghatározott bázislaptávolsággal rendelkező stabil komplexek jönnek létre. A vendégmolekuláknak ilyen beépülését interkalációnak nevezzük. A kisebb molekulákat különböző eljárásokkal gyakran lecserélik egyre nagyobb helyigényűekre, olyanokra is, amelyek spontán módon (egy lépcsőben) nem lennének képesek interkalálódni. Így egyre nagyobb bázislaptávolsággal jellemzett kaolinitkomplexek jönnek létre. Egyes esetekben a kaolinitlapok annyira eltávolodnak egymástól, hogy a struktúra stabilitása megszűnik, és delami-

* Tel.: +36 88 624 000 / 6041; e-mail: boda@almos.uni-pannon.hu

** <https://mcsms.uni-pannon.hu/>

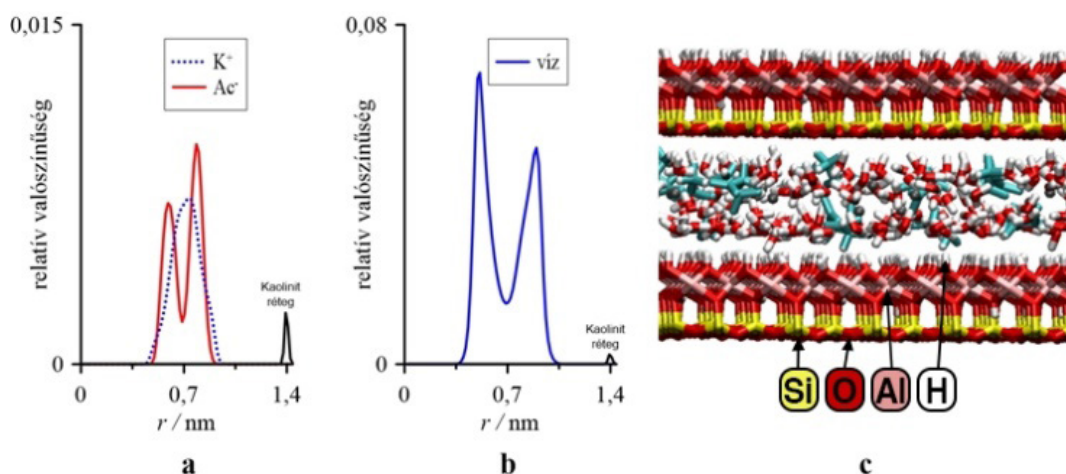
náció, vagyis a kaolinit szemcséinek kisebb lapkötegekre esése, esetleg exfoliáció, vagyis a szemcsékről egyedi lapok leválása megy végbe. Az interkalációval kezelt kaolinitnek vagy az egyedi lapokból kialakuló görbült/tekercses szerkezeteknek számos felhasználási lehetősége van.

A kaolinnal végzett kutatásaink homlokterében az interkaláció és a delamináció atomi szintű modellezése, illetve a kialakult kaolinit-interkalátum komplexek szerkezetének vizsgálata állt. Munkánkban szorosan együttműködtünk a kaolinit interkalációját kémiai laboratóriumi kísérletekben vizsgáló kutatókkal. A CHARMM¹⁹, az INTERFACE FF²⁰ és ClayFF²¹ modellrendszerek alkalmazásával végeztünk atomi felbontású szimulációkat a Gromacs²² programcsomaggal. A kutatóhelyen rendelkezésre álló számítási kapacitás mellett – a nagyobb számításigényű feladatokra – a németországi PC² OCuLUS szuperszámítógépet (Paderborn Center for Parallel Computing) használtuk.

A kaolinit-vendégmolekula rendszerek egyik fő jellemzője a kaolinit szemcsében levő lapok távolsága. A stabil, kísérletileg is kimutatható bázislaptávolságot az interkalált molekulák mennyiségének a kapott bázislaptávolságok függvényében való ábrázolásából lehet megállapítani. Szabadenergia-számításaink alapján azonban belátható volt, hogy ez a bázislaptávolság egy viszonylag széles tarto-

mányt reprezentál. Vizsgáltuk a kaolinitlapok közé közvetlenül bevihető (elsődleges) interkalálószerkekkel (karbamid, formamid, az n-metil-formamid, kálium- és ammónium-acetát) kialakuló komplexeket, illetve további komplexeket, közvetlenül be nem vihető interkalálószerkekkel (metanol, hexil-amin, cetil-trimetil-ammónium-klorid).

A kálium-acetát és az ammónium-acetát a kaolinit elsődleges interkalálószerkei, és a velük létrejövő szerkezetek az egyik legnagyobb rétegtávolsággal jellemzett, egylépéses direkt interkalációval létrejövő komplexek. Így ezek az exfoliációs kísérletek fontos potenciális előanyagai. Interkalációs szimulációs vizsgálatokból megállapítottuk a vendégmolekulák lehetséges mennyiségét, elrendeződését és a molekulák legjellemzőbb beállásait a kaolinitlapok közötti térben. Nagyszámú, felderítő jellegű szimulációval megbecsültük a kísérletekben megfigyelt, szokásosnál nagyobb bázislaptávolságú komplexek (pl. a kálium-acetáttal az 1,4 nm-es komplex) víztartalmát, és segítséget tudunk nyújtani valószínű szerkezetük leírásában. A vendégmolekulák a kaolinitlapok között általában kétrétegű elrendezést mutattak (1. ábra), de az ammónium-acetát esetében sikerült a vízmolekulák háromrétegű elrendeződését kimutatni egy, a kísérletekben öregítés után detektált 1,7 nm-es komplexre.²³⁻²⁵



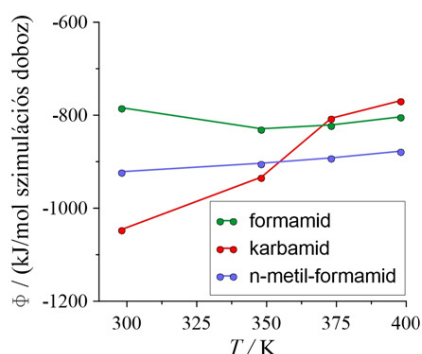
1. ábra. Sűrűségeloszlás görbék (a,b) és szimulációs pillanatkép (c) a 69,6 m/m% kaolinit, 11,0 m/m% kálium-acetát és 19,4 m/m% víz összetételű 1,41 nm rétegtávolsággal jellemzett komplex esetén.

Az egymással rokon formamid, karbamid, és n-metil-formamid, mint primer interkalálószerkek interkalációjának összehasonlítását is elvégeztük. A kísérleti eredményekkel egybehangzóan a kaolinit-amid komplexek 1,0 és 1,1 nm között egymáshoz hasonló bázislaptávolsággal rendelkeznek, az interkalált molekulák méretkülönbségéből adódó kis eltérésekkel. Minden anyagra továbbá egy második stabil bázislaptávolság-érték is megállapítható volt 1,4-1,5 nm környékén. A szokásos vizsgálatokon kívül a komplexekre kölcsönhatási energiákat is számítottunk, és ennek segítségével feltártuk a molekuláknak a kaolinit oktaédes és tetraédes rétegével vett kölcsönhatásai közötti különbsé-

geket. Az irodalmi forrásokat megerősítve megállapítottuk a kaolinit oktaédes rétegének kitüntetett szerepét. A kölcsönhatási energiák hőmérsékletfüggéséből magyarázatot adtunk arra a többlépcsős interkalációval végrehajtott exfoliációs kísérleti tapasztalatra, hogy míg szobahőmérsékleten az interkalált karbamid metanolos mosással nehezen távolítható el, addig 100 °C-on a metanolcsere-kísérletekben a legjobban használható²⁶ (2. ábra).

A kaolinit-metanol komplex létrehozása egy fontos köztes állomása a kaolinit exfoliálásának. A laboratóriumi kísérletekben kapott eredmények alátámasztására illetve

magyarázatára molekuláris szimulációs vizsgálatokat végeztünk, esetenként vízmolekulák hozzáadásával. Mivel a metanol képes kémiai reakcióba lépni az agyagásvány belső felületi OH-csoportjaival, ezért a felületi OH-csoportok metoxi-csoportokkal való, különböző arányú helyettesítésének hatását is megvizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a felület módosításának mértéke csak kissé befolyásolja a kapott rétegtávolságokat, hasonlóan a kismennyiségű víz jelenlétéhez. Fontos észrevételként megállapítottuk, hogy a kísérleti eredményekben tapasztalt változatosság magyarázatára nem feltétlenül szükséges *mobilis* metanolt és/vagy vizet feltételezni a lapok között.²⁷



2. ábra. A vendégmolekulák és az őket tartalmazó rétegek közötti teret határoló (legközelebbi) kaolinitlapok közötti átlagos kölcsönhatási energiák változása a hőmérséklet függvényében.

A cetil-trimetil-ammonium-klorid, mint tercier interkalálószer interkalációjakor létrejövő és a kaolinitlap exfoliációját indukáló komplexről a kapcsolódó laborkísérleteket támogató szimulációkkal kimutattuk, hogy – ha metanolos köztes interkalációt alkalmaznak – nem elhanyagolható metanoltartalma lesz. A komplexben a láncszerű molekulák eloszlása diffúz (nem alakul ki rétegződés), és – szemben az eddigi felfogással – legvalószínűbb orientációjuk a kaolinitlapokkal közel párhuzamos lesz.²⁸

Ma sok anyagtudománnyal foglalkozó szakember érdeklődésének fókuszában áll a kaolinit exfoliációjának kérdése. Ennek atomi léptékű szimulációja több elvi és technikai problémát is felvet. Kaolinit exfoliációjával kapcsolatosan is végeztünk szimulációkat, olyan részletességű és méretű modellrendszerrel, amilyennel tudomásunk szerint agyagásványokat előtte még nem vizsgáltak. A kialakított élethű méretű, 8 darab 103 nm × 103 nm-es lapból összeálló kaolinit-szemcsének az interkalálószerrel együtt létrehozott molekuláris szimulációs modellrendszerében egy tercier interkalálószer, hexil-amin alkotta az oldatfázist. A 100 milliót jóval meghaladó atomi kölcsönhatási centrumot tartalmazó rendszer több hónapos szimulációjához szuperszámítógépet használtunk. Az így is csak néhány ns-ot felölelő szimulált folyamatban az egyik szélső kaolinitlap a szimuláció befejezésekor még intenzív morfológiai változásban volt, mutatva a lapleválás első lépéseit (ld. 3. ábra). Bár a teljes exfoliációs folyamat, illetve az esetleges nanocső-kialakulás a számítás limitált időtartományán kívül esett, ez a szimuláció mégis

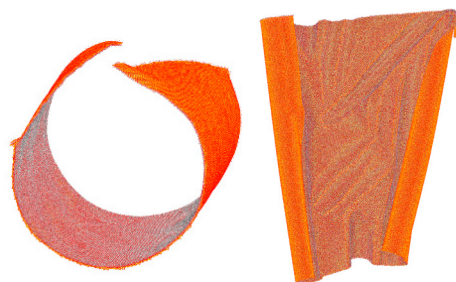
atomi szinten tudott betekintést nyújtani a nanocsövek/nanotekercsek kialakulásának kezdeti szakaszába.²⁹



3. ábra. Egy szimulációs pillanatkép a valós méretű kaolinitlapok szimulációból hexil-amin oldószerrel.

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a kaolinit-szemcséről lehasadó, szabaddá váló lapok sík geometriája megváltozik, feltekerednek, görbült, adott esetben nanocsöves/nanotekercses szerkezetet vesznek fel. Elméleti megfontolások szerint a kaolinit tetraéderes és oktaéderes rétegének eltérő hossza miatt a szerkezetben belső feszültség van, és – ha nincsenek hidrogénkötésekkel szorosan kapcsolódó szomszédos lapok, amelyek kifeszítik a lap síkját – ez a lap deformációjához vezet. Az elfogadott nézet szerint a kaolinitlapok úgy tekerednek fel, hogy az oktaéderes réteg kerül a belső oldalra.

Az ilyen típusú folyamatok jobb megértéséhez közel 1 millió atomból álló, valós méretű kaolinitlappal is végeztünk atomi felbontású szimulációkat. A szokásos szimulációkban használt periodikus, ezáltal kvázi-végtelen hosszúságú lapok nem tudják ezt a viselkedést visszaadni, és az ilyen, de nemperiodikus, szabadon álló lapok a tapasztalatok alapján irreális görbületeket mutatnak (az utóbbi kézenfekvő módon a külső felületi és belső atomok valóságostól jelentősen eltérő arányából következik). Eredményeink érzékenyeknek bizonyultak az alkalmazott potenciálmodellre, a kölcsönhatások levágási hosszára, illetve a hosszú távú korrekciókra. Megállapítottuk pl., hogy az INTERFACE modellrendszer használatakor az Si-O kötés egyensúlyi kötéstávolságának csupán 1,5%-nyi növelése elegendő ahhoz, hogy a feltekeredés iránya megforduljon. A szimulációkból kapott szerkezetek (egyenletesen meghajolt lapok, nanocsövek, kettős feltekeredésű csöves szerkezetek) hasonlóak voltak a nagyfelbontású elektronmikroszkópos vizsgálatokban megfigyeltékhez (ld. 4. ábra). Szimulációinkban az elméleti várákozással szemben mindkét feltekeredési irányt detektáltuk, ami ma már, a legújabb elektronmikroszkópos megfigyelések fényében nem kizárható lehetőség.³⁰



4. ábra. Két eltérő szerkezetet mutató szimulációs pillanatkép a valós méretű, szabadon álló kaolinitlapok atomi felbontású szimulációból.

3. Skálázási jelenségek nanopórus alapú eszközökben

A kutatócsoport munkája során különböző felbontású modelleket használ. Míg a kaolinitra vonatkozóan atomi felbontású modelleket (2. fejezet), addig a nanopórusokra vonatkozó vizsgálatainkban legtöbbször redukált modelleket használtunk. A redukált modellek lényege, hogy a rendszert alkotó részecskék (atomok, molekulák, ionok) egy részét, azaz a szabadsági fokok egy részét nem explicit, hanem implicit módon vesszük figyelembe.

Az elektrolitoldat esetében például a vízmolekulákat egy kontinuum háttérrel lehet helyettesíteni. Az ezzel való kölcsönhatást energetikai szempontból az ionok között ható Coulomb kölcsönhatást árnyékoló dielektromos háttér, $\varepsilon = 78,45$, dinamikai szempontból az ionok diffúziós együtthatójával, $D_i(\mathbf{r})$, vesszük figyelembe. A membránt és a pórus falát lehet merev falakkal modellezni, a falon lévő töltött csoportokat pedig ponttöltésekkel vagy egy folytonos felületi töltéssűrűséggel.

A redukált modellek előnye részben az, hogy kisebb számítási kapacitás is elegendő a tanulmányozásukhoz, részben pedig az, hogy ezekkel a modellekkel a rendszer lényeges összetevőire tudunk koncentrálni.⁷ Több olyan publikációnk jelent meg, amelyekben egy multiskálás modellezési keretben a nanopórust több modellezési szinten (atomi felbontás, redukált modell, illetve kontinuum modell) vizsgáltuk, és az eredményekből arra vontunk le következtetéseket, hogy a redukált modellekben kiátlagolt szabadsági fokok valóban a kevésbé lényeges szabadsági fokok közé tartoznak-e.³¹⁻³³

Ebben a tanulmányban azokból az eredményeinkből adunk ízelítőt, amelyeket egy redukált modell keretein belül kaptunk a Nernst-Planck (NP) egyenlethez csatolt Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (LEMC) módszerrel.³⁴

Ez egy hibrid eljárás, ahol az áramsűrűséget, $\mathbf{j}_i(\mathbf{r})$, a NP transzportegyenletből számoljuk:

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

ahol a $c_i(\mathbf{r})$ koncentrácioprofil és a $\mu_i(\mathbf{r})$ kémiai potenciálprofil között egy összefüggésre van szükség, amit az LEMC szimulációs módszer szolgáltat. A módszer egy nagykanonikus alapú MC eljárás, ahol nincs globális egyensúly, ellenben a rendszer kis térfogatelemeiben lokális egyensúlyt feltételezünk, amit a $\mu_i(\mathbf{r})$ értékkel jellemezünk. Ennek a gradiense az ionáram hajtóereje. Az NP egyenletben található a diffúziós együttható, $D_i(\mathbf{r})$, míg a dielektromos állandó, ε , a töltött merevgömbökként modellezett ionok közötti kölcsönhatásban jelenik meg az LEMC szimulációkban.

A nanopórusok az ionok szabályozott transzportját bonyolítják le két tömbfázisú elektrolitoldat között egy membranon keresztül. A nevüket onnan kapták, hogy sugaruk, R ,

a nanométer tartományba esik, de a tulajdonságaik szempontjából az a legfontosabb, hogy ez a sugár összemérhető az elektrolit Debye-féle árnyékolási hosszával:

$$\lambda_D = \left(\frac{ce^2}{\varepsilon_0 \varepsilon kT} \sum_i z_i^2 \nu_i \right)^{-1/2}, \quad (2)$$

azaz $R \sim \lambda_D$. Ebben az egyenletben c a sókoncentráció, ν_i az i -ik ion sztöchiometriai együtthatója, z_i a töltésszáma, e az elemi töltés, ε_0 a vákuum permittivitása, k a Boltzmann állandó, és T az abszolút hőmérséklet (298,15 K).

Amennyiben $R \gg \lambda_D$, mikropórusokról beszélünk; a pórus közepén kialakul egy tömbfázis. Amennyiben $R \ll \lambda_D$, a pórus töltött falánál kialakuló elektrolitikus kettősrétegek dominálják a pórust, a pórus közepén ezek a kettősrétegek átlapolódnak, és leginkább az ellenion lesz jelen a pórusban egy töltött fal mellett.

Ez utóbbi esetben a pórus falán kialakított töltésmintázatok teszik lehetővé, hogy a pórus különböző érdekes vezetési tulajdonságokat mutasson. Egy egyenletesen negatívan töltött ($-\sigma$) pórus¹⁵ például szelektív lesz az ellenionra, azaz a kationra (5. ábra első oszlopa)^{***}. Ekkor azt mondjuk, hogy az eszköz válaszfüggvénye a szelektivitás, amit a kationáram teljes áramból vett részarányaként definiálhatunk:

$$S_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-}. \quad (3)$$

Ez az érték 1, ha a pórus tökéletesen szelektív, és 0,5, ha egyáltalán nem szelektív.

Amennyiben egy bipoláris nanopórusról van szó^{13,14,16}, azaz a pórus egyik felében pozitív, $\sigma_p = \sigma$, a másikban negatív, $\sigma_n = -\sigma$, töltés van a pórus falán (5. ábra második oszlopa), akkor az egyik régióban a kationra, míg a másik régióban az anionra nézve alakul ki kiüresedési zóna (olyan térrész, ahol kicsi az adott komponens koncentrációja).

Ez behatárolja a teljes áramot. Az eszköz válaszfüggvénye az egyenirányítás, mivel a kiüresedési zónák mélysége függ az alkalmazott feszültség előjelétől. A külső feszültség módosítja a koncentrácioprofilokat, mert megváltoztatja az ionok potenciális energiáját. A feszültség egyik előjelénél csökkenti, az ellenkező előjelénél növeli. Gondoljunk arra, hogy a bipoláris nanopórus töltésseloszlása dipólus-szerű; a külső térrel való kölcsönhatás tehát függ a külső tér irányától, azaz a feszültség előjelétől.

Az egyenirányítást („ionic current rectification”) a következőképpen definiálhatjuk:

$$\text{ICR} = \frac{I^{\text{ON}} - I^{\text{OFF}}}{I^{\text{ON}} + I^{\text{OFF}}}, \quad (4)$$

*** A σ paraméter felületi töltéssűrűséget jelöl, mindig pozitív, és egyetlen paraméterként jellemzi a teljes töltésmintázatot mindhárom eszköznél.

ahol I^{ON} és I^{OFF} a teljes áramok a feszültség nyitott, U , illetve zárt, $-U$, állású előjelénél. Ez az érték 1, ha a pórus tökéletesen egyenirányít, és 0 az ellenkező esetben, amikor az áram vs. feszültség görbe tökéletesen szimmetrikus.

A harmadik fajta nanopórus három régióra osztható¹². A két szélső régió töltése rögzített; ez a régió határozza meg a nanopórus fő töltéshordozó ionját. Példánkban $\sigma_n < -\sigma$, azaz a fő töltéshordozó a kation. A középső régió töltéssűrűsége, σ_x , változtatható; ez határozza meg a pórus nyitott vagy zárt állását. Ez egyfajta tranzisztor-viselkedés, ezért erre az eszközre ezentúl tranzisztorként hivatkozunk. 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 képződik és az eszköz zárt állásba kerül. A válaszfüggvény a kapcsolási függvény,

$$\text{Sw} = \frac{I^{\text{ON}} - I^{\text{OFF}}}{I^{\text{ON}} + I^{\text{OFF}}}, \quad (5)$$

ami az egyenirányítással rokonítható, amennyiben definiálunk a pórusra egy nyitott és egy zárt állást illetve a hozzájuk tartozó áramerősségeket, I^{ON} és I^{OFF} , amik 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 skálázhatóság alatt azt értjük, hogy a nanopórust jellemző paraméterekből össze tudunk állítani egy olyan kompozit paramétert, amitől a válaszfüggvény egyértelműen függ. Ezt a paramétert skálázási paraméternek hívjuk. A nanopórusra illetve a mérési elrendezésre jellemző, könnyen változtatható paraméterek a következők: a pórus sugara, R , hossza, H , a töltésmintázat minden esetben jellemző σ paraméter, az elektrolit koncentrációja, c , amiről feltesszük, hogy a membrán két oldalán ugyanaz, és a feszültség, U . Az ionok jellemzői további paraméterek lehetnek, de itt felteszünk, hogy 1:1 rendszerről van szó, azaz $z_+ = 1$ és $z_- = -1$, és hogy minden ion átmérője egységesen 0,3 nm és diffúziós állandója $1,334 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

A háromféle rendszerre az eredményeket a töltésmintázat bonyolultsági fokának sorrendjében mutatjuk be (szelektív \rightarrow egyenirányító \rightarrow tranzisztor), de meg kell jegyeznünk, hogy a skálázhatóságot először a tranzisztor esetében ismertük fel¹², aztán a bipoláris nanopórusra vizsgáltuk meg¹³, és a végére hagytuk az elvileg legegyszerűbb esetet, az egyenletesen töltött szelektív nanopórust¹⁵.

A tranzisztorra vonatkozó eredményeinkből világos volt¹², hogy az λ_D/R arány egy fontos paraméter, mivel a kettős-rétegek átlapolódásának mértékét jellemzi. Nem tartalmazza azonban sem a felületi töltéssűrűséget, σ , sem a pórus hosszát, H , sem a feszültséget, U .

A szelektív nanopórus esetén létezik az irodalomban egy kompozit paraméter, a Dukhin szám³⁵⁻³⁷, amit hagyományosan a következőképpen fejeznek ki:

$$\text{Du} \equiv \frac{\sigma}{eRc}, \quad (6)$$

ami megfelelő mértékegységek használata esetén egy egység dimenziójú mennyiség. Az itt tanulmányozott 1:1-es elektrolitra $\lambda_D^2 = 1/(8\pi l_B c) = 1/(l_B^* c)$ a Debye hossz, $l_B = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon kT$ a Bjerrum hossz, és $l_B^* = 8\pi l_B$. Ekkor a Dukhin szám felírható a következő formában is:

$$\text{Du} = \frac{\sigma l_B^* \lambda_D^2}{eR}. \quad (7)$$

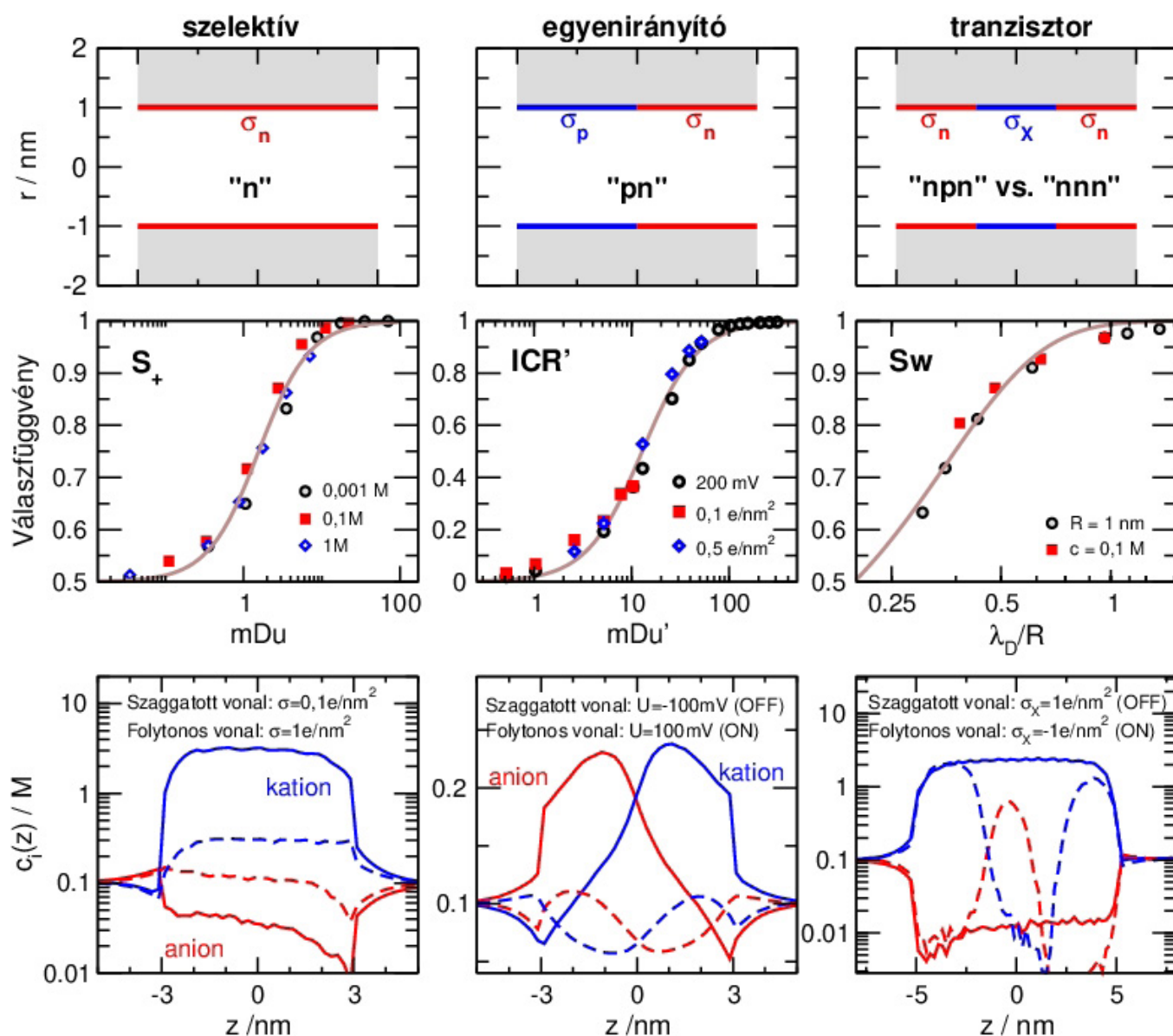
2021-es publikációnkban¹⁵ megmutattuk, hogy a Dukhin szám valóban jól használható skálázási paraméterként, amennyiben a pórus végtelen hosszú, $H \rightarrow \infty$, azaz elektromosan tökéletesen semleges (lásd a Sarkadi és mtsai. (2021)¹⁵ cikk 4. ábráját). Ha azonban a pórus véges hosszúságú, akkor Du már nem megfelelő skálázási paraméter (lásd a Sarkadi és mtsai. (2021)¹⁵ cikk 6. ábráját). Megmutattuk, hogy véges hosszúságú pórus esetén az ún. módosított Dukhin szám működik jól:

$$m\text{Du} \sim \text{Du} \frac{H}{\lambda_D} = \frac{\sigma l_B^* \lambda_D H}{eR}, \quad (8)$$

ami már tartalmazza a pórus hosszát, H , is. Ezt az 5. ábra első oszlopában a középső sorban mutatott ábra szemlélteti, ami a szelektivitást, S_+ , mutatja az $m\text{Du}$ függvényében. $H=6$ nm-re (más H értékekért lásd a Sarkadi és mtsai. (2021)¹⁵ cikk 8. ábráját). A különböző görbék különböző koncentrációkra és így különböző árnyékolási hosszakra vonatkoznak. Az egy adott görbéhez tartozó pontok különböző σ értékeknél kapott eredményeket jelölik. A különböző paraméterekhez tartozó pontok a vezérgörbéhez (egy szigmoid) igazodnak, azaz a skálázás működik. A feszültség, amennyiben nem túl nagy, nem annyira fontos paraméter az egyenletesen töltött pórus esetében (a feszültségfüggésért lásd a Sarkadi és mtsai. (2021)¹⁵ cikk 9. ábráját).

Az alsó sorban a koncentrácioprofilok azt szemléltetik, hogy nagyobb σ értéknél a kation- és anion profilok jobban szétválnak, mivel a nagyobb töltéssűrűség jobban vonzza a kationokat és jobban taszítja az anionokat.

A bipoláris nanopórus esetében korábbi publikációinkban megmutattuk, hogy a skálázás érvényes, amennyiben az λ_D/R paramétert használjuk 1:1 elektrolitokra rögzített σ , H , és U esetén¹³. Azt is megmutattuk, hogy multivalens ionokat tartalmazó elektrolitokra (2:1, 3:1, 2:2) is érvényes a skálázás, ha σ nem túl nagy és a $R/(\lambda_D \sqrt{z_+ |z_-|})$ skálázási paramétert használjuk. Később megmutattuk, hogy a skálázhatóság sérül multivalens elektrolitok és nagy σ esetén a fellépő erős elektrosztatikus korrelációk és az annak eredményeképpen megjelenő töltésinverzió és túltöltés miatt¹⁴.



5. 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 $\sigma_x^{ON} = -\sigma$ és $\sigma_x^{OFF} = \sigma$ töltéssűrűségekkel 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: S_+ vs. mDu , paraméterek: $H = 6$ nm, $R = 1$ nm, $U = 200$ mV, a különböző koncentrációkhoz tartozó görbék σ változtatásával készültek. Egyenirányító pórus: ICR' vs. mDu' , paraméterek: $H = 6$ nm, $R = 1$ nm, $c = 0,1$ M, a $U = 200$ mV-ra vonatkozó pontoknál σ változik, míg a $c = 0,1$ és $0,5$ e/nm²-re vonatkozó pontoknál U változik. Tranzisztor: Sw vs. λ_D/R , paraméterek: $H = 10$ nm, $U = 200$ mV, $\sigma_n = -\sigma$, $\sigma_x = \pm\sigma$ ($\sigma = 1$ e/nm²), az $R = 1$ nm pontoknál c változik, míg a $c = 0,1$ M pontoknál R változik. A barna vonalak az összes pontra illesztett szigmoid görbék. Alsó sor: koncentrációprofilok. Szelektív pórus: kation (kék) és anion (piros) profilok két különböző értékre és $c = 0,1$ M-ra. Egyenirányító pórus: kation (kék) és anion (piros) profilok $U = 100$ mV (ON) és $U = -100$ mV (OFF) feszültségekre $c = 0,1$ M, $\sigma = 0,1$ e/nm². 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 ($R = 1$ nm, $c = 0,1$ M). Az adatok a következő publikációkból származnak: Mádaí és mtsai. (2018)¹², Sarkadi és mtsai. (2021)¹⁵, Fertig és mtsai. (2021)¹⁶.

A Sarkadi és mtsai. (2021)¹⁵ publikációban bevezetett mDu paraméter arra inspirált bennünket, hogy megnézzük, hogy vajon az mDu szám nem lenne-e jó skálázási paraméter bipoláris nanopórusokra¹⁶. Az eredmények egyértelműen jelezték, hogy ez a helyzet, sőt az mDu U/U_0 -val való szorzásával még a feszültséget is sikerült bevenni a paraméterek közé:

$$mDu' = mDu \frac{U}{U_0} = \frac{\sigma l_B^* \lambda_D H}{eR} \frac{U}{U_0}, \quad (9)$$

ahol U_0 egy alkalmasan választott feszültségérték ($U_0 = 200$ mV, ebben a munkában); fő szerepe az, hogy mDu' egység dimenziójú maradjon. Az erős feszültségfüggés oka az, hogy a nagyobb feszültség jobban módosítja a koncentrácioprofilokat, jobban szétválasztja őket a nyitott és a zárt állásban, ezért nagyobb egyenirányítást eredményez. A szelektív pórusnál ezzel szemben a feszültség fő dolga az, hogy az ionáramnak hajtóerőt biztosítson; a szelektivitást elsősorban a felületi töltés eredményezi.

A középső oszlopban a skálázási görbe (ICR' vs. mDu') hasonló szigmoid alakú görbét eredményez, mint a szelektív esetben és a különböző paraméterekhez tartozó pontok erre a görbére esnek. A koncentrácioprofilok azt szemléltetik, hogy a feszültség előjelének megváltoztatása milyen hatással van a kétféle ion kiüresedési zónáira: az OFF állásban a kiüresedési zónák mélyebbek.

A tranzisztor esetében viszonylag kevés adattal rendelkezünk és csak a sugártól, R , és a koncentrációtól, c , való függést vizsgáltuk meg. A skálázási paraméter, λ_D/R , része a Dukhin-számnak; míg a további paraméterektől való függés még vizsgálatra vár. A kapcsolási függvényre a λ_D/R függvényében mindenesetre működik a skálázás.

A koncentrácioprofilok azt mutatják, hogy a σ_X paraméter különböző értékeinél hogy alakul a kation (a töltéshordozó komponens) koncentrációja a középső zónában: a $\sigma_X^{ON} = -\sigma$ értéknél a kation koncentrációja nagy az egész pórusban, tehát a kation vezeti az áramot, míg a $\sigma_X^{OFF} = \sigma$ értéknél a kationnak a középső tartományban kiüresedési zónája alakul ki, ekkor tehát nem vezet.

A skálázhatóság jelensége azért hasznos, mert lehetővé teszi a nanopórus, mint eszköz viselkedésének predikcióját. Ha ugyanis 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 kombinációinál milyen lesz az eszköz működése.

4. Összefoglalás

Az ebben a munkában ismertetett kétféle anyagi rendszerre vonatkozó eredményeink azt mutatják, hogy a modellezés és a számítógépes szimuláció hasznos vizsgálati eszköz a komplex molekuláris rendszerek tanulmányozásában. Komplex molekuláris rendszer alatt itt most olyan újsze-

rű anyagokat illetve nanotechnológiai eszközöket értünk, amiknek a működése nem triviálisan függ a mérhető makroszkopikus tulajdonságaiktól, azaz e rendszerek mikroszkopikus szintű tanulmányozására és megértésére van szükség.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondunk a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) támogatásáért, projekt K124353. Hálásak vagyunk szerzőtársainknak az izgalmas közös munkáért: Jadran Vrabec, Dirk Gillespie, Rutkai Gábor, Kristófné Makó Éva, Bartłomiej Matejczyk.

Hivatkozások

- Hille, B.: *Ion Channels of Excitable Membranes*, 3rd ed., Sinauer Associates: Sunderland, **2001**
- Boda, D.; Nonner, W.; Valiskó, M.; Henderson, D.; Eisenberg, B.; Gillespie, D. *Biophys. J.* **2007**, 93(6), 1960-1980.
<https://doi.org/10.1529/biophysj.107.105478>
- Boda, D.; Valiskó, M.; Henderson, D.; Eisenberg, B.; Gillespie, D.; Nonner, W. *J. Gen. Physiol.* **2009**, 133(5), 497-509.
<https://doi.org/10.1085/jgp.200910211>
- Malasics, M.; Boda, D.; Valiskó, M.; Henderson, D.; Gillespie, D. *Biochim. et Biophys. Acta – Biomembranes* **2010**, 1798(11), 2013-2021.
<https://doi.org/10.1016/j.bbmem.2010.08.001>
- Boda, D. *In Ann. Rep. Comp. Chem.*, Wheeler, R. A. Ed.; Elsevier, **2014**; Vol. 10, pp 127-163.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63378-1.00005-7>
- Ható, Z.; Boda, D.; Gillespie, D.; Vrabec, J.; Rutkai, G.; Kristóf, T. *Condens. Matt. Phys.*, **2016** 19(1), 13802.
<https://doi.org/10.5488/CMP.19.13802>
- Boda, D.; Valiskó, M.; Gillespie, D. *Entropy*, **2020** 22(11), 1259.
<https://doi.org/10.3390/e22111259>
- Mádai, E.; Valiskó, M.; Dallos, A.; Boda, D. *J. Chem. Phys.*, **2017** 147(24), 244702.
<https://doi.org/10.1063/1.5007654>
- Mádai, E.; Valiskó, M.; Boda, D. *J. Mol. Liq.*, **2019** 283, 391-398.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.078>
- Mádai, E.; Valiskó, M.; Boda, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019** 117(20), 2793-2801.
<https://doi.org/10.1039/C9CP03821C>
- Hohl, B.; Mádai, E.; Boda, D.; Valiskó, M. *J. Mol. Liq.*, **2020** 310, 112946.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112946>
- Mádai, E.; Matejczyk, B.; Dallos, A.; Valiskó, M.; Boda, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018** 20(37), 24156-24167.
<https://doi.org/10.1039/C8CP03918F>
- Fertig, D.; Matejczyk, B.; Valiskó, M.; Gillespie, D.; Boda, D. *J. Phys. Chem. C*, **2019** 123(47), 28985-28996.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07574>
- Fertig, D.; Valiskó, M.; Boda, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2020** 22(34), 19033-19045.
<https://doi.org/10.1039/D0CP03237A>
- Sarkadi, Zs.; Fertig, D.; Ható, Z.; Valiskó, M.; Boda, D. *J. Chem. Phys.*, **2021** 154(15), 154704.
<https://doi.org/10.1063/5.0040593>

16. Fertig, D.; Sarkadi, Zs.; Valiskó, M.; Boda, D. *Mol. Sim.*, **2021** *in press* 1-14.
<https://doi.org/10.1080/08927022.2021.1939330>
17. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, New York, **1987**
18. Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed., Academic Press, San Diego, **2002**
<https://doi.org/10.1016/B978-012267351-1/50005-5>
19. MacKerell Jr., A. D.; Banavali, N.; Foloppe, N. *Biopolymers* **2000**, *56*(4), 257-265.
[https://doi.org/10.1002/1097-0282\(2000\)56:4<257::AID-BIP10029>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1097-0282(2000)56:4<257::AID-BIP10029>3.0.CO;2-W)
20. Heinz, H.; Lin, T-J; Mishra, R. K.; Emami, F. S. *Langmuir* **2013**, *29*(6), 1754-1765.
<https://doi.org/10.1021/la3038846>
21. Cygan, R. T.; Liang, J-J; Kalinichev, A. G. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*(4), 1255-1266.
<https://doi.org/10.1021/jp0363287>
22. Abraham, M. J.; Murtola, T.; Schulz, R.; Páll, Sz.; Smith, J. C.; Hess, B.; Lindahl, E. *SoftwareX*, **2015** *1-2*, 19-25.
<https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>
23. Makó, É.; Rutkai, G.; Kristóf, T. *J. Coll. Interface Sci.*, **2010** *349*(1), 442-445.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.021>
24. Makó, É.; Kovács, A.; Ható, Z.; Zsirka, B.; Kristóf, T. *J. Coll. Interface Sci.*, **2014**, *431*, 125-131.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.06.006>
25. Ható, Z.; Makó, É.; Kristóf, T. *J. Mol. Model.*, **2014**, *20*, 2140.
<https://doi.org/10.1007/s00894-014-2140-9>
26. Kristóf, T.; Sarkadi, Zs.; Ható, Z.; Rutkai, G. *Comp. Mat. Sci.* **2018**, *143*, 114-125.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.11.010>
27. Makó, É.; Kovács, A.; Ható, Z.; Kristóf, T. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *357*, 626-634.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.081>
28. Makó, É.; Kovács, A.; Katona, R.; Kristóf, T. *Coll. Surf. Phys. Eng. Asp.*, **2016**, *508*, 265-273.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.035>
29. Ható, Z.; Rutkai, G.; Vrabec, J.; Kristóf, T. *J. Chem. Phys.*, **2014**, *141*, 091102.
<https://doi.org/10.1063/1.4894756>
30. Ható, Z.; Vrabec, J.; Kristóf, T. *Comp. Mater. Sci.*, **2021**, *186*, 110037.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110037>
31. Ható, Z.; Valiskó, M.; Kristóf, T.; Gillespie, D.; Boda, D.
32. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017** *19*(27), 17816-17826.
<https://doi.org/10.1039/C7CP01819C>
33. Matejczyk, B.; Valiskó, M.; Wolfram, M-T.; Pietschmann, J-F.; Boda, D. *J. Chem. Phys.* **2017** *146*, 124125.
<https://doi.org/10.1063/1.4978942>
34. Valiskó, M.; Matejczyk, B.; Ható, Z.; Kristóf, T.; Márai, E.; Fertig, D.; Gillespie, D.; Boda, D. *J. Chem. Phys.*, **2019** *150*, 144703.
<https://doi.org/10.1063/1.5091789>
35. Boda, D.; Gillespie, D. *J. Chem. Theor. Comput.*, **2012** *8*, 824-829.
<https://doi.org/10.1021/ct2007988>
36. Bazant, M. Z.; Thornton, K.; Ajdari, A. *Phys. Rev. E*, **2004** *70*(2), 021506.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.021506>
37. Chu, K. T.; Bazant, M. Z. *Phys. Rev. E*, **2006** *74*(1), 011501.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.74.011501>
38. Bocquet, L.; Charlaix, E. *Chem. Soc. Rev.*, **2010** *39*(3), 10731095.
<https://doi.org/10.1039/B909366B>

Computer simulation of natural and artificial nanopores

The goal of the Modeling and Simulation of Complex Molecular Systems research group at the Center for Natural Sciences of the University of Pannonia is studying novel materials and nanodevices at the molecular level for the better understanding the behavior of these systems. Because this behavior is strongly dependent on microscopic features of these systems, sufficient understanding is not possible without the modeling and simulation techniques mastered by the group. In this work, we present two main research areas of the group in order to introduce the readers to this field of modern chemistry.

We studied the intercalation phenomena of kaolinite clay, and occasional delamination from the kaolinite particles. One of the basic features of kaolinite-guest molecule systems is the distance between the layers in the kaolinite grain. Based on MD simulations, we proved that its stability range is relatively wide as a function of the number of intercalated molecules, and (in line with previous studies) is located where the basal spacing does not change substantially with increasing guest molecule content.

Potassium acetate and ammonium acetate are important primary intercalating agents of kaolinite. From our simulations the amount of intercalated molecules, the arrangement of these guest molecules and the most characteristic orientation(s) of the molecules in the interlayer space were determined. The possible composition of complexes with larger basal spacing than usual was determined (the composition is difficult to determine in the experiments). Furthermore, the intercalation properties of other primary intercalating agents, formamide, urea, and n-methylformamide were

compared. Along with the usual properties, the interaction energies for these complexes were analyzed and the results revealed the differences between the interaction of molecules with the octahedral and tetrahedral sheets of kaolinite. The formation of the kaolinite-methanol complex, as an important intermediate step in the exfoliation of kaolinite, was also studied to help interpret the results obtained in the laboratory experiments (role of water, grafting). The simulation results suggest that it is not necessary to assume the presence of mobile intercalated methanol and/or water in the interlayer space in order to explain the variability observed in the experimental results. Our further investigations with the tertiary intercalating agent, cetyltrimethylammonium chloride predict methanol-containing structures between methoxy-functionalized kaolinite layers with diffuse guest molecular arrangements.

Molecular simulations of kaolinite exfoliation were carried out with a model system of such detail and size that clay minerals have not been studied before. In the simulation system, the life-sized kaolinite particle was surrounded by a sufficient amount of tertiary intercalating agent, hexylamine. Although the entire exfoliation process and a possible nanotube formation are beyond the accessible simulation time range, the simulation provided some insight (at the atomic level) into the initial steps of such nanotube formation. In a further study, the curling of a single-layer, free-standing kaolinite nanoparticle, which consists of nearly 1 million atoms was examined. The structures obtained from classical MD simulations are similar to the structures observed experimentally by TEM measurements, and both of the two possible

curling directions occurred. The findings raise the possibility that structural changes of real-life, free-standing kaolinite nanolayers can be sensitive to small effects from the environment (intercalation reagent, exfoliation procedure).

Nanopores realize the transport of ions through a membrane in a controlled manner. The “nano” prefix means that the radius of the pore (R) belongs to the nanometer scale, but it also implies that R is in the range of the screening length of the electrolyte measured, for example, in terms of the Debye length (λ_D). If $\lambda_D > R$, the counterions dominate the pore (the radial double layers overlap), which makes the fabrication of nanopores with different device functions possible. The device function depends on the surface charge pattern ($\sigma(z)$) on the wall of the nanopore. If σ is constant and uniform, the pore is selective. If the surface charge pattern is bipolar, the pore rectifies. In the case of a transistor-like setup, the nanopore can be switched with the surface charge of one of the regions.

Whether the device function is selectivity, rectification, or switching, the system exhibits a scaling behavior by which we mean that the device function is a smooth unambiguous function of a scaling parameter. The scaling parameter is a composite parameter put together from the experimentally controllable parameters of the nanopore system: the radius of the pore, R , the length of the pore, H , the concentration of the electrolyte, c (related to λ_D), the surface charge density, σ , and voltage, U .

In the case of the selective nanopore, we show that the Dukhin number defined as $mDu = \sigma / eRc \sim \sigma \lambda_D^2 / eR$ is an appropriate parameter in the nanotube limit ($H \rightarrow \infty$). Charge neutrality is enforced in this case as opposed to the finite channel, where axial double layers screen the interior of the pore and alter selectivity. We show that in the nanohole limit ($H \rightarrow 0$), the modified Dukhin number defined as $mDu = Du (H / \lambda_D)$ is the suitable scaling parameter. Bipolar nanopores with an axial positive/negative charge pattern are necessarily finite. We showed that mDu is a suitable scaling parameter in this case too. mDu now contains the voltage as well, because rectification scales with U if it is not too large. The switching function in the case of the transistor scales with λ_D / R if all the other parameters are fixed.

In general, scaling is a useful property for two reasons. First, it is useful for nanopore design because we can make estimation for the device function for some set of the parameters on the basis of measurements for other sets of parameters. Second, scaling works only in limiting cases. For example, it works if the electrostatic correlations are not too strong. If multivalent ions are present, for example, scaling shows deviation from its classic mean-field behavior. In the case of strong ionic correlations, peculiar phenomena such as charge inversion and overcharging may occur leading to more complex devices.