

dc_322_11

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

**Ionok és dielektrikumok ionhomogén rendszereinek
Monte Carlo szimulációs vizsgálata**

BODA DEZSŐ



Pannon Egyetem
Kémia Intézet, Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék

Veszprém

2012

dc_322_11

dc_322_11

Szüleimnek.

dc_322_11

Tartalomjegyzék

Előszó	1
1. Modellek	3
1.1. Ponttöltések és felületi töltések	3
1.2. Az oldószer modellje, polarizációs töltések	4
1.3. Az ionok modellje	6
1.4. Merev falak és dielektromos határfelületek	7
1.4.1. A kettősréteg geometria	8
1.4.2. Az ioncsatorna geometria	11
1.5. Numerikus módszer az indukált töltés számítására (ICC)	12
2. Az energia számítása	15
2.1. Véges rendszer	15
2.2. Tömbfázisú rendszer	16
2.3. Síkgeometria	17
2.4. Dielektromos határfelületen áthaladó ion energiája	21
3. Szimulációs technikák	27
3.1. Statisztikus mechanikai alapok	27
3.2. Nagykanonikus Monte Carlo szimulációk	31
3.3. Ioncsatornák szimulációjához használt speciális mintavételezési technikák	34
3.4. Adott koncentrációkhoz tartozó kémiai potenciálok meghatározása	36
3.5. A többlet kémiai potenciál és komponenseinek számítása	41
4. A tömbfázisú elektrolit kémiai potenciálja	49
4.1. Nem-monoton koncentrációfüggés	50
4.2. Az II+IW-elmélet	51
4.3. Irodalmi összefoglaló	55
4.4. A koncentrációfüggésre vonatkozó eredmények	56
4.5. Az ionsugártól való függésre vonatkozó eredmények	60
4.6. Részletes paramétervizsgálat a NaCl példáján	62
4.7. Összefoglalás	65
5. Az elektromos kettősréteg	67
5.1. Az elektromos kettősréteg modelljei	67
5.2. A Gouy-Chapman-Stern-elmélet	69
5.3. A kettősréteg implicit oldószeren alapuló elméletei	72

5.4. A Poisson-egyenlet megoldása	74
5.5. A kettősréteg implicit-oldószeres modelljének homogén dielektrikumban, szobahőmérsékleten mutatott tulajdonságai	80
5.5.1. A szimulációk, a GCS- és a DFT-elméletek összehasonlítása	80
5.5.2. Különböző töltésű és méretű ionok hatása a PZC potenciálra	87
5.5.3. Különböző töltésű és méretű ionok szelektív adszorpciója erősen töltött elektródon	89
5.6. A kettősréteg kapacitásának anomális hőmérsékletfüggése	91
5.7. A belső réteg kis dielektromos állandójú modellje	99
5.8. Az ion-dipólus modell kettősrétege	104
5.9. Összefoglalás	107
6. Ioncsatornák szelektivitása	109
6.1. Kísérleti háttér	109
6.2. Egyensúlyi és dinamikai szelektivitás	115
6.2.1. Egyensúlyi szelektivitás	115
6.2.2. Dinamikai szelektivitás	116
6.3. Ioncsatorna-modellek	119
6.4. A CSC-modell	122
6.5. Az Almers-McCleskey-kísérlet reprodukálása	126
6.6. A fehérje dielektromos állandójának hatása a Ca-csatorna szelektivitására	133
6.7. A Ca-csatorna geometriai jellemzőinek hatása a szelektivitásra	140
6.8. A Ca-csatornára vonatkozó kísérleti adatok reprodukálása	147
6.9. A Na-csatornára vonatkozó eredmények	154
6.10. Összefoglalás	159
A. Függelékek	163
A.1. A buborékion-modell	163
A.2. Az ICC egyenlet levezetése variációs elvből	166
A.3. A Gauss-tétel általánosítása többszörös dielektrikumok esetére	169
A.4. A töltött és polarizált síkok módszere	174
A.5. Sorfejtéses-módszer adott koncentrációkhoz tartozó kémiai potenciálok meghatározására	176
A.6. A Widom-féle tesztreszecske-módszer levezetése nagykanonikus sokaságon	177
A.7. A Debye-Hückel-elmélet	179
A.8. Az elektromos kettősréteg MSA-elmélete	180
A.9. Az elektromos kettősréteg sűrűségfüggvény-elméletei	182
A.10. Az elektromos kettősréteg térelméleti leírása	186
A.11. A Fawcett-sejtés	188
Köszönetnyilvánítás	191
Saját publikációk	191
Irodalomjegyzék	197

Előszó

Ez a dolgozat azoknak a kutatásaimnak az eredményeit gyűjti csokorba, amelyeket első poszt-doktori évem (Hong Kong) óta az elektrolitikus rendszerek (kettősrétegek, ioncsatornák, membránok, nanopórusok) témakörében összegyűltek. A tudományos szakterület, amelyen 1993 óta dolgozom, a statisztikus termodinamika, amely sokrészecskés anyagi rendszerek mikroszkopikus szintű viselkedésének megértését tűzi ki célul. Az anyagi rendszereknek általában csak a makroszkopikus jellemzőit tudjuk mérni. A termodinamika gyakorlatilag ezek között az állapotjelzők között állapít meg összefüggéseket¹. Ez a fenomenológiai leírasmód az esetek többségében, különösen a mérnöki gyakorlatban kielégítőnek bizonyul. Mára azonban az új anyagok, anyagi rendszerek és folyamatok tervezéséhez szervesen hozzátartozik a mikroszkopikus szinten játszódó folyamatok, mechanizmusok megértése. Az alap kutatás szintjén eleve fontos a megértés, de lassan a technológia szintjére is kezd behatolni ez a fajta szemléletmód.

Ennek a szemléletmódnak a statisztikus mechanika az alapja. Ennek alkalmazása során a vizsgált rendszerről modellt készítünk, valamilyen módszerrel mintát veszünk a rendszer sok-sok lehetséges állapotáról, majd ezekre az állapotokra átlagolunk. Pályám kezdetén kezdték virágkorukat élni a különböző számítógépes szimulációs eljárások (Monte Carlo, molekuláris dinamika), így szinte magától adódott (amellett persze, hogy Szalai István terelgetett a megfelelő irányba), hogy az általam használt fő statisztikus mechanikai eljárás egy szimulációs technika, a Monte Carlo módszer lett (bár azért időnként elkalandozok az elméletek területére is). Mára odáig fajult a dolog, hogy kereskedelmi forgalomban árulnak szimulációs programcsomagokat (nem is olcsón), az internetről pedig számtalan ilyen kód tölthető le egy kattintással. A szimuláció napjainkra tehát egy olyan munkaeszközzé vált, amit a felhasználók sokszor mint egy fekete dobozt alkalmaznak anélkül, hogy tudnák „mi van a belsejében” (csakúgy, mint egy mérőműszer esetében). Jómagam ezzel a gyakorlattal igyekszem szembe menni: minden szimulációs programot, amikkel a jelen dolgozatban bemutatott eredményeket kaptuk, a saját kezemmel írtam, persze a munkatársaim közreműködésével.

A szimulációk tehát segítenek megérteni, hogy hogyan működnek a vizsgált rendszerek molekuláris szinten, milyen mikroszkopikus folyamatok eredményeképpen áll elő az a makroszkopikus esemény, amit észlelünk. A vizsgált rendszereket illetően pályám kezdetén molekuláris fluidumokkal foglalkoztam, ezek termodinamikai, fázisegyensúlyi, dielektromos tulajdonságait számítottam. A töltéssel rendelkező részecskék (ionok) a PhD megszerzése (1996) után kerültek a képbe K.-Y. Chan és Doug Henderson hatására. Ezen rendszerek vizsgálatához rendszeren el kellett sajátítani az elektrosztatika tudományát. Erről, mikor tanulja az ember az egyetemen, azt hiszi, hogy valami egyszerű dolog: amikor elkezdi művelni és ki kell számolnia pl. egy indukált töltéseloszlást, jön rá, hogy az elektrosztatika bizony roppant komplikált tudomány.

Az elektrosztatika törvényszerűségein keresztül kölcsönható részecskék molekuláris szimu-

¹„A termodinamika nem más, mint többváltozós függvénytan.” – Mészáros Lajos

lációja pedig megint csak egy speciális látásmódot követelő technika. Tudatában kell lenni az elektrosztatikus erők hosszú távú jellegének, a polarizáció nem-additív jellegének és az ezekkel együtt járó számos bonyodalomnak. Az évek folyamán meglehetősen jártasságra tettem szert az ionos rendszerek Monte Carlo szimulációjának területén; ezen jártasság tudományos eredményekben megnyilvánuló produktumát tartja kezében az olvasó.

A dolgozat felépítése a cikkek egyenkénti feldolgozása helyett úgy történik, hogy az 1. fejezetben megadom azokat a modellpotenciálokat, amik a modell-rendszer egyértelmű definiálásához szükségesek. Ezek általában töltések: forrástöltések vagy indukált töltések. Ez utóbbiak számításához szükséges numerikus módszereket is itt adom meg. A 2. fejezetben megmutatom, hogy ezen töltések ismeretében hogyan számolhatjuk a rendszer energiáját: a Monte Carlo szimulációkhoz erre van szükség. Ez a két fejezet tulajdonképpen az elektrosztatika birodalmába tartozik. A statisztikus mechanikai módszereket, azaz főként a Monte Carlo szimulációkat a 3. fejezetben vázolom. A 4-6. fejezetek tartalmazzák a tömbfázisú elektrolitra, az elektromos kettősrétegekre és az ioncsatornákra vonatkozó eredményeinket. A hivatkozásokat kétféle módon kezelem: a saját publikációkat a szerzők kezdőbetűit és évszámot tartalmazó jelöléssel citálom, míg az egyéb referenciákat számozom és a dolgozat végén ABC-sorrendben adom meg.

Arra törekedtem, hogy a törzsszöveg – lehetőség szerint – folyamatosan olvasható, sőt olvasmányos legyen. Ezért számos, elsősorban technikai jellegű anyagot a dolgozat végén lévő Függelékbe helyeztem. Ez persze nem jelenti azt, hogy ezek ne volnának fontosak, sőt, olyan is akad közöttük, ami a tézispontokba is bekerült. Az olvasmányosság érdekében több helyen szubjektív megnyilvánulásokra ragadtattam magam, sőt sztorizálásba is belebocsátkoztam: remélem az eredmények tudományos értékéből ez nem von le semmit, ellenben esetleg emészthetőbbé teszi a dolgozatot. A figyelmes olvasó észreveheti, hogy a dolgozat derekát az utóbbi években kapott (esetleg akár még publikálatlan állapotban is lévő) eredmények képezik. Az ember pályájának későbbi szakaszában a „végrehajtó” szerepéből természetszerűleg csúszik át az „ötletgazda” szerepébe: az ebben a szakaszban kapott eredmények tehát nyilván közelebb állnak az ember szívéhez abban a pillanatban, amikor a dolgozatot írja. Régebbi cikkek említés szinten való „elintézése” a friss cikkek részletes taglalásához képest tehát ennek köszönhető; a friss eredmények ezenkívül a jövő kutatási irányai felé is utat törnek.

Az angol kifejezések magyarítása fogós probléma, mint minden olyan magyar nyelvű szakaszvevő esetén, amiben a publikálás 99 %-a angol nyelven zajlik. Én a magam részéről a következő eljárást alkalmaztam. Amennyiben a kifejezésnek nincs kanonizált magyar nyelvű változata, vagy képtelen voltam jól hangzó magyar fordítást kreálni, megadtam az angol kifejezést dőlt betűkkel idézőjelek között. Ezeket sokszor akkor is megadtam, ha létezik jó magyar fordítás. Ezt a magam részéről tisztességesebb eljárásnak tartom, mint az erőltetett magyarítást. Fizikus vagyok, nem nyelvújító. A rövidítések esetében viszont konzekvensen az angol kifejezések rövidítését használtam (MSA, GCMC, DFT, stb.); ezek a dolgozat témakörét ismerő olvasónak rögtön beugranak. Az Amerikai Egyesült Államok jelölésére is ritkán találkozunk az AEÁ betűszóval, mindenki az USA-t ismeri.

Az ábrákat megpróbáltam magyarítani, néhány esetben bennmaradhatott angol szöveg, ezekért elnézést kérek. Nem változtattam meg viszont az ábrákon az tizedespontokat tizedesvesszőre, mert az meghaladta az erőmet. Emiatt a szövegben is tizedespontokat használok. A dolgozatban egyes szám első személyt használok, amikor magával a dolgozattal kapcsolatos cselekvésekről van szó („megmutatom”, „ábrázolom”, stb.), elvégre a dolgozatot én írtam. Amikor azonban az eredmények számításáról, előállításáról van szó, mindig többes szám első személyt használok, mivel ez eredmények mindig közös munka következtében keletkeztek.

1. fejezet

Modellek

Ebben a fejezetben bevezetem a dolgozatban előforduló elektrolitikus rendszereket felépítő mindazon összetevőket, amelyek a rendszert leíró Hamilton-függvény teljes definiálásához szükségesek. Ide tartoznak a rendszert felépítő részecskék közötti kölcsönhatások valamint a rájuk ható különféle kényszerek (falak, külső erők, stb.). A dolgozatban alapvetően kétféle potenciállal dolgozunk: (1) a részecskék egymással való illetve a részecskék merev falakkal való átlapolódását tiltó potenciálok és (2) a rendszerben lévő töltések között fennálló elektrosztatikus kölcsönhatások.

Kétféle töltéssel találkozunk: ponttöltésekkel és felületi töltésekkel. Az oldószert az esetek túlnyomó többségében implicit módon, az általa adott dielektromos válasz alapján modellezzük. Elektromos tér jelenlétében a dielektrikum polarizálódik. Ezt a teret a rendszerben jelen lévő forrástöltések (pl. ionok, elektródok) keltik. Ezeket a töltéseket szabad töltéseknek is nevezik. Az általuk létrehozott polarizáció visszahat a forrástöltésekre. A polarizáció hatása leírható ún. polarizációs (vagy indukált) töltésekkel. A következőkben definiálom a forrástöltéseket, az általuk indukált polarizációs töltéseket és az ezek által létrehozott elektromos teret és potenciált. Az elektrosztatikai alapok megértésében Jackson alpművéen [135] kívül nagy segítségemre volt Griffith [113] pedagógiailag kiemelkedő könyve.

1.1. Ponttöltések és felületi töltések

A dolgozatban kizárólag kétféle töltés fordul elő. A gömbszerű ionok középpontjában és másutt diszkrét ponttöltések helyezkednek el. Ha az $\mathbf{r}_i$ pontban q_i töltés koncentrálódik, akkor ez a töltés a $q_i\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ Dirac-deltával adható meg. Egy véges $\mathcal{V}$ térfogatban elhelyezkedő véges számú ponttöltés által az $\mathbf{r}$ pontban keltett elektromos tér illetve potenciál a Coulomb-törvény szerint az

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^3} \quad (1.1)$$

és

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \quad (1.2)$$

egyenletekkel adható meg.

A másik esetben a töltéeloszlás nem diszkrét, hanem a töltés folytonosan eloszlik valamely

tartományon. Ekkor az 1.2 egyenletben megadott szumma egy integrállal helyettesíthető:

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathcal{V}} \frac{dq'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.3)$$

ahol $dq' = \rho dV'$ vagy $dq' = \sigma da'$ attól függően, hogy a töltést egy dV' térfogaton vagy egy da' felületen oszlatjuk szét. A ρ ill. σ mennyiségeket térfogati ill. felületi töltéssűrűségeknek nevezzük. Egy felületi töltés által keltett elektromos tér potenciálja tehát a

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathcal{S}} \frac{\sigma(\mathbf{s}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}'|} da', \quad (1.4)$$

míg elektromos tere az

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathcal{S}} \frac{\sigma(\mathbf{s}')(\mathbf{r} - \mathbf{s}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}'|^3} da' \quad (1.5)$$

egyenletekkel adható meg. A potenciál nullszintjét szokásos a töltéseket tartalmazó $\mathcal{V}$ térfogattól végtelen távolságban megadni.

Kivételt képez az az eset, amikor a rendszerben olyan töltések találhatók, amelyek a végtelenig terjednek. A dolgozatban csak egy ilyen jellegű töltés jelenik meg: egy végtelen kiterjedésű síkon lévő felületi töltés. Az ilyen síkok által határolt rendszerben (az ún. kettősréteg geometriában) a potenciál nullszintjének megadása nem egyértelmű, erről az 5.4 szakaszban külön szó lesz. Egy állandó σ felületi töltést hordozó végtelen sík által keltett elektromos térerősség

$$\mathbf{E} = \frac{\sigma}{2\epsilon_0} \mathbf{n}, \quad (1.6)$$

ahol $\mathbf{n}$ a felületre merőleges egységvektor (normálvektor). A felülettől pozitív irányba eső térrészben a tér nagysága tehát $\sigma/2\epsilon_0$, a másik térrészben pedig $-\sigma/2\epsilon_0$. A potenciál

$$\phi(x) = -\frac{\sigma}{2\epsilon_0} |x|, \quad (1.7)$$

ahol $|x|$ a síktól való távolság. Ez egy tankönyvi példa: a valóságban rendszerint egy zárt $\mathcal{S}$ felület által határolt véges $\mathcal{V}$ térfogatban lévő $\rho(\mathbf{r})$ töltéeloszlás potenciálját keressük a

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\epsilon_0} \rho(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

Poisson-egyenlet megoldásával az $\mathcal{S}$ felületen előírt peremfeltételek mellett. Mivel szimulációink során a forrástöltésekből származó energia számolásánál tulajdonképpen a Coulomb-törvényt használjuk (1.2 és 1.7 egyenletek), a Poisson-egyenlet megoldása mikroszkopikus szinten, a szimuláció során nem szükséges.

Szükséges ellenben makroszkopikus szinten, amikor a szimuláció eredményeként kapott töltéeloszlásból potenciált kell számolnunk (ld. 5.4 szakasz). Ezen kívül a Poisson-egyenlet megoldásából nyerjük a dielektrikumok polarizációja során megjelenő polarizációs töltéseket (ld. 1.5 szakasz).

1.2. Az oldószer modellje, polarizációs töltések

Az elektrosztatika előző pontban felsorolt alapegyenletei vákuumra vonatkoztak. Az elektrolitok implicit-oldószer modelljében az oldószert (általában a vizet) alkotó poláros molekulák

szabadsági fokait kiátlagoljuk, és az oldószer hatását az általa adott dielektromos válasz alapján vesszük figyelembe [44]. A dielektrikum poláros (illetve apoláros, de polarizálható) molekulák halmaza. Egy kicsi dV térfogatban a teljes dipólusmomentum $d\mathbf{M} = \sum_{i \in dV} \boldsymbol{\mu}_i$, ahol $\boldsymbol{\mu}_i$ az i . molekula dipólusmomentuma. A polarizáció a térfogategységre eső dipólusmomentum mennyisége, pontosabban annak átlaga (idő vagy sokaságátlag):

$$\mathbf{P} = \left\langle \frac{d\mathbf{M}}{dV} \right\rangle. \quad (1.9)$$

Ez a polarizáció többféle mechanizmus szerint áll elő: az erősen poláros víz esetében a domináns mechanizmus az orientációs polarizáció. Az implicit vízmodell szempontjából a pontos mechanizmus irreleváns: a létrehozott hatás, a polarizáció az, ami számít. A $\mathbf{P}$ polarizáció tulajdonképpen egy ellentér, ami visszahat az $\mathbf{E}$ elektromos teret keltő forrástöltésekre. A polarizáció hatását, azaz a dielektromos választ ezen visszahatás nagyságában illetve mikéntjében mérjük.

Egy elektromos térhez mindig társul egy töltéeloszlás, ami azt a teret kelti az I. Maxwell egyenleten keresztül:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \rho. \quad (1.10)$$

Hasonlóképpen a polarizációhoz (ami szintén egy elektromos tér jellegű mennyiség) is társulnak töltések, a polarizációs töltések. Ezen töltések hatása megegyezik a $\mathbf{P}$ polarizációs tér hatásával. Ezek úgynevezett „kötött” töltések, azaz a dielektrikumban eleve jelen lévő töltések szétválásából, eltolódásából keletkeznek. Polarizációs töltések jönnek létre egyrészt a rendszer határfelületén:

$$\sigma_b = \mathbf{P} \cdot \mathbf{n}, \quad (1.11)$$

másrészt a dielektrikum belsejében, ahol a polarizációnak forrása van:

$$\rho_b = -\nabla \cdot \mathbf{P}. \quad (1.12)$$

A b index a kötött („*bound*”) töltésekre utal [113].

Hogyan számolhatók ezek a töltések? Ehhez szükségünk van egy visszacsatolásra a forrástöltésekből származó elektromos tér és a polarizáció között. Ha a dielektrikum lineáris (a dolgozatban csak ilyenekkel foglalkozunk), ez a reláció a következőképpen adható meg:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 [\epsilon(\mathbf{r}) - 1] \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (1.13)$$

ahol $\epsilon(\mathbf{r})$ a relatív permittivitás ill. dielektromos állandó. Mivel ez a mennyiség lehetőség szerint helyfüggő lehet (tehát nem állandó), a dielektromos együttható kifejezést is használni fogom a dolgozatban. Amennyiben a polarizáció párhuzamos az elektromos térrel, ez skalár-mennyiség, de általánosan lehet tenzor is.

Értelmezzük a polarizációs töltéseket lineáris dielektrikumok esetére. Ehhez a Poisson-egyenlet dielektrikumok jelenlétére érvényes alakjából kell kiindulnunk:

$$-\epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) + \rho_b(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}), \quad (1.14)$$

ahol $\rho(\mathbf{r})$ a forrástöltések sűrűsége. Az 1.13 és 1.14 egyenletekből $\mathbf{P}$ kiküszöbölésével a $\rho_b = -\nabla \cdot \mathbf{P}$ polarizációs tértöltés kifejezhető:

$$\rho_b = \frac{1 - \epsilon(\mathbf{r})}{\epsilon(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) - \epsilon_0 \frac{\nabla \epsilon(\mathbf{r})}{\epsilon(\mathbf{r})} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (1.15)$$

Az *első tag* megjelenik mindenhol, ahol (1) dielektrikum van jelen ($\epsilon(\mathbf{r}) \neq 1$) és ahol (2) forrástöltés van jelen ($\rho(\mathbf{r}) \neq 0$). Ha tehát egy q ponttöltés helyezkedik el egy ϵ dielektromos együtthatójú közegben, azon egy $q(1 - \epsilon)/\epsilon$ nagyságú polarizációs töltés (szintén ponttöltés) indukálódik. Ez összevonható a forrástöltéssel; az eredmény egy

$$q_{\text{eff}} = \frac{q}{\epsilon} \quad (1.16)$$

nagyságú effektív (árnyékolt) töltés. Felületi illetve térfogati töltésekre ugyanez a megfontolás érvényes.

Vegyük észre, hogy ezt az effektív töltést írva az 1.1 és 1.2 egyenletekbe, a térerősség és a potenciál dielektrikumokban érvényes alakját kapjuk: a nevezőben megjelenik a dielektrikumnak a töltésre vonatkozó árnyékoló hatását kifejező dielektromos együttható. A fenti levezetés megmutatja ennek az osztó faktornak az eredetét.

A *második tag* ott indukálódik, ahol (1) a dielektromos együttható nem állandó, tehát dielektromos határfelületeken ($\nabla\epsilon(\mathbf{r}) \neq 0$) amennyiben (2) ott elektromos tér van jelen ($\mathbf{E}(\mathbf{r}) \neq 0$). Ennek a tagnak a számításához (hacsak a rendszer nem rendelkezik speciális geometriával) numerikus módszerre van szükség. Ezt az általunk kifejlesztett módszert az 1.5 szakaszban mutatom be.

1.3. Az ionok modellje

Egy q_i töltés energiája egy ϕ elektromos térben a következőképpen adható meg:

$$U = \frac{1}{2} q_i \phi. \quad (1.17)$$

Az $1/2$ szorzófaktor abból adódik, hogy ez az a munka, ami q töltés létrehozásához (az ion „feltöltéséhez”) szükséges. Ha ϕ egy másik, ϵ dielektrikumban lévő q_j töltés által keltett tér potenciálja, akkor ez az energia

$$U = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (1.18)$$

ahol r_{ij} a két töltés távolsága. Egy ugyanilyen tag adódik a q_j töltésnek a q_i töltés terében felvett energiájából. Ha most ezeket a ponttöltéseket elhelyezzük R_i és R_j sugarú merevgömbökben, akkor az elektrolitok ún. „primitív” modelljéhez (PM) jutunk¹. A megfelelő párpotenciál:

$$u^{\text{CHS}}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & \text{ha } r_{ij} \leq d_{ij} \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} & \text{ha } r_{ij} > d_{ij} \end{cases} \quad (1.19)$$

ahol d_{ij} az a legrövidebb távolság, amennyire két ion megközelítheti egymást. Azonos ionokra $d_{ii} = 2R_i$, míg különböző ionokra általában $d_{ij} = R_i + R_j$, de ennek nem feltétlenül kell így lennie. A tanulmányok többségében (és a dolgozat túlnyomó részében) az additivitás mindenestre teljesül (kivételt képez a 4.6 szakasz). Ez az ionok töltött merevgömb („*charged hard sphere*”, CHS) modellje és a szimulációink során ezt használjuk.

Ebben a modellben az ion fala elektromosan inaktív: egyetlen szerepe az, hogy megakadályozza az ionokat az átlapolódásban. Ha egy ilyen ion megközelít egy dielektromos határfelületet, akkor valójában a ponttöltés közelíti meg. Ha egy ponttöltés a dielektromos határfelületen saját maga által indukált töltéssel (1.15 egyenlet jobb oldalának második tagja) érintkezik

¹A 4 fejezetben fog kiderülni, miért tettem a „primitív” szót macskakörmök közé.

(végtelenül közel kerül hozzá), az energia divergál. Hogy ezt a problémát egy szimuláción belül kezelni tudjuk (az ion a valóságban nyilvánvalóan át tud menni az egyik dielektrikumból a másikba), szükség van az ionok egy kifinomultabb modelljére.

Ebben a modellben, amit részletesen az A.1 Függelékben ismertetek, az ion belsejében egy, a környező oldószerétől különböző ϵ_{ion} dielektromos együttthatót definiálunk. Ha $\epsilon_{\text{ion}} = \epsilon$, akkor az ion elektrosztatikai szempontból ponttöltésként viselkedik és a fent leírt töltött merevgömb modellhez jutunk. Ez egy nem-polarizálható modell és szimulációkban jól használható. Ha $\epsilon_{\text{ion}} = 1$, akkor az ún. buborékion-modellhez jutunk, ami egy polarizálható ionmodell. Ekkor az ion felületén indukált töltések számítása egy szimulációban gyakorlatilag megoldhatatlan feladat, mivel minden szimulációs lépésben az összes ion felületére el kellene végezni a számítást. Ez a modell azonban egy fontos „segédfogalomnak” bizonyult [BHEG11] a dielektromos határfelületen áthaladó ion energiájának interpolációjára szolgáló módszer megalkotásához (2.4 szakasz).

1.4. Merev falak és dielektromos határfelületek

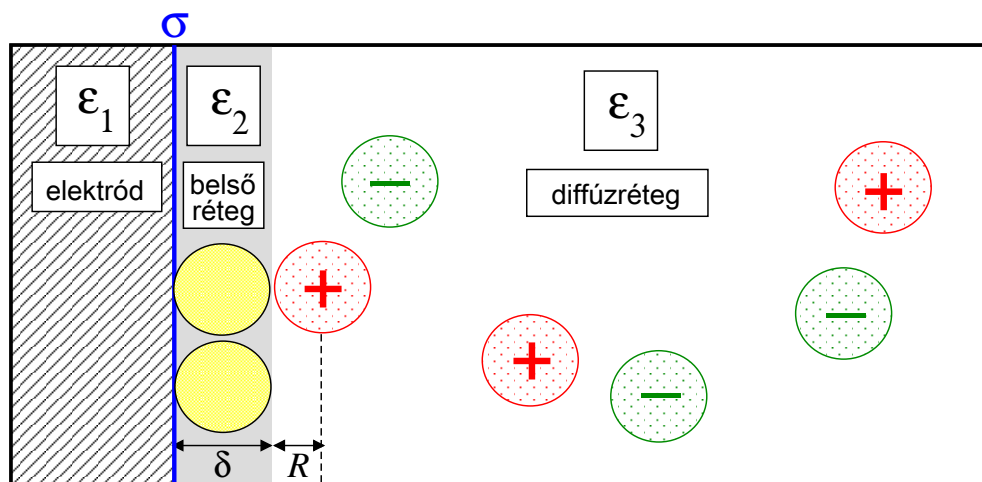
Az ionokon és az oldószeren kívül az inhomogén elektrolitrendszerek esetében jelen van valami kényszer, ami az inhomogenitást létrehozza. Ez a kettősrétegek esetében az elektród, az ioncsatornák esetében a fehérje és a membrán. Ezeket az összetevőket nem az őket felépítő atomok formájában, hanem a vízhez hasonló módon, az ionokra ható fő tulajdonságaik figyelembe vételével modellezzük.

1. Feltételezzük, hogy ezek az objektumok az ionok számára áthatolhatatlanok, ezért merev falakkal modellezzük őket. Az ennek megfelelő potenciál hasonló a merevgömb potenciálhoz: végtelenné válik, ha az ion átlapolódik a fallal, egyébként zérus.
2. Feltételezzük, hogy ezek az objektumok hosszú távon csak elektrosztatikus erővel hatnak kölcsön az ionokkal. Ezért ezeken az objektumokon különféle töltéseket helyezhetünk el. Az elektród felületén pl. egy σ felületi töltéssűrűséget, a fehérjében pedig struktúrális ponttöltéseket helyezhetünk el megfelelő pozíciókban.
3. Mivel ezen objektumok anyagi minősége más, mint az oldószeré, ezt elektrosztatikai szempontból figyelembe vehetjük úgy, hogy ezeknek az objektumoknak a belsejében a dielektromos együttthatót az oldatétól különbözőnek definiáljuk. Ekkor az objektum felülete egyben dielektromos határfelület is lesz.²

A dielektromos határfelületen polarizációs (indukált) töltések ébrednek (az 1.15 egyenlet jobb oldalán a második tag). Ezeknek a polarizációs töltéseknek a számítása időigényes és távolról sem triviális feladat. Kifejlesztettünk egy hatékony numerikus módszert (*Induced Charge Computation*, ICC, ld. 1.5 szakasz), amivel ezek a töltések tetszőleges geometriára számíthatók [BGN⁺04]. Az inhomogén dielektrikumokra vonatkozó szimulációink esetében a számítási idő nagy részét az indukált töltések meghatározása viszi el.

Habár az indukált töltések pillanatnyi eloszlása a felületen a szimuláció során változik, a teljes indukált töltésre (az indukált töltéssűrűségnek a teljes felületre vett integráljára) a Gauss-tételből következő jól meghatározott szabályok vonatkoznak („*sum rules*”). A numerikus módszerünknek ezeket a szabályokat minél pontosabban ki kell elégítenie. Ezek a

²Megjegyzem, hogy habár nem kötelező, hogy az objektumot definiáló merev fal egybeessen a dielektromos határfelülettel, a dolgozatban általában így járok el.



1.1. ábra. A kettősréteg egy modellje: a három, különböző diektromos együtthatójú tartomány az elektródot, a belső réteget és a diffúzártéget modellezi (forrás: [NHB11]).

szabályok ugyanakkor lehetőséget adnak a numerikus módszer helyes beprogramozásának ellenőrzésére. Vizsgálataink során mindig hangsúlyt fektettünk ezekre az ellenőrzésekre.

A dolgozatban alapvetően kétféle geometriával találkozunk.

1.4.1. A kettősréteg geometria

A kettősréteg geometria síkszimmetriával rendelkezik. Elektromos kettősréteg keletkezik minden olyan rendszerben, ahol egy töltött felület mellett elmozdulásra képes töltéshordozók vannak jelen. Habár a töltött felület lehet egy membrán vagy egy makro- illetve kolloidrészecske felülete is, erre a töltött felületre az egyszerűség kedvéért az elektród elnevezést alkalmazom. Az elektródot egy töltött merev fallal modellezzük, ami adott esetben diektromos határfelület is lehet. A makroszkopikus fizikai mennyiségek, mint pl. a sűrűségprofilok, csak az elektródtól való távolságtól függenek. A tér másik két dimenziójában a rendszer homogén, amit a szimulációban periodikus határfeltétel alkalmazásával veszünk figyelembe (ld. 2.3 szakasz). Az elektród és a felületi töltéssűrűség kiterjedése tehát végtelen, az általa keltett teret és potenciált az 1.6 és 1.7 egyenletek írják le.

Amennyiben az elektród felülete egy diektromos határfelület, azon polarizációs töltések indukálódnak. Amennyiben a rendszerben csak egy, végtelen kiterjedésű sík diektromos határfelület van jelen, az indukált töltést illetve az általa keltett potenciált analitikus módon számíthatjuk a tükörtöltés („*image charge*”) módszer segítségével.³ A tükörtöltés-módszer lényege, hogy a megoldás tartományán kívül megfelelő pozíciókban, megfelelő nagyságú töltéseket helyezünk el úgy, hogy ezek a töltések a megoldás tartományában ugyanazt az elektromos potenciált keltsék, mint az indukált töltések.

³ Megjegyzem, hogy az irodalomban előszeretettel használják a polarizációs töltések hatásának megjelölésére az „*image effects*” elnevezést. Én a magam részéről rendkívüli ellenszenvvel viseltetem ezen elnevezés iránt, mivel azt a benyomást kelti, hogy a tükörtöltések valódi töltések. Sajnos, kollégákkal való beszélgetésekből kitűnik, hogy ezt a benyomást sikeresen kelti. A tükörtöltések valójában csupán matematikai konstrukciók és csak speciális szimmetriával rendelkező geometriában használhatók. Az igazi töltések az indukált töltések és a felületen helyezkednek el.

Tekintsünk egy végtelen sík határfelületet, ami két ϵ_1 és ϵ_2 dielektromos együttthatójú tartományt választ el egymástól. Tegyük fel, hogy a határfelülettől d távolságra, a $(0, 0, d)$ hengerkoordinátákkal jellemzett pontban, az ϵ_2 tartományban egy q ponttöltés helyezkedik el.

- Ha a potenciált a forrástöltéssel megegyező oldalon lévő, (r, ϕ, x) hengerkoordinátákkal⁴ jellemzett pontban keressük ($x > 0$), akkor a $(0, 0, -d)$ pontban elhelyezett

$$q' = - \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) q = \alpha q \quad (1.20)$$

nagyságú tükörtöltés ugyanazt a potenciált kelti, mint a felületen indukálódott polarizációs töltés:

$$\psi^{\text{IM}}(r, \phi, x) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_2} \frac{q'}{\sqrt{r^2 + (d+x)^2}}. \quad (1.21)$$

- Ha a potenciált a forrástöltéssel átellenes oldalon keressük $x < 0$, akkor ugyanezt a tükörtöltést most a $(0, 0, d)$ pontba, tehát a forrástöltésre kell helyezni. A potenciál ekkor:

$$\psi^{\text{IM}}(r, \phi, x) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_2} \frac{q'}{\sqrt{r^2 + (d-x)^2}}. \quad (1.22)$$

A polarizációs töltéssűrűség mindkét esetben

$$\sigma_{\text{pol}}(r) = - \frac{1}{2\pi} \frac{\alpha}{\epsilon_2} \frac{d}{(r^2 + d^2)^{3/2}}. \quad (1.23)$$

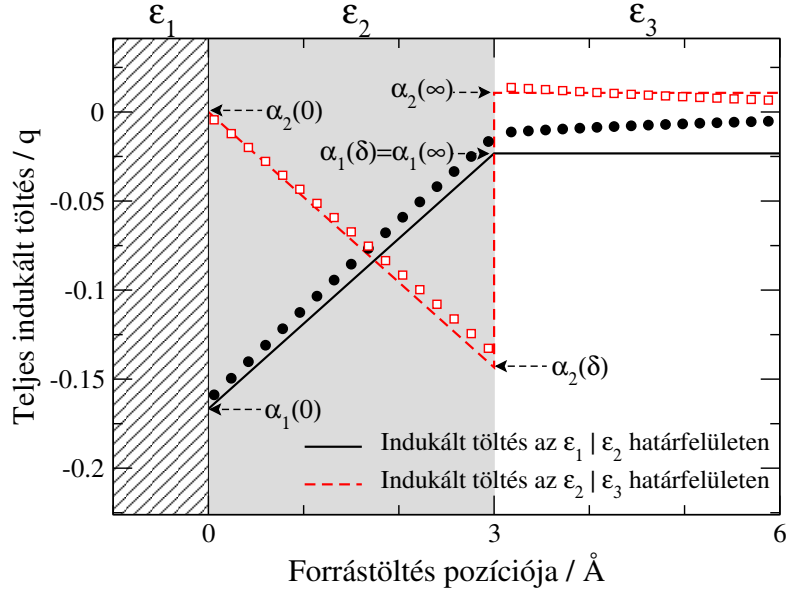
Ez a módszer pontosan, numerikus hiba nélkül szolgáltatja a potenciált. A dielektromos határfelületen a teljes indukált töltés nagysága a tükörtöltés nagyságával egyezik meg.

Ha a rendszerben több, mint egy dielektromos határfelület van, akkor az indukált töltést a következő szakaszban részletezett ICC-módszerrel kell számolnunk. Az ICC-módszer egy numerikus módszer, ami az egyébként végtelen határfelületnek csak egy véges darabját veszi figyelembe, jelen esetben egy $L \times L$ nagyságú négyzetet (a szimulációs cella keresztmetszetét). Az indukált töltés az 1.23 egyenlet szerint a végtelenig terjed, bár a forrástöltés talppontjától való távolság (r az 1.21-1.23 egyenletekben) függvényében gyorsan lecseng. Az indukált töltésnek az $L \times L$ nagyságú négyzeten kívül eső részét tehát figyelembe kell venni. Ehhez tudnunk kell, hogy összesen mennyi indukált töltés van a határfelületeken. A dolgozatban csak egy olyan geometria fordul elő, amikor egynél több sík határfelület van [NHB11]. Ebben a geometriában két párhuzamos sík található amelyek három különböző dielektromos együttthatójú tartományra osztják a teret: ϵ_1 , ϵ_2 , és ϵ_3 . A két (1-gyel ill. 2-vel indexelt) sík távolsága δ (ld. 1.1 ábra).

Jelöljük egy x pozícióban lévő egységtöltés által az i . felületen (az origó az 1. felületnél van) indukált össztöltést $\alpha_i(x)$ -szel. Ekkor egy q forrástöltés által indukált töltés az i . felületen $\mathfrak{h}_i^{\text{sm}}(x) = \alpha_i(x)q$ (ezzel a fajta betűtípussal jelölöm ezentúl a teljes indukált töltést, tehát a h -val jelölt indukált felületi töltéssűrűség integrálját).

Csak az $x > 0$ esetre mutatom az eredményeket, mivel a megoldás az $x < 0$ tartományban analóg az $x > \delta$ tartományban kapott megoldással. Amennyiben a forrástöltés az $x > \delta$ tartományban van, az általa indukált össztöltés a két felületen nem függ a forrástöltés helyzetétől

⁴A szokásostól eltérően a forgástengely mentén a változót nem z -vel, hanem x -szel jelölöm abból a célból, hogy minimalizáljam a töltésszámmal (z_α) való keveredés valószínűségét. Ugyanez érvényes a többi síkszimmetrikus illetve forgásszimmetrikus esetben is.



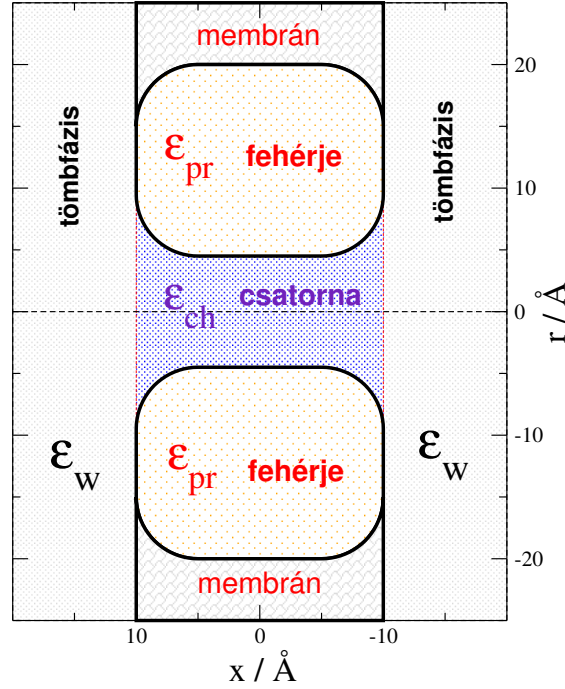
1.2. ábra. Két párhuzamos végtelen sík dielektromos határfelületen indukálódott össztöltés a Gauss-tétel értelmében a forrástöltés x -koordinátájának függvényében ($\epsilon_1 \rightarrow \infty$, $\epsilon_2 = 6$ és $\epsilon_3 = 78.5$). Az $\alpha_i(0)$, $\alpha_i(\delta)$ és $\alpha_i(\infty)$ együtthatókra vonatkozó formulák az 1.24 ill. 1.25 egyenletekben találhatók. A szimbólumok egy ICC számolás eredményei. A Gauss-tételtől való eltérés a numerikus módszerben használt felületek véges voltából adódik. (forrás: [NHB11])

az ϵ_3 tartományban. A megfelelő együtthatókat $\alpha_1(\infty)$ -nel és $\alpha_2(\infty)$ -nel fogom jelölni (ld. 1.2 ábra). Amennyiben a forrástöltés az ϵ_2 tartományban van, az indukált töltések ($\alpha_i(x)$) lineárisan változnak két jól definiált határérték között. Ezek a határértékek azok az össztöltések, amiket egy egységnyi forrástöltés indukál a felületeken, (1) amikor az a forrástöltés az $\epsilon_1|\epsilon_2$ felülethez végtelenül közel, attól jobbra helyezkedik el ($\alpha_i(0)$ -val jelölöm), és (2) amikor a forrástöltés az $\epsilon_2|\epsilon_3$ felülethez végtelenül közel, attól balra helyezkedik el ($\alpha_i(\delta)$ -val jelölöm).

A Gauss-tétel ekkor a következő egyenletekkel adható meg:

$$\begin{aligned}
 \alpha_1(0) &= -\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_2(\epsilon_1 + \epsilon_2)} \\
 \alpha_1(\delta) &= \alpha_1(\infty) = -\frac{2(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)(\epsilon_3 + \epsilon_2)} \\
 \alpha_2(0) &= -\frac{2(\epsilon_3 - \epsilon_2)}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)(\epsilon_3 + \epsilon_2)} \\
 \alpha_2(\delta) &= -\frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{\epsilon_2(\epsilon_3 + \epsilon_2)} \\
 \alpha_2(\infty) &= \frac{\epsilon_3 - \epsilon_2}{\epsilon_3(\epsilon_3 + \epsilon_2)}.
 \end{aligned} \tag{1.24}$$

Az $\epsilon_1 \rightarrow \infty$ speciális esetben (a bal oldali tartomány egy fémlektrod), az első három egyenlet



1.3. ábra. Az ioncsatorna egy modellje: a három, különböző dielektromos együttthatójú tartomány a fehérje belsejét (ϵ_{pr}), a pórust (ϵ_{ch}) és a tömbfázist (ϵ_w) modellezi. A 3-dimenziós elrendezést úgy kapjuk, hogy az ábrát az x -tengely körül megforgatjuk. A fehérjét definiáló felület zárt. A membránnak is adhatunk különböző dielektromos együttthatót, de vizsgálataink szerint ez nem befolyásolta az eredményeket az ioncsatornában [BVE⁺06], így ott általában az ϵ_w értéket használtuk.

a következő alakra egyszerűsödik:

$$\begin{aligned}\alpha_1(0) &= -\frac{1}{\epsilon_2} \\ \alpha_1(\delta) &= \alpha_1(\infty) = -\frac{2}{\epsilon_3 + \epsilon_2} \\ \alpha_2(0) &= 0,\end{aligned}\tag{1.25}$$

míg a másik két egyenlet változatlan marad (nem függenek ϵ_1 -től).

1.4.2. Az ioncsatorna geometria

Az ioncsatornákra vonatkozó geometria alapvetően abban különbözik a kettősrétegekre vonatkozó geometriától, hogy a szimulációs cella véges (falakkal határolt), a fehérjét definiáló dielektromos határfelület (ami általában egyben egy merev fal is) pedig egy zárt felületet alkot (1.3 ábra). Ha csak egy zárt határfelület van a rendszerben ($\epsilon_{ch} = \epsilon_w$), akkor a Gauss-tétel egyszerűen felírható. A zárt felületen indukálódott töltés teljes mennyisége zérus, amennyiben a forrástöltés a felületen kívül van, és

$$\mathfrak{h}^{\text{tot}} = \frac{\epsilon_{\text{out}} - \epsilon_{\text{in}}}{\epsilon_{\text{out}} + \epsilon_{\text{in}}} q,\tag{1.26}$$

amennyiben belül van. A dielektromos együtthatót a zárt felületen belül ϵ_{in} -nel, azon kívül ϵ_{out} -tal jelölöm.

Amennyiben a dielektromos határfelületeink egy komplikáltabb geometriát képeznek, mint ami pl. az 1.3 ábrán látható, akkor a Gauss-tétel alakja bonyolultabb. A Gauss-tétel általánosítható erre az esetre az ICC egyenletek segítségével. Levezetésünket az A.3 függelék tartalmazza.

1.5. Numerikus módszer az indukált töltés számítására (ICC)

A 2004-ben megjelent publikációnkban [BGN⁺04] levezettük az ICC-módszert arra az általános esetre, amikor a dielektromos határfelületek nem feltétlenül éles határfelületek (az $\epsilon(\mathbf{r})$ dielektromos együttható folytonosan változik) és a forrástöltések sem feltétlenül ponttöltések (egy tetszőleges $\rho(\mathbf{r})$ töltéeloszlás írja le őket). Ezt a levezetést az Allen és *mtsai*. [10] által közölt variációs elv segítségével végeztük el és az A.2 függelékben mutatom be. Ezeket az általános alakú egyenleteket azonban nem használtuk szimulációinkban. Modelljeink mindig éles határfelületeket és ponttöltéseket tartalmaztak. Erre a speciális esetre az ICC egyenlet levezetése nagyon egyszerű.

Amennyiben a forrástöltések ponttöltések $\mathbf{r}_k$ pozíciókban:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_k q_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k), \quad (1.27)$$

akkor az 1.15 egyenlet jobb oldalának első tagja

$$h^{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \sum_k \frac{1 - \epsilon(\mathbf{r}_k)}{\epsilon(\mathbf{r}_k)} q_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \quad (1.28)$$

az ionok középpontjában lévő ponttöltéseken indukálódott töltéseket adja, amik szintén ponttöltések. A kettő összege az ionok effektív töltését adja

$$\rho_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) + h^{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \sum_k \frac{q_k}{\epsilon(\mathbf{r}_k)}, \quad (1.29)$$

ahol $\epsilon(\mathbf{r}_k)$ a dielektromos együttható a k . forrástöltés helyén. Amennyiben a $\mathcal{B}$ dielektromos határfelület éles, az 1.15 egyenlet jobb oldalának második tagja a határfelületen ($\mathbf{s} \in \mathcal{B}$) indukálódott töltést adja:

$$h(\mathbf{s}) = -\epsilon_0 \frac{\Delta\epsilon(\mathbf{s})}{\bar{\epsilon}(\mathbf{s})} \mathbf{n}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{s}), \quad (1.30)$$

ahol $\Delta\epsilon(\mathbf{s})$ az $\mathbf{n}(\mathbf{s})$ normális irányában a határfelület két oldalán vett dielektromos együtthatók különbsége, míg $\bar{\epsilon}(\mathbf{s})$ ezek számtani közepe. Az elektromos tér részben az effektív forrástöltésekből (ld. 1.29 egyenlet), részben az indukált töltésekből származik (ld. az 1.1 és 1.5 egyenleteket):

$$\mathbf{E}(\mathbf{s}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathcal{B}} \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}'}{|\mathbf{s} - \mathbf{s}'|^3} h(\mathbf{s}') d\mathbf{s}' + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \frac{q_k}{\epsilon(\mathbf{r}_k)} \frac{\mathbf{s} - \mathbf{r}_k}{|\mathbf{s} - \mathbf{r}_k|^3}. \quad (1.31)$$

Az 1.31 egyenletet az 1.30 egyenletbe helyettesítve egy integrálegyenlethez jutunk, amiben az indukált töltés az ismeretlen függvény:

$$h(\mathbf{s}) + \frac{\Delta\epsilon(\mathbf{s})}{4\pi\bar{\epsilon}(\mathbf{s})} \mathbf{n}(\mathbf{s}) \cdot \int_{\mathcal{B}} \frac{\mathbf{s} - \mathbf{s}'}{|\mathbf{s} - \mathbf{s}'|^3} h(\mathbf{s}') d\mathbf{s}' = -\frac{\Delta\epsilon(\mathbf{s})}{4\pi\bar{\epsilon}(\mathbf{s})} \mathbf{n}(\mathbf{s}) \cdot \sum_k \frac{q_k}{\epsilon(\mathbf{r}_k)} \frac{\mathbf{s} - \mathbf{r}_k}{|\mathbf{s} - \mathbf{r}_k|^3}. \quad (1.32)$$

Látható, hogy a Poisson-egyenlet megoldását így az elektromos térre vagy potenciálra felírt differenciálegyenletek megoldása helyett az indukált töltésre felírt integrálegyenletből kapjuk. Ennek az az előnye, hogy nem szükséges megoldani a Poisson-egyenletet a szimulációs cellában megszerkesztett 3-dimenziós háló minden pontjában. Erre nincs is szükségünk, ugyanis csak az ionok helyén kell a potenciált kiszámítani. Ha az indukált töltés rendelkezésre áll, a szükséges pontokban a potenciál a Coulomb-törvényből számítható (ld. az 1.2 és 1.4 egyenleteket).

Az integrálegyenlet megoldása numerikusan történik. Felosztjuk a $\mathcal{B}$ felületet kis $\mathcal{B}_\alpha$ felületelemekre. Feltesszük, hogy az indukált töltéssűrűség egy ilyen felületelemen állandó és megegyezik a felületelem középpontjában felvett értékkel: $h_\alpha = h(\mathbf{s}_\alpha)$. Az 1.32 egyenletet felírjuk minden α felületelemre:

$$\sum_{\beta} h_{\beta} \left[\delta_{\alpha\beta} + \frac{\Delta\epsilon_{\alpha}}{4\pi\bar{\epsilon}_{\alpha}} I_{\alpha\beta} \right] = -\frac{\Delta\epsilon_{\alpha}}{4\pi\bar{\epsilon}_{\alpha}} \sum_k \frac{q_k}{\epsilon(\mathbf{r}_k)} \frac{(\mathbf{s}_{\alpha} - \mathbf{r}_k)}{|\mathbf{s}_{\alpha} - \mathbf{r}_k|^3} \cdot \mathbf{n}_{\alpha} \quad (1.33)$$

ahol

$$I_{\alpha\beta} = \int_{\mathcal{B}_{\beta}} \frac{(\mathbf{s}_{\alpha} - \mathbf{s}') \cdot \mathbf{n}_{\alpha}}{|\mathbf{s}_{\alpha} - \mathbf{s}'|^3} d\mathbf{s}', \quad (1.34)$$

az α -val indexelt mennyiségek pedig az $\mathbf{s}_{\alpha}$ pontban felvett értékeket jelölnék: $\Delta\epsilon_{\alpha} = \Delta\epsilon(\mathbf{s}_{\alpha})$, $\bar{\epsilon}_{\alpha} = \bar{\epsilon}(\mathbf{s}_{\alpha})$ és $\mathbf{n}_{\alpha} = \mathbf{n}(\mathbf{s}_{\alpha})$ ($\delta_{\alpha\beta}$ a Kronecker-delta). Ezek az egyenletek felírhatók egy mátrix-egyenlet formájában:

$$\mathbb{A}\mathbf{h} = \mathbf{c}, \quad (1.35)$$

ahol az $\mathbb{A}$ mátrix elemeit az 1.33 egyenletben a szögletes zárójelben lévő mennyiség adja, $\mathbf{h}$ az indukált töltéssűrűségeket tartalmazza, míg a $\mathbf{c}$ vektor az 1.33 egyenlet jobb oldalán lévő mennyiséget jelöli. Ez tulajdonképpen az ionokból származó elektromos tér normális komponensével arányos a felületelemek középpontjaiban. Egy szimulációs lépésben ezt a mennyiséget számoljuk újra, az indukált töltés pedig a $\mathbf{h} = \mathbb{A}^{-1}\mathbf{c}$ szorzásból számítható, természetesen csak a $\mathbb{A}$ mátrix invertálása után.

A módszer azért alkalmazható a szimulációinkban, mert a szimuláció során az $\mathbb{A}$ mátrix nem változik: elég csak a szimuláció elején kiszámítani és invertálni a mátrixot. (Valójában LU dekompozíciót használunk, de ez technikai részletkérdés.) Amennyiben a korábban említett buborékion-modellt (A.1 függelék) használjuk, akkor az ion felülete is dielektromos határfelület, és így $\mathcal{B}$ a szimuláció során változik, ahogy az ionok mozognak. Ekkor a mátrixot minden szimulációs lépésben újra kéne építeni és invertálni. Ez meghaladja a számítástechnikai lehetőségeket.

A mátrix számítása ugyanis rendkívül időigényes lépés. Görbült határfelületre az 1.34 integrál számítása létfontosságú. Ez az integrál fejezi ki ugyanis a felület egy pontjának a felület egy másik pontja által előidézett polarizációját. Közelítésként elképzelhető, hogy az integrált nem számoljuk ki, hanem az

$$I_{\alpha\beta} = \frac{(\mathbf{s}_{\alpha} - \mathbf{s}_{\beta}) \cdot \mathbf{n}_{\alpha}}{|\mathbf{s}_{\alpha} - \mathbf{s}_{\beta}|^3} a_{\beta} \quad (1.36)$$

kifejezéssel helyettesítjük, ahol a_{β} a $\mathcal{B}_{\beta}$ panel felülete. Ez a közelítés csak a panelek középpontjai közötti kölcsönös polarizációt fejezi ki. Nyilvánvalóan annál jobb ez a közelítés, minél kisebb paneleket használunk.

Ezt a közelítést számos tanulmányban alkalmazták, ahol a módszert óriásmolekulák szolvatációs energiájának becslésére használták oly módon, hogy a molekula töltéseloszlását egy

adott dielektromos együttthatójú dielektrikumban lévő üregbe helyezték, majd számolták az üreg falán indukálódott töltéssel („*apparent surface charge*”, ASC) való kölcsönhatási energiát. Ezekben a tanulmányokban a módszer elnevezése „*boundary element method*” (BEM) volt [132,219,220]. Mivel a számolást nem kellett egy szimuláció minden lépésében elvégezni, megfelelő számú felületelem alkalmazásával el lehetett érni a kívánt pontosságot. Szimulációkban Green és Lu [219,220] szintén ezzel a közelítéssel használták a módszert.

Ezzel szemben mi megmutattuk, hogy amennyiben az 1.34 integrált numerikusan kiszámoljuk, jóval kevesebb felületelem esetén is elérhető a kívánt pontosság. Analitikus megoldásokkal összehasonlítva a következő rendszerekre végeztük el az elemzést:

- dielektromos gömb: a [BVE⁺06] publikáció 3. ábrája
- két dielektromos gömb: a [BGE⁺05] publikáció 6. ábrája
- az 1.1 ábrán látható, háromrétegű síkszimmetriával rendelkező geometria: a [BGE⁺05] publikáció 2. ábrája

Mivel a szimulációban az $\mathbb{A}^{-1}\mathbf{c}$ mátrix-vektor szorzás (vagy LU behelyettesítés) a sebesség-meghatározó lépés, minél kevesebb felületelem használata előnyös. Ioncsatornákra [BVE⁺06] és kettősrétegekre [BGN⁺04] vonatkozó szimulációk példáján megmutattuk, hogy meglepően kevés felületelem használata esetén is jó pontossággal megkaphatók a szimuláció eredményeként előálló sűrűségprofilok.

A kettősréteg-geometria esetében a felületelemek véges négyzetek voltak. Az ioncsatorna-geometria esetében a háromdimenziós dielektromos határfelületet az 1.3 ábrán látható alakzatnak az x -tengely körüli megforgatásával kapjuk. A geometria tehát forgási szimmetriával rendelkezik. Erre az esetre a felület kétváltozós parametrizálása az ideális megoldás. Az eljárást a [BVE⁺06] publikáció kiegészítő anyagában tettük közzé.

2. fejezet

Az energia számítása

Ebben a fejezetben megadom a rendszerben lévő szabad és indukált töltések (ezeket az előző fejezetben vezettem be) közötti kölcsönhatások számításához szükséges energiatagokat. Elsősorban az elektrosztatikus energiára koncentrálok. Ezen kívül csak merev gömb és merev fal potenciálok fordulnak elő, ezek alkalmazása triviális. Először megadom a véges rendszerre (az ionszatórnákra vonatkozó szimulációink ilyenek) vonatkozó energiatagokat a [BGH⁺11] publikáció alapján, majd az [NHB11] publikáció alapján vázolom, hogy hogyan vesszük figyelembe, ha a rendszerünk a tér két irányában periodikus (a kettősrétegekre vonatkozó szimulációink ebbe a csoportba tartoznak).

2.1. Véges rendszer

Egy $\mathbf{r}$ pozícióban lévő (vagy ide inzertált) i fajtájú ionnak (z_i töltésszámú ponttöltés) a rendszerben lévő összes többi ionnal való kölcsönhatási energiája (II-vel jelöljük):

$$U_i^{\text{II}}(\mathbf{r}) = \sum_j z_i z_j \psi^{\text{II}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j), \quad (2.1)$$

ahol a j index végigfut az összes többi ionon, z_j az $\mathbf{r}_j$ pozícióban lévő ion töltésszáma,

$$\psi^{\text{II}}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{s}|} \left(\frac{1}{\epsilon(\mathbf{r})} + \frac{1}{\epsilon(\mathbf{s})} \right) \quad (2.2)$$

pedig két $\mathbf{r}$ és $\mathbf{s}$ pozíciókban lévő két egységtöltés ($e = |e^0|$ az elektron töltésének abszolút értéke) közötti kölcsönhatási energia ($\epsilon(\mathbf{r})$ a dielektromos együttható az $\mathbf{r}$ pontban). Ez az egyenlet tartalmazza az $\mathbf{r}$ pontban lévő e töltésnek az $\mathbf{s}$ pontban lévő $e/\epsilon(\mathbf{s})$ effektív töltéssel (ld. az 1.16 egyenletet) való kölcsönhatását, valamint az $\mathbf{s}$ pontban lévő e töltésnek az $\mathbf{r}$ pontban lévő $e/\epsilon(\mathbf{r})$ effektív töltéssel való kölcsönhatását.

Egy $\mathbf{r}$ pozícióban lévő (vagy ide inzertált) $z_i e$ töltésű ionnak az összes többi ion által a $\mathcal{B}$ dielektromos határfelületen indukált $h(\mathbf{r})$ polarizációs töltéssel való kölcsönhatási energiája (ID-vel jelölöm):

$$U_i^{\text{ID}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} e z_i \sum_j z_j \psi^{\text{ID}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j), \quad (2.3)$$

ahol

$$\psi^{\text{ID}}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathcal{B}} \frac{h(\mathbf{s}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.4)$$

a $h(\mathbf{s}, \mathbf{r}')$ polarizációs töltés által az $\mathbf{r}$ pontban keltett potenciál. A $h(\mathbf{s}, \mathbf{r}')$ függvény egy $\mathbf{s}$ pontba helyezett egységtöltés által az $\mathbf{r}'$ pontban indukált polarizációs töltést jelöli. Az $\mathbf{s}$ pont ekkor bárhol lehet, de az $\mathbf{r}'$ pont a felületen van. Mivel az egyenlet szimmetrikus, ez fordítva is érvényes, de a két pozíció különböző szerepével tisztában kell lennünk.

Az ICC-módszer keretein belül a 2.4 egyenletben lévő integrált numerikusan számoljuk úgy, hogy a $\mathcal{B}$ felület diszkretizálása során kapott felületelemek $\mathbf{s}_\beta$ középpontjaiba $h_\beta(\mathbf{s})a_\beta$ ponttöltéseket helyezünk, ahol $h_\beta(\mathbf{s})$ az 1.35 mátrixegyenletből kapott indukált töltéssűrűség, amikor egy egységnyi forrástöltés van az $\mathbf{s}$ helyen, a_β pedig a panel felülete:

$$\psi^{\text{ID}}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \approx \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\beta} \frac{h_\beta(\mathbf{s})a_\beta}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_\beta|}. \quad (2.5)$$

Az integrált természetesen pontosabban, numerikusan is kiszámolhatnánk, de ennek csak akkor van jelentősége, ha az $\mathbf{r}$ pont nagyon közel van a határfelülethez. Ennek egy numerikus elemzése megtalálható korábbi publikációinkban [BGN⁺04, BVE⁺06, BGE⁺05]; szimulációinkban nem érünk el vele olyan fokú javulást a pontosságban, ami megérné a nagyobb számítási időt.

Az i ion és a saját maga által a $\mathcal{B}$ felületen indukált polarizációs töltés közötti kölcsönhatási energia:

$$U_i^{\text{SELF}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} z_i^2 e \psi^{\text{SELF}}(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

ahol

$$\psi^{\text{SELF}}(\mathbf{r}) = \psi^{\text{ID}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}). \quad (2.7)$$

Az ionokat töltött merevgömbökként („*hard sphere*”, HS) modellezzük. A merevgömbi energia $U_i^{\text{HS}}(\mathbf{r})$ zérus, ha az i ion semmilyen, a rendszerben lévő merev gömbbel nem lapolódik át, és végtelen egyébként.

Definiálható ezen kívül bármilyen egyrészecske-energia, ami csak az i ion helyzetétől függ, a többi (a szimulációban változó) ion helyzetétől nem. Ide tartozhatnak a rendszerben lévő merev vagy egyéb falakkal való kölcsönhatások, külső elektromos térrel való kölcsönhatás, rögzített felületi töltésekkel való kölcsönhatás, stb. Ezeket összefoglalóan $U_i^{\text{EXT}}(\mathbf{r})$ -rel jelölöm.

Az i ionnak a rendszerbe való inzertálása révén kapott energiaváltozás tehát:

$$U_i(\mathbf{r}) = U_i^{\text{HS}}(\mathbf{r}) + U_i^{\text{EXT}}(\mathbf{r}) + U_i^{\text{II}}(\mathbf{r}) + U_i^{\text{ID}}(\mathbf{r}) + U_i^{\text{SELF}}(\mathbf{r}). \quad (2.8)$$

A rendszer teljes energiája

$$\begin{aligned} U &= U^{\text{HS}} + U^{\text{EXT}} + U^{\text{II}} + U^{\text{ID}} + U^{\text{SELF}} \\ &= \frac{1}{2} \sum_i U_i^{\text{HS}}(\mathbf{r}) + \sum_i U_i^{\text{EXT}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_i U_i^{\text{II}}(\mathbf{r}) + \sum_i U_i^{\text{ID}}(\mathbf{r}) + \sum_i U_i^{\text{SELF}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.9)$$

ahol az $1/2$ szorzó az ion-ion kölcsönhatások dupla számlálásának kizárása miatt szükséges.

2.2. Tömbfázisú rendszer

Tömbfázisban a rendszer a tér mindhárom irányában homogén és izotróp. Mivel a szimulációs cella szükségképpen véges, ezt szokás periodikus határfeltétel [9,99] alkalmazásával figyelembe venni. Ez azt jelenti, hogy a teret a központi (általában egy $L \times L \times L$ kocka alakú) szimulációs

cella végtelen számú replikációjával töltjük ki. Ekkor a cellában lévő ionoknak is megjelennek a periodikus másolatai a szomszédos cellákban. Az energia számításában ez úgy nyilvánul meg, hogy amikor egy, a központi cellában $\mathbf{r}_i$ helyen lévő töltésnek egy másik, $\mathbf{r}_j$ helyen lévő töltéssel való kölcsönhatását számítjuk, akkor az $\mathbf{r}_j$ pont periodikus másolatai közül mindig azzal számolunk, ami az $\mathbf{r}_i$ ponthoz a legközelebb van („*minimum image convention*”, MI). Ezt úgy is el lehet képzelni, hogy az $\mathbf{r}_i$ pontot a kocka alakú központi cella középpontjába helyezzük (a periodicitás miatt ezt minden további nélkül megtehetjük) és a kockán belül lévő töltésekkel való kölcsönhatásokat számítjuk. Az MI eljárás az előző pontban megjelenő összes vektorpárra alkalmazandó, pl. az $\mathbf{r}$ és $\mathbf{s}$ vektorokra a 2.2 egyenletben.

A központi cellán kívül eső részecskékkel való kölcsönhatás (hosszú távú korrekciók) számítására párpotenciáltól függően különféle szofisztikált módszerek alkalmazhatók (Ewald-szummázás, reakcióter-módszer, stb.). Mi a PM-re alkalmazott szimulációinkban a hosszú távú korrekciókat elhanyagoltuk, de rendszerint rendszerméret-analízis segítségével ellenőriztük, vajon ez az elhanyagolás mekkora hibát okoz [MB10]. Tapasztalataink szerint szobahőmérsékleten, vizes oldatban ($\epsilon \approx 80$) a Coulomb-kölcsönhatások olyannyira árnyékoltak, hogy a hosszú távú korrekciók elhanyagolásával nem vétünk nagy hibát az energiában, de a szerkezet lehet erre érzékenyebb. Kissé más a helyzet a kettősréteg geometriában, ahol ezek a korrekciók fontosak a következő pontban foglaltak szerint.

2.3. Síkgeometria

A kettősrétegekre jellemző síkgeometriában (1.1 szakasz) a rendszer csak a tér két (y, z) dimenziójában homogén. Ez azt jelenti hogy csak ebben a két dimenzióban használunk periodikus határfeltételt, és az MI eljárást is csak az y, z irányokban alkalmazzuk. Megtehetnénk, hogy a központi cellán kívül levő töltésekkel való kölcsönhatásokat elhanyagoljuk. Mivel azonban az elektródokon általában egy végtelen kiterjedésű σ felületi töltést helyezünk el (ennek a potenciálja egyszerűen számolható az 1.7 egyenletből), az elektródtöltésnek a cellán kívül eső részét semlegesíteni kell. Ezt a cellán kívül eső ionok végzik, ezeket tehát figyelembe kell venni, hogy a teljes rendszer töltéssemleges legyen.

Ezen töltések figyelembevételére is léteznek különböző, az Ewald-féléhez hasonló összegzős módszerek, de mi a Torrie és Valleau által javasolt töltött sík („*charged sheet*”) módszer [278] egy általunk továbbfejlesztett változatát [BCH98] használtuk. Az ötlet lényege, hogy a központi cellán kívül eső töltések egy végtelen kiterjedésű periodikus „töltésrácsot” alkotnak, amit lehet úgy közelíteni, hogy ezeket a töltéseket egy állandó felületi töltéssűrűséget hordozó síkkal helyettesítjük. A sík közepén azonban egy $L \times L$ négyzetnyi lyukat ki kell hagyni, mivel az ennek a lyuknak megfelelő töltést a központi szimulációs cellában explicit módon vesszük figyelembe: a vele való kölcsönhatást a Coulomb-törvényből közvetlenül számoljuk (2.2 egyenlet).

Torrie és Valleau [278] eljárásukban a lyukas síkokat egyenlő távolságokra helyezték el, és a síkokra olyan felületi töltéssűrűségeket helyeztek el, amik megfeleltek a központi cellában a szimulációnak egy véges megelőző szakaszából számolt átlagos töltéseloszlásnak. Habár ezzel a módszerrel megfelelő eredményeket kaptak, rámutattunk arra, hogy ez az eljárás nem eredményez egy Markov-láncot a szimulációban. A szimulációba egy hosszú távú memóriát vezetnek be azáltal, hogy régebbi konfigurációk is megjelennek az energiában. Ezért azt javasoltuk [BCH98], hogy Torrie és Valleau „emlékező” síkjai helyett minden ionnak legyen egy saját lyukas síkja. Ezek hordozzanak q_i/L^2 felületi töltéssűrűséget, és az x -koordinátájuk

mindig legyen ugyanaz, mint a q_i iontöltése, tehát mozogjanak együtt az ionokkal a szimulációban.

Ezt a módszerünket egy olyan rendszer szimulációjához fejlesztettük ki [BCH98], ahol a töltött merevgömb ionok mellett a vízmolekulákat dipoláris merevgömbökkel modelleztük (ld. A.4 függelék). Ezért nem csak az ionokhoz tartozó töltött síkok, de a dipólusokhoz tartozó polarizált síkok is megjelentek a rendszerben. A módszer teljes leírását az A.4 függelékben adom meg, itt csak a töltött síkokra („*charged sheets*”, CSH) koncentrálok.

Egy egységnyi felületi töltéssűrűséget hordozó $L \times L$ nagyságú négyzet középpontjától merőlegesen $|x|$ távolságra az elektromos potenciál

$$\psi^{\text{HOLE}}(x, L) = -\frac{1}{2\epsilon_0}|x| + \frac{|x|}{\pi\epsilon_0} \arctan \frac{4|x|r_1}{L} + \frac{L}{\pi\epsilon_0} \ln \left(\frac{0.5 + r_1}{r_2} \right), \quad (2.10)$$

ahol $r_1 = \sqrt{0.5 + (x/L)^2}$ és $r_2 = \sqrt{0.25 + (x/L)^2}$. Egy x_i pozícióban lévő q_i ponttöltéshez tartozó, q_i/L^2 töltéssűrűséget hordozó lyukas sík potenciálja az x_j helyen

$$\psi^{\text{CSH}}(q_j, x_j, x_i) = -\frac{1}{2\epsilon_0} \frac{q_j}{L^2} |x_i - x_j| - \frac{q_j}{L^2} \psi^{\text{HOLE}}(x_i - x_j, L), \quad (2.11)$$

ahol az első tag a végtelen sík potenciálja (1.7 egyenlet), amiből kivontuk a lyuk potenciálját.

A kettősréteg geometriában tehát a 2.1 szakaszbeli energiatagokhoz hozzájön a töltött síkokkal (CSH) való kölcsönhatás:

$$U^{\text{II,CSH}}(x_i) = \frac{1}{2} q_i \sum_j \psi^{\text{CSH}} \left(\frac{q_j}{\epsilon(x_j)}, x_j, x_i \right), \quad (2.12)$$

ahol a $\epsilon(x_j)$ -vel jelöljük annak a tartománynak a dielektromos együtthatóját, ahol a j ion elhelyezkedik. A $\psi^{\text{CSH}}(q_j/\epsilon(x_j), x_j, x_i)$ potenciál tehát valójában a $q_j/\epsilon(x_j)$ effektív töltéshez tartozó töltött sík potenciálja.

Ha a rendszerben x_j^σ helyen egy σ_j töltéssűrűséget hordozó végtelen sík $\epsilon(x_j^\sigma)$ dielektromos együtthatójú tartományban található, akkor egy q_i ionnak ezen síkokkal való kölcsönhatása

$$U^{\text{I}\sigma}(x_i) = -\frac{q_i}{4\epsilon_0} \sum_j \frac{\sigma_j}{\epsilon(x_j^\sigma)} |x_i - x_j^\sigma|. \quad (2.13)$$

Mivel a töltött végtelen síkon lévő σ_j felületi töltés szintén forrástöltés, ennek az ionokkal való kölcsönhatását is figyelembe kell venni, ami a 2.13 egyenlethez hasonló alakú egyenlet:

$$U^{\sigma\text{I}}(x_j^\sigma) = -\frac{\sigma_j}{4\epsilon_0} \sum_i \frac{q_i}{\epsilon(x_i)} |x_i - x_j^\sigma|. \quad (2.14)$$

A két egyenlet közötti különbség a dielektromos együtthatóban rejlik: az egyik egyenletben az effektív felületi töltésekkel ($\sigma_j/\epsilon(x_j^\sigma)$), a másikban az effektív iontöltésekkel ($q_i/\epsilon(x_i)$) számolunk. Az eddig felsorolt energiatagok teljesen leírják a kettősréteg-rendszereinket, amennyiben nincs jelen dielektromos határfelület, azaz $\epsilon(\mathbf{r})$ állandó.

Amennyiben csak egy végtelen sík dielektromos határfelület van jelen ($\epsilon_2 = \epsilon_3$ az 1.1 ábrán) az $x = 0$ pozícióban, kétféle módszert használhatunk az indukált töltésekkel való kölcsönhatás számításánál.

Egy határfelület: az ICC-módszer. Az egyik esetben a 2.3 és 2.4 egyenletekből számíthatjuk az indukált töltésekkel való kölcsönhatási energiát. A $h(\mathbf{s})$ indukált töltést ekkor egy $L \times L$ nagyságú négyzeten számítjuk. Fontos hangsúlyozni, hogy az 1.32-1.34 egyenletekben az összes $\mathbf{s}_\alpha - \mathbf{r}_k$ távolságra az MI eljárás alkalmazandó.

Az indukált töltéseknek természetesen ugyanúgy vannak periodikus replikái a központi cellán kívül lévő cellákban. Ezért minden indukált töltéshez ugyanúgy hozzárendelendő egy lyukas töltött sík, mint az ionok esetében. Az ezekkel való kölcsönhatást a 2.12 egyenlettel szintén számolni kell. Mivel azonban az összes indukált töltés az $x = 0$ síkon helyezkedik el, az összes töltött sík is az $x = 0$ pozícióban van. Egyszerűbb tehát, ha kiszámítjuk az $L \times L$ alaplapon indukált összes töltést:

$$\mathfrak{h}^{\text{tot}} = \sum_{\alpha} h_{\alpha} a_{\alpha}, \quad (2.15)$$

és egy q_i ionnak az indukált töltésekhez tartozó töltött síkokkal való kölcsönhatását a

$$U^{\text{ID,CSH}}(x_i) = \frac{1}{2} q_i \psi^{\text{CSH}}(\mathfrak{h}^{\text{tot}}, 0, x_i) \quad (2.16)$$

egyenletből kapjuk. Ahogy azt az 1.4 szakaszban említettem, a dielektromos határfelületeken indukálódott töltések teljes mennyiségének ki kell elégítenie a Gauss-tételt vagy annak általánosítását (A.3 függelék). Jelen esetben a központi szimulációs cellában lévő ionok által indukált teljes töltésnek

$$\mathfrak{h}^{\text{sm}} = - \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \sum_i \frac{q_i}{\epsilon_2} \quad (2.17)$$

értékűnek kellene lennie ha feltesszük, hogy az ionok csak az ϵ_2 tartományban vannak ($x_i > 0$). Mivel csak egy $L \times L$ felületre számítottuk ki az indukált töltést, az ezen a négyzeten kívül eső rész nyilván hiányzik a számításból, és korrigálnunk kell. Vegyük észre, hogy a $\Delta \mathfrak{h} = \mathfrak{h}^{\text{sm}} - \mathfrak{h}^{\text{tot}}$ korrekció nemcsak a központi cella L^2 felületén lévő $\mathfrak{h}^{\text{tot}}$ töltéséből hiányzik, hanem ezen töltés periodikus replikáiból is, tehát a teljes végtelen sík mindegyik L^2 felületeleméről hiányzik a $\Delta \mathfrak{h}$ töltés (ld. az [NHB11] publikáció 3. ábráját). A q_i ionnak a $\Delta \mathfrak{h}$ korrekcióval való kölcsönhatását tehát a

$$U^{\text{ID,corr}}(x_i) = - \frac{q_i}{4\epsilon_0} \frac{\Delta \mathfrak{h}}{L^2} |x_i| \quad (2.18)$$

egyenlettel írhatjuk le.

Már csak a rendszerben lévő σ_j felületi töltések által indukált töltéseket kell számba venni. Ezek a $x_j^{\sigma} > 0$ tartományban lévő felületi töltések összesen

$$h^{\sigma} = - \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \sum_j \frac{\sigma_j}{\epsilon_2} \quad (2.19)$$

felületi töltést indukálnak az $x = 0$ síkban lévő dielektromos határfelületen, az ezekkel való kölcsönhatást az

$$U^{\text{ID}\sigma}(x_i) = - \frac{q_i}{4\epsilon_0} h^{\sigma} |x_i| \quad (2.20)$$

egyenlet írja le.

Egy határfelület: tükörtlöltés-módszer. A gyorsabb módszer a tükörtlöltés-módszere. Ekkor a 2.3-2.7 egyenletek helyett az 1.20 egyenletben adott tükörtlöltéssel való kölcsönhatással számolhatunk:

$$U^{ID}(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} q_i \sum_j \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_2} \frac{q'_j}{r'_{ij}}, \quad (2.21)$$

ahol $r'_{ij} = \sqrt{(x_i + x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$ a q_i töltés és a q_j töltés tükörtlöltésének távolsága. Természetesen, az itt szereplő $y_i - y_j$ és $z_i - z_j$ távolságokra is alkalmazandó az MI eljárás. A tükörtlöltéseknek is vannak a központi cellán kívül eső periodikus replikái, tehát minden q'_j tükörtlöltéshez tartozik $-x_j$ pozícióban lévő q'_j/L^2 felületi töltést hordozó lyukas sík.

Korrekciókra ebben az esetben nincs szükség, míg a 2.19 és 2.20 egyenletek ugyanúgy használandók.

Két határfelület: az ICC-módszer. Amennyiben az 1.1 ábrán látható háromrétegű geometriával dolgozunk, a tükörtlöltés-módszer nem használható. Elvben használható lenne egy Fourier-Bessel-sorfejtés a potenciálra (ld. a [HGNB05] publikációnk 9-11 egyenleteit), ami megfeleltethető végtelen számú tükörtlöltésnek. Az irodalomban akadnak ilyen szimulációk [149, 285], de mi a már rendelkezésre álló ICC-módszert választottuk.

Az indukált töltésekkel és a hozzájuk tartozó lyukas síkokkal ugyanúgy kell eljárni, mint a kétrétegű geometria esetén. Az $x_1^S = 0$ és $x_2^S = \delta$ határfelületeken számolt teljes indukált töltéseket most jelöljük $\mathfrak{h}_1^{\text{tot}}$ -gyel és $\mathfrak{h}_2^{\text{tot}}$ -vel. A Gauss-tétel alapján kívánatos értékeket $\mathfrak{h}_1^{\text{sm}}$ -gyel és $\mathfrak{h}_2^{\text{sm}}$ -vel jelöljük, ahol

$$\mathfrak{h}_k^{\text{sm}} = \sum_j \alpha_k(x_j) q_j, \quad (2.22)$$

az $\alpha_k(x)$ függvény pedig az 1.2 ábra és az 1.24 egyenletek alapján számítható. A korrekciókat $\Delta\mathfrak{h}_k = \mathfrak{h}_k^{\text{sm}} - \mathfrak{h}_k^{\text{tot}}$ -val jelölve, a q_i ionnak a korrekciókkal való kölcsönhatása az

$$U_k^{\text{ID,corr}}(x_i) = -\frac{q_i}{4\epsilon_0} \frac{\Delta\mathfrak{h}_k}{L^2} |x_i - x_k^S| \quad (2.23)$$

egyenlettel fejezhető ki.

A két dielektromos határfelületen eleve jelen lévő, illetve a rendszerben másutt lévő σ_j felületi töltések által ezeken a határfelületeken indukált töltések összmenyisége:

$$h_k^\sigma = \sum_j \left(\alpha_k(x_j^\sigma) + \frac{\delta(x_j^\sigma - x_k^S)}{\epsilon(x_k)} \right) \sigma_j, \quad (2.24)$$

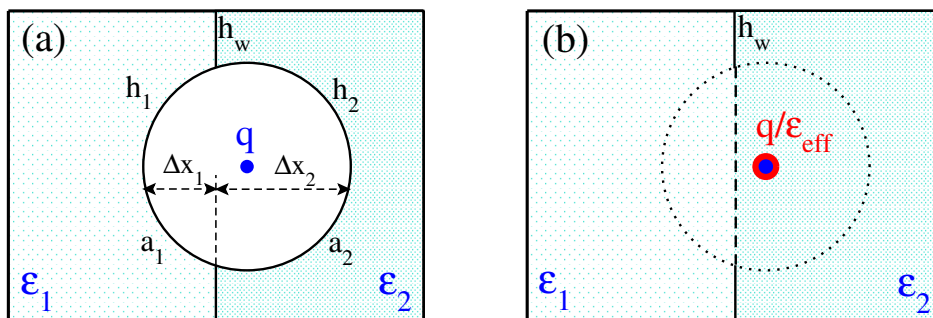
ahol $\delta(x_j^\sigma - x_k^S)$ a Dirac-delta. A második tag csak akkor jelenik meg, ha egy σ_j töltéssűrűség az egyik dielektromos határfelületre esik. Szimulációinkban csak az x_1^S határfelületen van explicit töltés. A h_k^σ töltésekkel való kölcsönhatást az

$$U_k^{\text{ID}\sigma}(x_i) = -\frac{q_i}{4\epsilon_0} h_k^\sigma |x_i - x_k^S| \quad (2.25)$$

egyenlet írja le.

A teljes energia számításához a 2.12, 2.13, 2.14, 2.16, 2.18, 2.20, 2.21, 2.23 és 2.25 egyenletekben szereplő energiatagokat az összes ionra összegezni kell a 2.9 egyenlethez hasonló módon: amennyiben forrástöltések közötti kölcsönhatásokat számolunk (2.12, 2.13 és 2.14 egyenletek), 1/2-del szorozni kell.

b



2.1. ábra. Egy végtelen sík éles dielektromos határfelületen áthaladó ion. (a) Az ion egy buborékion és a két tartományba Δx_1 és Δx_2 távolságokra „nyúlik” be. Az ion ϵ_i dielektromos együttthatójú tartományba eső felületének nagysága a_i , amin h_i felületi indukált töltés helyezkedik el. A dielektromos határfelületen elhelyezkedő töltést h_w -vel jelöljük. Vegyük észre, hogy a határfelületnek az a része, ami átlapolódik az ionnal, eltűnik. (b) Az interpolációs-módszer illusztrációja: a felület két oldalán lévő dielektromos tartományok nem változnak, a felületnek az ionnal átlapolódó részét pedig eltávolítjuk. Az ion töltése egy effektív töltés lesz, ami függ az ion helyzetétől. Ezt egy helyfüggő effektív dielektromos együttthatóval jellemezhetjük (forrás: [NHB11]).

2.4. Dielektromos határfelületen áthaladó ion energiája

Az eddig bemutatott formulák érvényesek arra az esetre, amikor egy merevgömbi ion nem lapolódik át a dielektromos határfelülettel, azaz amikor a dielektromos határfelület egyben egy merev fal is. Amikor azonban meg szeretnénk engedni azt az esetet, amikor egy ion áthaladhat a dielektromos határfelületen, problémákba ütközünk. A probléma lényegét legjobban a 2.21 egyenlet illusztrálja: amikor $i = j$, azaz a határfelülethez közeledő töltés a saját tükörtöltésével (azaz a saját maga által indukált polarizációs töltéssel) hat kölcsön, az energia divergál ahogy $r_{ij} \rightarrow 0$. Ez megegyezik a 2.6 egyenletben megadott dielektromos sajátenergiával.

A valóságban persze amikor egy ion áthalad egy ilyen határfelületen, energiája folytonosan, mindenféle hektikus ugrás nélkül változik. Egy olyan ionmodellre van tehát szükségünk, amely így viselkedik. Az A.1 függelékben bemutatott buborékion-modell ilyen. Az ion felülete is dielektromos határfelület, aminek a geometriája folytonosan változik, ahogy az ion áthalad a felületen. A központi ponttöltés soha nem érintkezik a dielektromos határfelülettel: az ion belsejében lévő ϵ_{ion} tartomány elhatárolja tőle. A buborékion-modell ezért egy hasznos segédfogalomként szolgál egy olyan módszer megtervezéséhez, amivel a dielektromos határfelületen áthaladó merevgömbi ion energiáját egy interpolációs mechanizmus segítségével közelítőleg meghatározhatjuk. Hangsúlyoznom kell mindazonáltal, hogy a szimulációban a már említett okok miatt a buborékion-modellt nem használjuk.

Ezt az interpolációs-módszert viszonylag újonnan fejlesztettük ki és csak 2011-ben publikáltuk [BHEG11]. A módszernek tézispontként való szerepeltetése azt jelzi, hogy ezt az eredményt fontosnak tartom annak ellenére, hogy vizsgálataink még az elején tartanak. Alkalmazni pl. csak az 1.3 ábrán látható ioncsatorna-modellre alkalmaztuk (ld. 6.6 szakasz).

Az interpolációs-módszer lényegét egy végtelen sík dielektromos határfelületen áthaladó ionnal szemléltetem (ld. 2.1 ábra). Az iont egy gömb és a közepén elhelyezkedő ponttöltés reprezentálja. Az ion középpontjának koordinátáját x -szel jelöljük (az origó ($x = 0$) a határ-

felületnél van). Az ion felületének a két tartományba eső részei gömbszeleteket alkotnak. Az ezeken indukálódó felületi töltést h_1 -gyel és h_2 -vel jelöljük, a 2.1a ábrán látható módon.

Mielőtt rátérnénk az interpolációs mechanizmus ismertetésére, le kell rögzítenünk két követelményt, amit elvárunk a módszertől:

1. Az első követelmény abból a tényből ered, hogy amikor az ion nem lapolódik át a határfelülettel, akkor a szokásos módon, töltött merevgömbként modellezzük azt. Elektrosztatikai szempontból ez azt jelenti, hogy egy $q_k/\epsilon(\mathbf{r}_k)$ effektív ponttöltésként kezeljük az iont (ld. A.1d ábra), ahol $\epsilon(\mathbf{r}_k)$ a dielektromos együttható abban a tartományban, ahol az ion éppen tartózkodik ($\mathbf{r}_k$). Az interpolációs-módszer egyfajta határfeltételként előírjuk, hogy az interpoláció abban a két határhelyzetben, amikor az ion a felület egyik vagy másik oldalán a felülettel kontakthelyzetben van ($x = \pm R$ a 2.1a ábrán) reprodukálja a ponttöltés-megoldást. Fontos hangsúlyozni, hogy a buborékion-modell nyilvánvalóan nem teljesíti ezt a feltételt: ezt a modellt csak egy segédfogalomként használjuk az interpolációs eljárás megkonstruálásához.
2. A másik követelmény az indukált töltés additivitásából ered, ami akkor érvényes, amikor a dielektromos határfelületek geometriája (azaz az $\epsilon(\mathbf{r})$ függvény) nem változik: ha q_A töltés (egyedül) h_A polarizációs töltést indukál és q_B töltés (egyedül) h_B polarizációs töltést indukál, akkor a $q_A + q_B$ töltések (amikor a két forrástöltés együtt van jelen) $h_A + h_B$ töltést indukálnak. Látnunk kell, hogy ez a buborékion-modell esetén nem érvényes. A B ion hozzáadásakor ugyanis új dielektromos határfelület jelenik meg a rendszerben, amin az q_A töltés is (sőt a h_A indukált töltés is) további töltéseket indukál. A pontszerű ionok és a h_w állandó dielektromos határfelület esetén azonban az additivitás érvényes, és szeretnénk, ha az áthaladó ion esetén is érvényes maradna.

Nézzük először, hogy hogyan viselkedik a buborékion, miközben áthalad a határfelületen (2.1a ábra). Tegyük fel, hogy csak az áthaladó ion van jelen a rendszerben. Ekkor a q töltésnek a saját maga által indukált töltéssel való kölcsönhatási energiája (sajátenergia) két tagból tevődik össze: az ion felületén indukált töltésekkel (h_1 és h_2) illetve az eredeti dielektromos határfelületen indukált töltéssel (h_w) való kölcsönhatásból:

$$U_s = U_s^{\text{ion}} + U_s^w. \quad (2.26)$$

Ezek a kölcsönhatások az ICC-módszerrel számíthatók.

Az első tagnak (U_s^{ion}) jól definiált határértékei vannak a kontaktpozíciókban a felület két oldalán: ez az ion felületén indukálódott töltéssel (A.1 egyenlet) való kölcsönhatás, amikor az ion teljes terjedelmében az egyik vagy a másik dielektrikumban van. Amennyiben az ion az ϵ_j dielektrikumban van, ez az energia:

$$U_{s,j}^{\text{ion}} = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{1}{\epsilon_j} - 1 \right). \quad (2.27)$$

Ez a kifejezés az ionok szolvatációs energiájára vonatkozó Born-egyenlet [43]. A buborékion közelítésben a szolvatációs energia tehát semmi más, mint az ion felületén indukálódott töltéssel való kölcsönhatás. Ahogy azt már az A.1 függelékben is hangsúlyoztam, ez elsősorban a hidratációs burokokban lévő (orientációsan) polarizált vízmolekulákkal való kölcsönhatást jelenti. Értéke $U_{s,1}^{\text{ion}} x < -R$ -re és $U_{s,2}^{\text{ion}} x > R$ -re. Ez az energia negatív, és negatívabb nagyobb ϵ_j -re (polárosabb oldószerben az ion „jobban érzi magát”).

Szigorúan véve, az $U_{s,j}^{\text{ion}}$ sajátenergia divergál a PM-ben használt ponttöltés esetén, mivel az indukált töltés végtelenül közel van a forrástöltéshez ($\lim_{R \rightarrow 0} U_{s,j}^{\text{ion}} = -\infty$). Ez azonban nem okoz gondot a PM-re vonatkozó szimulációknál, mivel ez a tag nem változik, ha az ion nem hagyja el az ϵ_j dielektrikumot. Amikor azonban az ion dielektromos környezete megváltozik (azaz átlép egy különböző dielektromos állandójú tartományba), ezt a tagot kötelező figyelembe venni. Úgy járunk el, hogy feltesszük: az ionnak $U_{s,j}^{\text{ion}}$ nagyságú véges sajátenergiája van, mintha egy buborékion lenne. Az ionok tehát a sajátenergia szempontjából buborékionnak, míg az egymással való kölcsönhatás szempontjából ponttöltésnek tekintendők. Az 1. feltétel tehát teljesíthető, ha előírjuk, hogy a határhelyzetekben a sajátenergia a 2.27 egyenlettel adott Born-energia: $U_s^{\text{ion}}(x = -R) = U_{s,1}^{\text{ion}}$ és $U_s^{\text{ion}}(x = R) = U_{s,2}^{\text{ion}}$.

Az ion $U_s^{\text{ion}}(x)$ sajátenergiája folytonosan változik ezen határértékek között, ahogy az ion áthalad a határfelületen, mivel az ionnak a különböző dielektrikumokkal való közös határfelülete (a_1 and a_2) eközben folytonosan változik (ld. 2.1a ábra):

$$U_s^{\text{ion}}(x) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{q \mathfrak{h}_{\text{tot}}(x)}{R}, \quad (2.28)$$

ahol

$$\mathfrak{h}_{\text{tot}}(x) = \int_{a_1} h_1 da + \int_{a_2} h_2 da \quad (2.29)$$

az ion felületén indukálódott össztöltés. Általánosan, $\mathfrak{h}_{\text{tot}}(x)$ az összes változón ($h_1(x)$, $h_2(x)$, $a_1(x)$ és $a_2(x)$) keresztül függ x -től. Feltesszük azonban, hogy első közelítésben az a_1 és a_2 felületeken indukálódott töltéssűrűségek (h_1 és h_2) csak q -tól, R -tól és ϵ_j -tól függenek a következő egyenlet szerint (ld. az A.1 egyenletet):

$$h_j = \frac{q}{4\pi R^2} \left(\frac{1}{\epsilon_j} - 1 \right), \quad (2.30)$$

tehát x -től függetlennek vehetők. Ez a feltételezés azt jelenti, hogy első rendben csak a központi töltés polarizáló hatását vesszük figyelembe; a keresztpolarizációs effektusokat (indukált töltések által indukált töltések) elhanyagoljuk. Ezeket az effektusokat a $\mathbf{A}$ mátrix nem-diagonális elemei fejezik ki. Ez általában egy jó közelítés, mivel a mátrix diagonális elemei sokkal nagyobbak, mint a nem-diagonális elemek. Ez a feltételezés egy tisztán geometriai problémát eredményez:

$$\mathfrak{h}_{\text{tot}}(x) = h_1 a_1(x) + h_2 a_2(x), \quad (2.31)$$

azaz csak az $a_i(x)$ területeket kell meghatároznunk. Sík határfelületre (2.1a ábra) a megoldás analitikus, mivel a gömbszelet $a_j = 2\pi R \Delta x_j$ felülete a gömbszelet Δx_j magasságától függ, tehát lineárisan arányos x -szel. Az $a_i(x)$ felületekre a következő egyenletek adódnak:

$$\begin{aligned} a_1(x) &= 2\pi R(R - x), \\ a_2(x) &= 2\pi R(R + x). \end{aligned} \quad (2.32)$$

Ezekből az egyenletekből következik, hogy $\mathfrak{h}_{\text{tot}}(x)$ és $U_s^{\text{ion}}(x)$ is lineárisan változnak a $-R < x < R$ tartományban.

Ami a sajátenergia másik tagját, a falon lévő h_w indukált töltéssel való kölcsönhatást illeti, a $U_s^w(x = \pm R)$ határértékek ebben az esetben is jól definiáltak. Ezek az értékek a $x = \pm R$ pozícióban lévő q_j/ϵ_j effektív töltések által a falon indukált polarizációs töltéssel való kölcsönhatásoknak felelnek meg. Az $U_s^w(x)$ energia folytonosan változik ezek között

a határértékek között, mivel a felület geometriája és h_w folytonosan változik, miközben a buborékion áthalad. A lyuk, ahol az ion átlapolódik, folytonosan nő, és újra csökken az ion áthaladása közben.

Általában a dielektromos határfelület nem feltétlenül egy egyedülálló végtelen kiterjedésű sík határfelület. Lehet (1) görbült és (2) többszörös, ahol kettőnél több tartomány találkozik egy vonal mentén (ld. az A.3 függelékben tárgyalt geometriát). Erre az esetre a 2.31 egyenlet általánosítása:

$$\mathbf{h}_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = \sum_i h_i a_i(\mathbf{r}). \quad (2.33)$$

A 2.33 egyenletben adott közelítésen alapulva, a következő interpolációs sémát javasoltuk a dielektromos határfelületen áthaladó ion energiájának számítására.

(1) Az első lépésben a $\mathbf{h}_{\text{tot}}(\mathbf{r})$ töltést pontszerűvé „nyomjuk össze” és az ion középpontjába koncentráljuk (2.1b ábra). Ebben az esetben az ion felülete elektrosztatikai szempontból inaktívvá válik (a 2.1b ábrán pontozott vonallal jelölve). A $q_{\text{tot}}(\mathbf{r})$ indukált töltést egybeolvasztva a központi q töltéssel az ion középpontjában, egy effektív töltéshez jutunk:

$$q_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = q + \mathbf{h}_{\text{tot}}(\mathbf{r}) = \frac{q}{\epsilon_{\text{eff}}(\mathbf{r})}. \quad (2.34)$$

amin keresztül egy $\epsilon_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ effektív dielektromos együtthatót definiálunk. Az 2.30, 2.33 és 2.34 egyenletekből azt kapjuk, hogy

$$\frac{1}{\epsilon_{\text{eff}}(\mathbf{r})} = \sum_i \frac{a_i^*(\mathbf{r})}{\epsilon_i}, \quad (2.35)$$

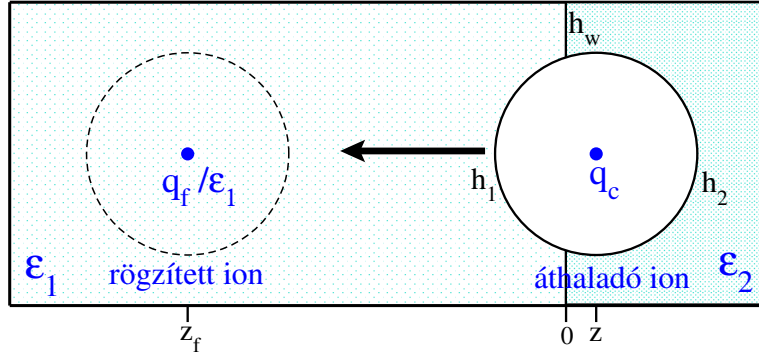
ahol $a_i^*(\mathbf{r}) = a_i(\mathbf{r})/4\pi R^2$ az $a_i(\mathbf{r})$ felületre az ion teljes felületéből jutó rész (egy normált terület). Ez megfelel annak, hogy az ion sajátenergiáját a szokásos Born-egyenlettel, de az effektív dielektromos együttható használatával számoljuk

$$U_s^{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{eff}}(\mathbf{r})} - 1 \right). \quad (2.36)$$

Ezt az interpolációt a szimulációs cella minden $\mathbf{r}$ pontjára elvégezhetjük, és a helyfüggő $\epsilon_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ dielektromos együtthatót számíthatjuk. Az interpoláció minden ionfajtára külön végezendő, ha különbözik a sugaruk. Dielektromos határfelületek egy bonyolultabb geometriája esetén $\epsilon_{\text{eff}}(x_l, y_m, z_n)$ előre kiszámítható, táblázatba foglalható, majd a szimuláció során tetszőleges $\mathbf{r}$ pontban interpolációval számítható (előnyösebb $a_i(\mathbf{r})$ -t tabulálni és interpolálni).

(2) A második lépésben megmutatom, hogy kezeljük ezt az elvi interpolációs eljárást a gyakorlatban, az ICC-módszerrel. Először is, a dielektromos határfelület azon részét, ami az ionnal átlapolódik (szaggatott vonal a 2.1b ábrán), ki kell vágni. Ezt könnyű mondani, de a gyakorlatban nehézségekbe ütközik, mivel ha a dielektromos határfelület egy darabját eltüntetjük, azzal megváltoztattuk a felület geometriáját. Ekkor pedig az A mátrixot elvileg újra kellene számolni, amit szeretnénk elkerülni. Az átlapolódó felületelemeket tehát benne kell hagyni a mátrixban. Ez a 2. követelményünk, az indukált töltés additivitása miatt is szükséges: egy nem átlapolódó ion által indukált töltést egy intakt dielektromos határfelülettel kell számolni függetlenül attól, hogy van-e valahol egy átlapolódó ion, vagy nincs.

Éppen az additivitás miatt az 1.33 egyenlet megoldható a különálló ionok által indukált töltésekre egyenként (az egyenlet jobb oldalán a k -ra való összegzés hiányzik). Az egyenlet



2.2. ábra. Egy q_c töltésű, x koordinátájú ion áthalad az $\epsilon_1 = 20$ és $\epsilon_2 = 80$ tartományokat elválasztó dielektromos határfelületen miközben egy q_f/ϵ_1 töltésű ion is jelen van rögzített $x_f = -4R$ pozícióban (forrás: [BHEG11]).

jobb oldala ekkor

$$c_{\alpha,k} = \begin{cases} 0 & \text{ha } |\mathbf{s}_\alpha - \mathbf{r}_k| \leq R_k \\ -\frac{\Delta\epsilon(\mathbf{s}_\alpha)}{4\pi\bar{\epsilon}(\mathbf{s}_\alpha)} \frac{q_k}{\epsilon_{\text{eff}}(\mathbf{r}_k)} \frac{(\mathbf{s}_\alpha - \mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s}_\alpha)}{|\mathbf{s}_\alpha - \mathbf{r}_k|^3} & \text{ha } |\mathbf{s}_\alpha - \mathbf{r}_k| > R_k \end{cases} \quad (2.37)$$

alakba írható, ahol R_k a k . ion sugara. Ezzel elimináltuk a $q_k/\epsilon_{\text{eff}}(\mathbf{r}_k)$ töltés direkt polarizáló hatását az átlapolódó paneleken. A többi panel polarizáló hatása (az $I_{\alpha\beta}$ integrálon keresztül) még mindig megjelenik, ami miatt az mátrixegyenletből számolt indukált töltés az átlapolódó paneleken nem lesz zérus. Mivel azonban az $\mathbb{A}$ mátrix nemdiagonális elemei kicsik, ezek az indukált töltések kicsik lesznek. Ezzel elértük, hogy nem kell újraszámolni a mátrixot; a módszer nem kíván semmi többszámolást az $\epsilon_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ számításán kívül, ami azonban az indukált töltés számolásához ($\mathbf{h} = \mathbb{A}^{-1}\mathbf{c}$) képest nagyon gyors. Vegyük észre, hogy az $\epsilon_{\text{eff}}(\mathbf{r}_k)$ effektív dielektromos együtthatót kell használni a 2.37 egyenletben.

Egy q_k ion által az α paneleken indukált $h_{\alpha,k}$ töltéssűrűség tehát a szokásos módon számolható. Az átlapolódó ion által indukált töltést az α paneleken egyszerűen kinullázhatjuk, ha számítjuk a teljes indukált töltéssűrűséget:

$$h_\alpha = \sum_k h_{\alpha,k}, \quad (2.38)$$

oly módon, hogy a szummába csak az α panellel nem átlapolódó ionokat vesszük bele.

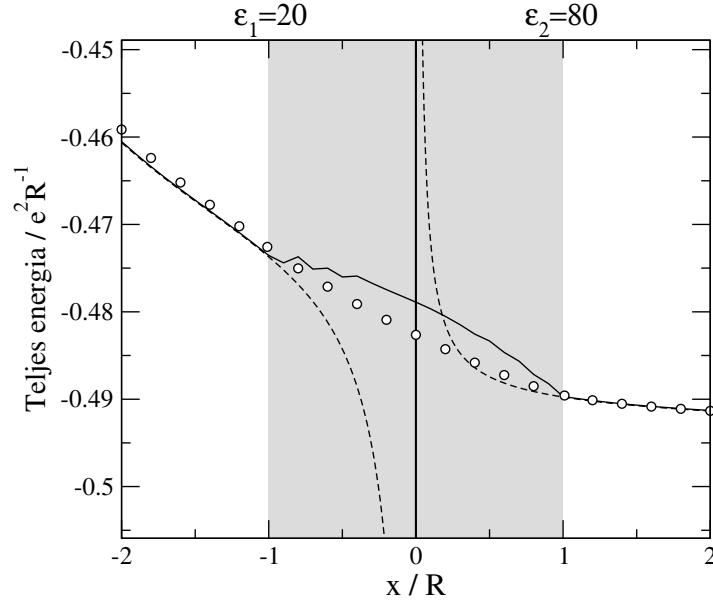
Két ion között a kölcsönhatási energia:

$$u_{ij}^{\text{ion-ion}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{q_i q_j}{8\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i)} + \frac{1}{\epsilon_{\text{eff}}(\mathbf{r}_j)} \right). \quad (2.39)$$

Egy ion és az α paneleken indukált töltés közötti kölcsönhatási energia:

$$u_{i\alpha}^{\text{ion-ind}}(\mathbf{s}_\alpha, \mathbf{r}_i) = \begin{cases} 0 & \text{ha } |\mathbf{s}_\alpha - \mathbf{r}_i| \leq R_i \\ \frac{q_i h_\alpha a_\alpha}{8\pi\epsilon_0 |\mathbf{s}_\alpha - \mathbf{r}_i|} & \text{ha } |\mathbf{s}_\alpha - \mathbf{r}_i| > R_i. \end{cases} \quad (2.40)$$

Ezzel az egyenlettel elimináltuk az ion és a panel közötti kölcsönhatást, amennyiben azok átlapolódnak.



2.3. ábra. A rendszer teljes energiája az áthaladó ion x koordinátájának függvényében. A szimbólumok a buborékion-modellből számolt ICC eredmények, a folytonos vonal az interpolációs mechanizmus alapján számolt eredmény, míg a szaggatott vonal az ionok ponttöltésként való kezeléséből a tükörtöltés-módszerrel számított eredmény (forrás: [BHEG11]).

A módszert részletesen elemezzük az azt bemutató publikációnkban a 2.2 ábrán bemutatott esetre [NHB11]. Sorra vesszük az áthaladó ion és a rögzített ion által a különböző felületeken indukált töltésekkel (h_1 , h_2 , h_w) való kölcsönhatásokat. Én itt most csak a teljes energiát mutatom meg a 2.3 ábrán.

A legszembetűnőbb jelenség, hogy a tükörtöltés-módszerrel számított ponttöltés-megoldás divergál a dielektromos határfelület mellett mindkét oldalon. A tükörtöltés megoldás ugyanakkor megadja a határfelület két oldalán kontakthelyzetekben a határfeltételeket: azokat az értékeket, amiket az interpolációs mechanizmusnak az $x = \pm R$ pontokban reprodukálnia kell. Látható, hogy a buborékion megoldás ezt a követelményt nem teljesíti. A bal oldalon, az $\epsilon_1 = 20$ tartományban szemmel látható a különbség a két megoldás között. Ennek a buborékionon indukálódott $\Delta\sigma$ dipólszerű töltéeloszlás (ld. A.7 egyenlet az A.1 függelékben) az oka: ez a töltéeloszlás a klasszikus töltött merevgömbön nincs jelen.

A buborékion-modell ugyanakkor sima és folytonos megoldást ad a $-R < x < R$ tartományban. Az interpolációs megoldás szemre nem olyan szép, de a legfontosabb követelményeket teljesíti: (1) véges megoldást ad, tehát megszabadultunk a divergenciától, (2) a két határhelyzetben visszaadja a ponttöltés modellel számolt megoldásokat és (3) numerikusan nagyon egyszerű: a már meglévő ICC-kódba minimális munkával beépíthető és a számolási igénye is minimális az eredeti ICC módszert tartalmazó szimulációhoz képest. A kis pontatlanság egy szimulációban nem okoz észrevehető változást a sűrűségprofilokban, ahogy azt a 6.6 fejezetben látni fogjuk.

3. fejezet

Szimulációs technikák

Az 1. fejezetben bemutatott mindazon elemeket (szabad- és indukált töltéseket, falakat), amikből a vizsgált rendszer egy jól definiált modelljét illetve az ennek a modellnek ekvivalens módon megfeleltethető Hamilton-függvényt megalkothatjuk. Mivel a rendszereinkben csak konzervatív erők hatnak, ez a Hamilton-függvény megfelel a rendszer energiájának. A 2. fejezetben megmutattam, hogy tudjuk kiszámolni ezt az energiát. Ezzel birtokában vagyunk mindazon alapvető dolgoknak, ami egy Monte Carlo (MC) szimuláció végrehajtásához szükséges. Az MC szimuláció lelke ugyanis az energia pontos számolása.

Az MC szimulációk mikéntjéről nem írok részletesen, mert az alapok leírásáról nagyon jó összefoglaló művek és könyvek születtek [9,99,242]. Itt csak egy rövid ismertetést teszek közzé és inkább a szimulációs technikákhoz hozzáadott metodológiai fejlesztéseinkre koncentrálok. Ezeket fontosnak tartom, és külön tézispontként szerepeltetem őket. A statisztikus mechanikai bevezetőre is itt kerítek sort. Hagyományosabb felépítésben a dolgozat elején lenne a helye, de az első két fejezet gyakorlatilag elektrosztatika volt: a statisztikus mechanikai tárgyalás itt kezdődik.

3.1. Statisztikus mechanikai alapok

Elsőként feltételezzük, hogy a rendszer Hamilton-függvénye felosztható tömegközépponti és belső (intramolekuláris) járulékok összegére:

$$H = H^{\text{TK}} + H^{\text{INT}}. \quad (3.1)$$

A belső járulékokhoz a rotációs, vibrációs, elektrongerjesztési mozgásformák tartoznak. Ezek molekulaszervezeti, spektroszkópiai adatokból az ideális gázra vonatkozó egyenletekből számolhatók és nem tartoznak az MC szimulációk hatáskörébe, amennyiben a molekulákat önálló entitásként modellezzük. Ha a molekulákat atomonként építjük fel és az atomokat összekötő erőket valamilyen erőterrel modellezzük (pl. rugókkal), a molekuláris-szintű leírás helyébe atomi-szintű leírás lép, az intramolekuláris kölcsönhatások atomok közötti kölcsönhatásokká válnak és részét képezik az MC szimulációnak. Ebben a dolgozatban ilyen szimulációkkal nem foglalkozunk, bár megjegyezzük, hogy a polarizáció (akár egy határfelület, akár egy molekula polarizációja) bizonyos szempontból az intramolekuláris (explicit módon kezelt részecskéken belüli) jellemzők közé sorolható. A polarizáció ugyanis az egységként kezelt részecske vagy dielektromos test belső szerkezetének (töltéseloszlásának) megváltozásáról szól.

A tömegközépponti rész tovább bontható a kinetikus és potenciális energiák összegére. Egy M -komponensű elegyben, $N_1, \dots, N_M$ gömbszerű (orientációval nem rendelkező) részecskét feltételezve

$$H^{\text{TK}} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \frac{\mathbf{p}_{\alpha,i}^2}{2m_{\alpha}} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (3.2)$$

ahol $N = \sum_{\alpha} N_{\alpha}$ a teljes részecskeszám, $\mathbf{p}_{\alpha,i}$ az α komponenshez tartozó i . részecske impulzusa, m_{α} a tömege, U pedig az $\mathbf{r}_i$ konfigurációs koordinátáktól függő potenciális energia (az előző fejezetben gyakorlatilag ezzel az energiával foglalkoztunk).

A kanonikus sokaság egy olyan rendszert ír le, ami hőáteresztő fallal van körülvéve és kapcsolatban van egy nagyméretű, állandó hőmérsékletű termosztáttal. A rendszer falai merevek és az anyagot sem engedik át, tehát a részecskék száma ($N_1, \dots, N_M$), a hőmérséklet (T) és a térfogat (V) a rögzített független állapotjelzők. A klasszikus tömegközépponti állapotösszeg

$$\begin{aligned} Q(N_1, \dots, N_M, V, T) &= \\ &= \prod_{\alpha=1}^M \left(\frac{1}{N_{\alpha}! h^{3N_{\alpha}}} \right) \left(\int \exp \left[-\frac{\sum_i \mathbf{p}_{\alpha,i}^2}{2m_{\alpha} kT} \right] d\mathbf{p}^{N_{\alpha}} \right) \left(\int \exp \left[\frac{-U(\mathbf{r}^N)}{kT} \right] d\mathbf{r}^N \right) \\ &= \prod_{\alpha=1}^M \frac{\Lambda_{\alpha}^{-3N_{\alpha}}}{N_{\alpha}!} \mathcal{Z}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

ahol h a Planck-állandó,

$$\Lambda_{\alpha} = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m_{\alpha} kT}} \quad (3.4)$$

a de-Broglie hullámhossz,

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(N_1, \dots, N_M, V, T) = \int \exp \left[-\frac{U(\mathbf{r}^{N_1}, \dots, \mathbf{r}^{N_M})}{kT} \right] d\mathbf{r}^{N_1} \dots d\mathbf{r}^{N_M} \quad (3.5)$$

a konfigurációs integrál és $\mathbf{r}^N = \mathbf{r}^{N_1}, \dots, \mathbf{r}^{N_M}$. Ideális gáz esetében $U = 0$ és $\mathcal{Z}^{\text{ID}} = V^N$. Definiálható tehát az ideális gázra vonatkozó állapotösszeg:

$$Q^{\text{ID}} = \prod_{\alpha=1}^M \frac{\Lambda_{\alpha}^{-3N_{\alpha}}}{N_{\alpha}!} V^N. \quad (3.6)$$

Ekkor a teljes állapotösszeg

$$Q = Q^{\text{ID}} \frac{\mathcal{Z}}{V^N} \quad (3.7)$$

alakba írható. A termodinamikai mennyiségek konfigurációs járuléka a konfigurációs integrálból származtathatók, pl: $F^c = -kT \ln \mathcal{Z}$. A molekuláris szimulációk fő célja éppen az intermolekuláris kölcsönhatásokból eredő konfigurációs járulékok számítása. Az MC módszer egy sztochasztikus szimulációs módszer, ami a konfigurációs térből ($\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$) való hatékony mintavételezést teszi lehetővé.

A reziduális (vagy többlet, „*excess*”, EX) mennyiségeket az ideálistól való eltérésként definiáljuk: $X^{\text{EX}} = X - X^{\text{ID}}$. Az energia esetében a konfigurációs és többlet járulékok megegyeznek.

A dolgozatban külön jelentőséggel bír a kémiai potenciál. Ennek kifejezése többkomponensű rendszer esetén az α komponensre:

$$\mu_{\alpha}^{\text{TOT}} = kT \ln \Lambda_{\alpha}^3 + kT \ln \left(\frac{N_{\alpha}}{V} \right) + \mu_{\alpha}^{\text{EX}} = kT \ln \Lambda_{\alpha}^3 + \mu_{\alpha}, \quad (3.8)$$

ahol μ_{α}^{EX} a többlet kémiai potenciál. A $\mu_{\alpha} = kT \ln c_{\alpha} + \mu_{\alpha}^{\text{EX}}$ mennyiséget szokás konfigurációs kémiai potenciálként definiálni, ahol $c_{\alpha} = N_{\alpha}/V$ az α komponens sűrűsége ill. koncentrációja¹ (az utóbbi elnevezést fogom használni a dolgozatban). Egyensúlyban μ_{α} állandó, de inhomogén rendszerekben természetesen a koncentráció és a többlet kémiai potenciál külön-külön lehet helyfüggő:

$$\mu_{\alpha} = kT \ln c_{\alpha}(\mathbf{r}) + \mu_{\alpha}^{\text{EX}}(\mathbf{r}). \quad (3.9)$$

A dolgozatban szereplő rendszerekben az explicit módon kezelt speciesek általában oldatban lévő ionok. Az oldott ionok a CA só disszociációjával keletkeznek a



sztöchiometriával, ahol C a kationra, míg A az anionra utal, $\nu+$ és $\nu-$ a sztöchieometriai együtthatók, amik relatív prímek és kielégítik a

$$\nu+ z+ + \nu- z- = 0 \quad (3.11)$$

töltésszemlegességi feltételt ($z_{\alpha} = q_{\alpha}/e$ az ion töltésszáma). Az ionkoncentrációknak szintén ki kell elégíteni a töltésszemlegességi feltételt:

$$\sum_{\alpha} z_{\alpha} c_{\alpha} = 0. \quad (3.12)$$

A só közepes kémiai potenciálját a következőképpen definiálhatjuk:

$$\mu_{\pm} = \frac{\nu+}{\nu} \mu_{+} + \frac{\nu-}{\nu} \mu_{-}, \quad (3.13)$$

ahol $\nu = \nu+ + \nu-$. Elegyekben a kationnak és/vagy az anionnak többféle fajtája van jelen. Ilyenkor többféle ionkombinációhoz tartozó közepes kémiai potenciál definiálható, de általában úgy járunk el, hogy azokat a kation-anion párokat tekintjük egy sóhoz tartozónak, amely sónak az oldószerben való feloldásával az oldatot létrehoztuk. A dolgozatban vizsgált esetekben (kationszelektív ioncsatornák) az anion általában közös, mégpedig a monovalens Cl^{-} (fennáll tehát, hogy $\nu+ = 1$, $z- = -1$ és $\nu- = z+$). Behelyettesítve a konfigurációs kémiai potenciál kifejezését azt kapjuk, hogy

$$\mu_{\pm} = kT \ln \left(c_{+}^{\nu+/\nu} c_{-}^{\nu-/\nu} \right) + \frac{\nu+}{\nu} \mu_{+}^{\text{EX}} + \frac{\nu-}{\nu} \mu_{-}^{\text{EX}} = kT \ln \left(c_{+}^{\nu+/\nu} c_{-}^{\nu-/\nu} \right) + \mu_{\pm}^{\text{EX}}, \quad (3.14)$$

ahol a közepes többlet kémiai potenciál ($\mu_{\pm}^{\text{EX}}$) ugyanolyan lineáris kombinációja az ionok többlet kémiai potenciáljainak, mint a konfigurációs kémiai potenciál esetében. Definíció szerint az α komponens aktivitási együtthatója:

$$\gamma_{\alpha} = \exp \left(\mu_{\alpha}^{\text{EX}} / kT \right), \quad (3.15)$$

¹Szigorúan véve a logaritmus argumentuma egy dimenzió nélküli mennyiség kellene hogy legyen, tehát az ideális tagot $kT \ln(c_{\alpha}/c_0)$ alakban kéne írni, ahol c_0 egységnyi koncentrációt jelent, pl. $c_0 = 1 \text{ mol/dm}^3$. Ezt azonban a dolgozatban elhagyom: egy adott mértékegységben lévő mennyiség mérőszámának logaritmusát vesszük.

míg a só közepes aktivitási együtthatója:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}. \quad (3.16)$$

Bár fizikai kémiában az aktivitás és aktivitási együttható használata elterjedtebb, a dolgozatban általában a kémiai potenciálokat fogom használni.

Kanonikus sokaságon a konfigurációs tér fölött a valószínűségi sűrűségfüggvény

$$\mathcal{P}^{NVT}(\mathbf{r}^{N_1}, \dots, \mathbf{r}^{N_M}) = \frac{e^{-U(\mathbf{r}^{N_1}, \dots, \mathbf{r}^{N_M})/kT}}{\mathcal{Z}(N_1, \dots, N_M, V, T)}. \quad (3.17)$$

Egy a konfigurációs koordinátáktól függő $B(\mathbf{r}^{N_1}, \dots, \mathbf{r}^{N_M})$ fizikai mennyiség várható értéke

$$\begin{aligned} \langle B \rangle &= \int B(\mathbf{r}^{N_1}, \dots, \mathbf{r}^{N_M}) \mathcal{P}^{NVT}(\mathbf{r}^{N_1}, \dots, \mathbf{r}^{N_M}) d\mathbf{r}^{N_1} \dots d\mathbf{r}^{N_M} \\ &= \frac{\int B(\mathbf{r}^{N_1}, \dots, \mathbf{r}^{N_M}) e^{-U(\mathbf{r}^{N_1}, \dots, \mathbf{r}^{N_M})/kT} d\mathbf{r}^{N_1} \dots d\mathbf{r}^{N_M}}{\mathcal{Z}(N_1, \dots, N_M, V, T)}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Ebben a dolgozatban főként a nagykanonikus sokaságot használjuk, ahol a részecskék száma helyett azok kémiai potenciáljai a független változók. Ez tehát egy nyitott rendszer, aminek falai az energia mellett a részecskéket is átengedik. A környezet tehát egy adott hőmérsékletű és összetételű nagyméretű rendszer. Az összetételt a komponensek kémiai potenciáljai „állítják be”. Az állapotösszegben tehát nem csak az összes lehetséges konfigurációra kell integrálni, hanem az összes lehetséges részecskeszáma (azok összes lehetséges kombinációira) is összegezni kell:

$$\Xi(\mu_1^{\text{TOT}}, \dots, \mu_M^{\text{TOT}}, V, T) = \sum_{N_1=0}^{\infty} \dots \sum_{N_M=0}^{\infty} \prod_{\alpha=1}^M e^{\mu_{\alpha}^{\text{TOT}} N_{\alpha}/kT} Q(N_1, \dots, N_M, V, T). \quad (3.19)$$

Az állapotösszeg 3.3 egyenletbeli és a kémiai potenciál 3.8 egyenletbeli kifejezéseit beírva egy, csak a konfigurációs mennyiségektől függő alakot kaphatunk:

$$\Xi(\mu_1, \dots, \mu_M, V, T) = \sum_{N_1=0}^{\infty} \dots \sum_{N_M=0}^{\infty} \prod_{\alpha=1}^M \frac{1}{N_{\alpha}!} e^{\mu_{\alpha} N_{\alpha}/kT} \mathcal{Z}(N_1, \dots, N_M, V, T). \quad (3.20)$$

A valószínűségi sűrűségfüggvény

$$\mathcal{P}^{\mu VT}(\mathbf{r}^{N_1}, \dots, \mathbf{r}^{N_M}) = \frac{\exp\{-[U(\mathbf{r}^{N_1}, \dots, \mathbf{r}^{N_M}) - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N_{\alpha}]/kT\}}{\Xi(\mu_1, \dots, \mu_M, V, T)}, \quad (3.21)$$

a $B(\mathbf{r}^{N_1}, \dots, \mathbf{r}^{N_M})$ mennyiség várható értéke pedig

$$\langle B \rangle = \sum_{N_1=0}^{\infty} \dots \sum_{N_M=0}^{\infty} \prod_{\alpha=1}^M \frac{1}{N_{\alpha}!} B(\mathbf{r}^{N_1}, \dots, \mathbf{r}^{N_M}) \mathcal{P}^{\mu VT}(\mathbf{r}^{N_1}, \dots, \mathbf{r}^{N_M}) d\mathbf{r}^{N_1} \dots d\mathbf{r}^{N_M}. \quad (3.22)$$

3.2. Nagykanonikus Monte Carlo szimulációk

Sok kölcsönható részecskéből álló anyagi rendszerek tanulmányozására alapvetően kétféle számítógépes szimulációs módszer áll rendelkezésre. A molekuláris dinamikai (MD) szimuláció során egy adott rendszer fázistérbeli trajektóriáját determinisztikus módon kiszámítjuk, azaz a részecskék helyzetét és sebességét követjük az idő függvényében. Ezt a Newton-féle mozgásegyenletek megoldásával tesszük. Az MD szimulációk a mikroállapotok egy sorozatát állítják elő az idő függvényében; az ezek felett való átlagolás időátlagot jelent. Ha a rendszer ergodikus, egyensúlyban az időátlag megegyezik a 3.18 ill. 3.22 egyenletekben adott sokaságátlaggal. Ez az ergodikus hipotézisből következik, ami a statisztikus mechanika egyik posztulátuma.

Az MC szimulációk ezen sokaságátlagok meghatározására szolgálnak oly módon, hogy véletlenszerűen mintát veszünk a fázistér pontjai közül, és így állítjuk elő a különböző mikroállapotú rendszerek sokaságát. Közkeletű vélekedés szerint MC szimulációkkal csak egyensúlyi rendszerek tanulmányozhatóak. Az MC módszer előnyeit ami a hatékony mintavételezési tulajdonságait illeti, mindenesetre kihasználják nem-egyensúlyi szituációkban is. A Dinamikus Monte Carlo (DMC) módszerben megfelelően megtervezett MC lépésekkel „utánozzák” az MD szimulációk időlépéseit [241]. A transzporfolyamatok szimulációjára kifejlesztettek egy olyan szimulációs eljárást, ahol a két különböző összetételű tömbfázist (amelyek között a transzport zajlik) ún. kontrollcellákkal modellezik és ezeket két különböző nagykanonikus sokaságú MC („*Grand Canonical Monte Carlo*”, GCMC) szimulációval tartják a megfelelő összetételen így biztosítván az állandó hajtóerőt [121, 173]. Ennek az ötletnek egy általunk továbbfejlesztett változata a Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (LEMC) módszer, ahol nem csak a két tömbfázisban, hanem a teljes nemegyensúlyi tartományra GCMC szimulációkat alkalmazunk a rendszer kis térfogatelemeire [BG12].

Bár néhány esetben hivatkozom néhány, a DMC módszerrel kapott eredményünkre [RBK10, CBGK12], ezek a vizsgálatok nem képezik a dolgozat tárgyát. A dolgozatban bemutatott eredményeket egyensúlyi rendszerek MC szimulációs vizsgálatával kaptuk. Ekkor csak a részecskék kölcsönhatásából származó mennyiségeket származtatjuk az MC szimulációból, minden egyéb az ideális gázra vonatkozó egyenletekből számítható. Más szóval, csak a konfigurációs teret mintavételezzük.

Egy első ötlet azt sugallja, hogy vegyünk egyenletesen mintát a konfigurációs térből (sorsoljunk egyenletesen x, y, z koordinátákat a szimulációs cellában minden részecskére), számoljuk a $B(\mathbf{r}^N)$ és $U(\mathbf{r}^N)$ mennyiségeket és elegendően nagyszámú mintát véve becsüljük a 3.18 integrált:

$$\langle B \rangle = \frac{\sum_{k=1}^K B_k(\mathbf{r}^N) \exp[-U_k(\mathbf{r}^N)/kT]}{\sum_{k=1}^K \exp[-U_k(\mathbf{r}^N)/kT]}, \quad (3.23)$$

ahol K a mintában lévő konfigurációk száma. Nagyon hamar kiderült, hogy ez nem járható út, mivel így nagyon sok nagy energiájú (valószínűtlen) állapotot is beválogatnánk a mintába, amikre a $w_k = e^{-U_k/kT}$ Boltzmann-faktor kicsi, tehát gyakorlatilag nem ad járulékot az integrálhoz. Ehelyett a fontosság szerinti mintavételezést szokás alkalmazni („*importance sampling*”). Eszerint a konfigurációkat nem egyenletesen, hanem a $w_k = e^{-U_k/kT}$ Boltzmann-faktornak megfelelő valószínűséggel válogatjuk be a mintába (Boltzmann mintavételezés). A

mintavételezésnél alkalmazott súlyozást az átlagolásnál természetesen kompenzálni kell:

$$\langle B \rangle = \frac{\sum_{k=1}^K B_k(\mathbf{r}^N) \frac{\exp[-U_k(\mathbf{r}^N)/kT]}{w_k(\mathbf{r}^N)}}{\sum_{k=1}^K \frac{\exp[-U_k(\mathbf{r}^N)/kT]}{w_k(\mathbf{r}^N)}} = \frac{\sum_{k=1}^K B_k(\mathbf{r}^N)}{K}. \quad (3.24)$$

A sokaságátlag tehát a mintavételezett fizikai mennyiségek egyszerű számtani közepeként áll elő.

Erre a mintavételezésre a legelterjedtebb eljárást Metropolis és munkatársai [186] dolgozták ki 1953-ban Los Alamosban, ahol a MANIAC számítógépen kétdimenziós merev korongokból álló fluidumot szimuláltak. Az eljárást később Hastings általánosította [119]. A mai tankönyvekben az őáltala kidolgozott formalizmust tanítjuk. Eszerint tehát a mintavételezést egy Markov-lánc formájában valósítjuk meg: egy új konfigurációt sorsolunk valamilyen MC lépéssel. Ez nagykanonikus sokaságon lehet

- egy véletlenszerűen választott részecske elmozdítása,
- egy részecske behelyezése a szimulációs cellába egyenletesen sorsolt pozícióba,
- egy véletlenszerűen választott részecske eltávolítása a szimulációs cellából.

Az első fajta mozgatás mindig megjelenik, míg a másik kettő csak nagykanonikus sokaságon. Az alkalmazott sokaságtól függően természetesen elképzelhető sokféle MC lépés: térfogatváltoztatás, hőcsere, stb. Ezeket a dolgozatban nem használom, de megjegyzem, hogy az MC módszernek éppen a változatos és hatékony mintavételezési képessége a nagy előnye. A 3.3 szakaszban bemutatok néhány ötletet, amivel a GCMC szimulációk mintavételezési hatékonyságát egy adott probléma (pl. az ionszarnak) esetén javítani lehet.

A Metropolis-féle mintavételezés a következőképpen történik. A mintapontokat Markov-lánc tagjainak tekintjük, ahol annak a valószínűsége, hogy egy új $\mathbf{r}_n^{N_n}$ konfiguráció² bekerül-e a mintába, csak a lánc előző tagjától függ. Legyenek $\mathbf{r}_m^{N_m}$ és $\mathbf{r}_n^{N_n}$ lehetséges állapotai a rendszernek, ahol az ezekhez tartozó termodinamikai valószínűségeket a 3.21 egyenlet adja (jelöljük $\mathcal{P}_m$ -mel). A Markov-láncot egy π_{mn} stochasztikus mátrix definiálja, ami az m állapotból az n állapotba való átmenet valószínűségét adja, és amelyre a következő feltételek teljesülnek:

$$\sum_m \mathcal{P}_m \pi_{mn} = \mathcal{P}_n \quad (3.25)$$

és

$$\sum_n \pi_{mn} = 1 \quad (3.26)$$

minden m -re. Egy adott kezdeti állapotból kiindulva a Markov-folyamat segítségével állítjuk elő az egymás után következő állapotok sorozatát, amelyet a fenti átmeneti mátrix irányít. A mátrix sajátvektora a Boltzmann-eloszlás által meghatározott $\mathcal{P}_m$ határeloszlás. Ehhez az ismert határeloszláshoz olyan átmeneti mátrixot kell találni, amely kielégíti a fenti feltételeket. Az említett feltételeket pl. a következő konstrukció elégíti ki:

$$\mathcal{P}_m \pi_{mn} = \mathcal{P}_n \pi_{nm}. \quad (3.27)$$

²Az n index kétszeres jelenléte arra utal, hogy mind a részecskék helyzete, mind a száma változhat a konfigurációban.

Ha szummázunk m -re és felhasználjuk a 3.26 egyenletet, akkor a 3.25 egyenletet kapjuk. Ezt nevezik a mikroszkopikus reverzibilitás feltételének is, és lényege az, hogy egyensúlyban a szimulációban az m állapotból a n -be jutás valószínűsége ugyanakkora, mint az n állapotból az m -be jutás valószínűsége. Az átmeneti valószínűség két tag szorzataként áll elő:

$$\pi_{mn} = \alpha_{mn} p_{mn}, \quad (3.28)$$

ahol α_{mn} annak a valószínűsége, hogy az m állapot után az n állapotot sorsoljuk, míg p_{mn} annak a valószínűsége, hogy ezt a sorsolást elfogadjuk.

Példaként nézzük azt az esetet, amikor az előző pontban vázolt elektrolit β típusú ionfajtájából vagy hozzáteszünk egyet a rendszerhez, vagy eltávolítunk belőle egy ilyet (a levezetésnél Valleau és Cohen [289] gondolatmenetét használom). Az $m \rightarrow n$ lépésben egy β típusú iont a szimulációs cella egy V_β térfogatába helyezünk egyenletesen sorsolt pozícióba (hogy miért kell a térfogatot β -val indexelni, s hogy miért nem kell V_β -nak feltétlenül a cella teljes térfogatának lennie, arról a 3.3 szakaszban lesz szó). Az ionok száma eggyel nő: $N_{\beta,n} = N_{\beta,m} + 1$. Az $n \rightarrow m$ lépésben egy véletlenszerűen sorsolt β típusú iont a szimulációs cella egy V_β térfogatából eltávolítunk. Az ionok száma eggyel csökken: $N_{\beta,m} = N_{\beta,n} - 1$. Annak valószínűsége, hogy egy adott pontot választunk a V_β térfogaton belül

$$\alpha_{mn} = \frac{0.5}{V_\beta}, \quad (3.29)$$

míg annak valószínűsége, hogy a V_β térfogatban lévő $N_{\beta,n}$ ionból az egyiket választjuk

$$\alpha_{nm} = \frac{0.5}{N_{\beta,n}}. \quad (3.30)$$

A 0.5 faktort az indokolja, hogy az ionbehelyezést és az ioneltávolítást azonos valószínűséggel kíséreljük meg. A mikroszkopikus reverzibilitás feltételét felírva kapjuk, hogy

$$\frac{p_{mn}}{p_{nm}} = \frac{\alpha_{nm} \mathcal{P}_n}{\alpha_{mn} \mathcal{P}_m} = \frac{V_\beta}{N_{\beta,n}} \exp \left(\frac{-(U_n - U_m) + \mu_\beta}{kT} \right). \quad (3.31)$$

A Metropolis-algoritmus úgy biztosítja a fenti feltétel érvényesülését, hogy a részecskebehelyezésre és a részecskeeltávolításra a következő elfogadási valószínűségeket írja elő:

$$p_\beta^{\text{in}} = \min \left\{ 1, \frac{p_{mn}}{p_{nm}} \right\} = \min \left\{ 1, \frac{V_\beta}{N_\beta + 1} \exp \left(\frac{-\Delta U + \mu_\beta}{kT} \right) \right\} \quad (3.32)$$

és

$$p_\beta^{\text{out}} = \min \left\{ 1, \frac{p_{nm}}{p_{mn}} \right\} = \min \left\{ 1, \frac{N_\beta}{V_\beta} \exp \left(\frac{-\Delta U - \mu_\beta}{kT} \right) \right\}, \quad (3.33)$$

ahol ΔU az illető eseményhez (ionbehelyezés vagy ioneltávolítás) tartozó energiaváltozást, N_β pedig az illető komponens ionjainak számát jelöli a V_β térfogatban az adott esemény bekövetkezése előtt. A fenti két egyenlet tömören így írható:

$$p_\beta^{\text{in/out}} = \min \left\{ 1, \frac{N_\beta!}{(N_\beta + \chi)!} V_\beta^\chi \exp \left(\frac{-\Delta U + \chi \mu_\beta}{kT} \right) \right\}, \quad (3.34)$$

ahol $\chi = 1$ behelyezésre és $\chi = -1$ eltávolításra.

Elektrolitok esetén előfordul (kettősrétegek esetén mindig így járunk el), hogy egy individuális ion behelyezése/eltávolítása helyett ionok egy elektromosan semleges csoportját (sót) helyezzünk be/távolítunk el, azaz, ν_+ kationt és ν_- aniont. Így elérhető, hogy a szimulációs cella mindig töltésszemleges maradjon. Ennek a lépésnek az elfogadási valószínűsége megkapható az individuális ionok egymás után való behelyezésénél használt valószínűségek szorzataként. Az eredmény:

$$p_{\pm}^{\text{in/out}} = \min \left\{ 1, \frac{N_+! N_-!}{(N_+ + \chi\nu_+)! (N_- + \chi\nu_-)!} V_+^{\chi\nu_+} V_-^{\chi\nu_-} \exp \left(\frac{-\Delta U + \chi\nu\mu_{\pm}}{kT} \right) \right\}, \quad (3.35)$$

ahol N_+ és N_- a kationok és anionok száma a V_+ illetve V_- térfogatokban a behelyezés/eltávolítás előtt és $\mu_{\pm}$ a behelyezett só kémiai potenciálja (3.14 egyenlet).

Amennyiben egy iont először eltávolítunk egy adott térfogatról, majd visszahelyezzük ugyanabba a térfogatra egy véletlenszerűen sorsolt helyre, akkor a klasszikus részecskeelmozdításra vonatkozó elfogadási kritériumot kapjuk:

$$p^{\text{displ}} = \min \left\{ 1, \exp \left(\frac{-\Delta U}{kT} \right) \right\}. \quad (3.36)$$

Kanonikus sokaságon csak ez az MC lépés van jelen. Ennek is két különböző fajtáját használtuk. (1) A részecskét a régi pozíciójához viszonyítva csak egy kicsit mozdítjuk el egy Δr_{max} értéken belül. Ez elsősorban folyadékokban hasznos, ahol a nagy elmozdítások esetén nagy eséllyel átlapolódás lépne fel és az elmozdítás elutasításra kerülne. Mi jellemzően az ioncsatornán belül alkalmaztuk ezt a mozgatót. (2) A részecskét bárhova elmozdíthatjuk a szimulációs cellán belül. Ez gázokban hasznos lépés, mert jó eséllyel elfogadjuk, míg kis lépésekkel nem mintavételezhetnénk hatékonyan a konfigurációs teret a híg rendszerben, ahol a részecskék nagy átlagban távol vannak egymástól. Az explicit ionokra nézve az elektrolit tömbfázisa egy ilyen híg rendszer.

3.3. Ioncsatornák szimulációjához használt speciális mintavételezési technikák

Az ioncsatornákra vonatkozó szimulációink alapvető jellemzője, hogy a rendszerben jelen van egy kis térfogatú, sűrű, inhomogén részrendszer (a csatorna) és egy nagy térfogatú, híg, homogén tömbfázis. Ez a két részrendszer egyensúlyban van egymással, sőt a szimulációk egyik fő célja annak kiderítése, hogy a tömbfázis egy adott összetétele mellett milyen lesz a csatorna szerkezete (a különböző ionok koncentrácioprofiljai a csatornában). Ehhez megfelelő számú részecskemozgatót kell elvégezni, ami a csatorna és a tömbfázis között történik. Ennek azonban többféle módja van.

Az ioncsatornákra vonatkozó szimulációink 2000-ben kezdődtek és kezdetben a modelljeink is és az eszközeink is meglehetősen kezdetlegesek voltak. Bár modelljeink fejlődtek azóta, (nem sokat, az alapelv ugyanaz), a mintavételezés szempontjából a lényeg maradt: a kicsi csatorna és a nagy tömbfázis egyensúlyának hatékony szimulálása.

Szimulációs eszközeink viszont sokat fejlődtek a kezdetektől. Kezdetben a kanonikus sokaságot használtuk [BBHS00, BHB01, BHB02, BBE⁺02, BVH⁺04]. Ekkor a tömbfázisnak ugyanabban a szimulációs cellában kell jelen lennie, mint az ioncsatornának, és a részecskecsere a két részrendszer között egy ion elmozdítását jelenti a cellán belül (3.36 egyenlet). Itt azonban az α_{mn} mátrix, ami azt vezérli, hogy az elmozdításra szánt részecskét hogy választjuk ki és

hogy azt hova helyezzük, úgy van megszerkesztve, hogy az ioncsatorna és a tömbfázis közötti mozgások száma csekély lesz. Ritkán választunk iont a csatornából való kimozgatásra, mivel kevés ion van a csatornában. Ugyanakkor, kis valószínűséggel helyezünk egy iont a tömbfázisból (általában ilyen ionokat választunk ki) az ioncsatornába, mert kicsi a csatorna térfogata. A szimulációs lépések nagy részét tehát érdektelen, a tömbfázison belül lezajló mozgásokra vesztegettük el.

2002-ben kidolgoztunk egy módszert [BHB02], ami a „*biased*” vagy „*preference sampling*” technikák közé tartozik³, ahol a számunkra fontos konfigurációkat nagyobb valószínűséggel választjuk be a mintába. Módosítjuk tehát az α_{mn} mátrixot, de a p_{mn} elfogadási valószínűséget is módosítani kell, mert a $\mathcal{P}_m$ határeloszlás nem változik. Sok ilyen módszer ismeretes, a „*cavity biased*” módszert mi is alkalmaztuk [BCS97]. Az ioncsatorna-tömbfázis egyensúly problémájára a következő „*biased*” részecskecsere-t javasoltuk: ha egy véletlenszerűen kiválasztott részecskét a tömbfázisban találunk, akkor az ioncsatornába rakjuk, míg ha az ioncsatornában találjuk, a tömbfázisba rakjuk. Az elfogadási valószínűségben a térfogatok arányával ellensúlyozni kell:

$$p^{\text{bias}} = \min \left\{ 1, \frac{V_{\text{to}}}{V_{\text{from}}} \exp \left(-\frac{\Delta U}{kT} \right) \right\}, \quad (3.37)$$

ahol V_{from} annak a térrésznek a térfogata, ahonnan a részecskét áthelyezzük a V_{to} térfogatú részbe. Az [BHB02] publikáció 2. ábrája mutatja, hogy ennek az eljárásnak az alkalmazása nagymértékben javította a mintavételezés hatékonyságát.

2006-tól új modellt vezettünk be: a dielektromos határfelületek jelenléte nagymértékben javította a csatorna szelektivitását [BVE⁺06].⁴ Ez gyakorlati szempontból azt jelentette, hogy nagyon kicsi Ca^{2+} -koncentrációkat kellett használnunk a tömbfázisban. Egyre inkább világossá vált, hogy a nagykanonikus sokaság használata többé nem megkerülhető. A nagykanonikus sokaság lehetővé tette, hogy az ioncsatornának ne a szimulációs cellában fizikailag jelen lévő tömbfázissal kelljen egyensúlyban lennie, hanem az adott kémiai potenciálokkal rögzített „virtuális” tömbfázissal. A 3.35 egyenletben adott ionbehelyezéssel illetve kivétellel tulajdonképpen a szimulációs cella és a „virtuális” tömbfázis között cseréljük a részecskéket. Az ioncsatorna tehát ily módon közvetve, a „virtuális” tömbfázis közvetítésével van egyensúlyban a cellán belüli valódi tömbfázissal.

Kezdetben a rendszerünk mindig töltéssemleges volt: ionok semleges csoportját helyeztük be a rendszerbe illetve távolítottuk el [BVE⁺06, BVE⁺07, BNV⁺07]. Ezeket az ionsoportokat kezdetben a teljes szimulációs cellába helyeztük be, azaz a 3.35 egyenletben $V_\beta = V$ a cella teljes térfogata. Ez azt eredményezte, hogy az ionbehelyezési/eltávolítási lépések nagy részét a tömbfázisra végeztük el: megintcsak, a rendszer számunkra kevésbé érdekes részére. Ekkor felmerült az ötlet, hogy egy egyensúlyban lévő rendszernek egy részrendszere is egyensúlyban van a „virtuális” tömbfázissal, tehát megtehetjük, hogy a GCMC szimulációt csak erre a részrendszerre végezzük el. Ez indokolja a V_β térfogat használatát a 3.32-3.35 egyenletekben. Olyan szimulációs lépést kell tehát végrehajtanunk, melynek során „célzottan” az ioncsatornába helyezzük be az ionokat. Ha azonban egy Ca^{2+} és két Cl^- iont helyezünk be a csatornába, a lépést jó eséllyel elutasítjuk, mivel két Cl^- sikeres behelyezése a csatornába valószínűtlen

³Jó magyarázatot nem sikerült találnom, Jedlovski Pál a valami (pl. üreg) „szerinti irányítás” kifejezést használja akadémiai doktori értekezésében.

⁴Ez egyben azt is jelentette, hogy az időigényes ICC-módszer használata óriási mértékben (a panelek számától függően akár 2 nagyságrenddel is) megnövelte számításaink időigényét. Ez egyre fejlettebb mintavételezési módszerek kifejlesztésére kényszerített minket: ha nem tudunk időt spórolni az energia számításánál, kisebb minta alapján kell elérnünk ugyanazt az eredményt.

(részben elektrosztatikus okoknál fogva, részben mert nem férnek be). Ezért a 3.35 egyenletben látható módon a különböző ionokat különböző térfogatokba helyezük be: a Ca^{2+} -iont pl. a csatornába, míg a két Cl^- iont a teljes szimulációs cellába [BNH⁺08, GB08, BVH⁺09a]. A módszert a [BNH⁺08] publikációban mutattuk be: ezen cikk 2. ábrája mutatja a módszer hatékonyságát.

Mivel az individuális ionfajták kémiai potenciáljai kezdetben nem álltak rendelkezésre⁵, kénytelenek voltunk a fent leírt módszert alkalmazni. Amikor azonban μ_α meghatározására kifejlesztettünk egy hatékony módszert (ld. 3.4 szakasz és [MB10]), elgondolkoztunk azon, hogy a két Cl^- behelyezése szükségtelenül lecsökkenti az elfogadási valószínűséget (a valószínűségek szorozódnak) és hogy mi lenne, ha individuális ionok behelyezésével/eltávolításával dolgoznánk (3.32 és 3.33 egyenletek). A szimulációs cellának ugyanis nem feltétlenül kell elektromosan semlegesnek lenni a szimuláció minden pillanatában: a töltés fluktuálhat. Nagy átlagban persze arra kell törekednünk, hogy a töltésszemlegesség fennálljon, tömbfázisban pedig egyenesen elengedhetetlen. A cella egy résztérfogatának (pl. az ioncsatornának) meg még nagy átlagban sem kell töltésszemlegesnek lenni.

2009-től tehát a cella különböző résztartományaiba való individuális ionbehelyezésekkel dolgozunk [MGN⁺09, RBK10, MBV⁺10, GFB⁺11, BGH⁺11, CBGK12]. Ez megint javított valamit a mintavételezés hatékonyságán. Legnagyobb előnye az, hogy nem kell nagyon nagy tömbfázissal dolgoznunk a szimulációs cellában. A tömbfázis egyetlen szerepe ilyenkor, hogy egy árnyékoló, semlegesítő háttérrel biztosítson az ioncsatornának és szűk környezetének. Ami azt illeti, azt találtuk, hogy az ioncsatornában gyakorlatilag ugyanazokat az eredményeket kaptuk, ha (szemtelenül kevés) 20 vagy ha 200 Na^+ -iont használtunk a szimulációban⁶. A különbség gép időben számottevő, mivel kevesebb ionpárra kell energiát számolni.

Az összes, fent vázolt mintavételezés azonos eredményt adott (ennek ellenőrzésére különös figyelmet fordítottunk), de különböző idő alatt. Abból a szempontból, hogy egy inhomogén tartomány egyensúlyban van egy tömbfázissal, a kettősrétegek az ioncsatornához hasonló rendszereknek tekinthetők. Ott azonban a fent vázolt problémák nem merültek fel, mivel a kettősréteg kiterjedése nagy. Valójában a kettősrétegekre vonatkozó szimulációink döntő többségét kanonikus sokaságon végeztük.

3.4. Adott koncentrációkhoz tartozó kémiai potenciálok meghatározása

Nagykanonikus sokaságon a kémiai potenciálok (μ_α) a független termodinamikai állapotjelzők, míg a részecskeszám fluktuál és a szimuláció végén sokaságátlagként (3.22 egyenlet) kapjuk: $\langle N_\alpha \rangle$. A koncentrációkat ebből számoljuk: $\langle c_\alpha \rangle = \langle N_\alpha \rangle / V$. Az esetek többségében viszont olyan rendszereket szeretnénk vizsgálni, amelyeknek az összetétele (tehát a komponensek koncentrációi) rögzített. A GCMC szimulációk hátrányaként éppen azt szokás felhozni, hogy nem tudjuk előre, hogy mely kémiai potenciálok $\{\mu_\alpha\}$ állítják elő a kívánt koncentrációkat $\{c_\alpha\}$.

A kémiai potenciálok számítására a legelterjedtebb eljárás a Widom-féle tesztrészecske-módszer [303,304]. Ebben a GCMC szimuláció részecskebehelyezési lépéséhez hasonló módon részecskét helyezünk be a rendszerbe, de ezek nem igazi, hanem „szellemrészecskék”: csak

⁵Ezek meghatározása távolról sem triviális probléma, ld. a következő szakaszt.

⁶A magyarázat az, hogy az ioncsatorna $-4e$ töltése egy olyan erős energiavölgyként viselkedik a belépő kationok számára, hogy ahhoz képest a körülvevő tömbfázis hatása elhanyagolható. Az, hogy melyik kationból lép be több a csatornába (szelektivitás), a „virtuális” tömbfázissal való egyensúly alapján dől el.

mintavételezésre szolgálnak. A módszer részleteiről a következő szakaszban szólok részletesen, itt most a módszer korlátairól ejtek néhány szót. A Widom-módszer alapvetően kanonikus vagy NpT sokaságon működik, de a következő szakaszban és az A.6 Függelékben megmutatom, hogy nagykanonikus sokaságon is használható⁷. Rögzített összetételű rendszerrel viszont óhatatlanul beleütközünk abba a problémába, hogy ezek a sokaságok rosszul kezelik a sűrűségfluktuációkat, mivel a részecskék száma egész szám kell hogy legyen. Ahhoz, hogy a sűrűségfluktuációkat megfelelően mintavételezni tudjuk, általában nagy rendszerek szükségesek. Ha például egy olyan elegyben akarjuk a kémiai potenciálokat meghatározni, ahol az egyik komponens sokkal kisebb koncentrációban van jelen (az ionszatórnákra vonatkozó összetételek általában ilyenek, pl. 10^{-4} M CaCl_2 és 0.1 M NaCl), akkor megfelelően nagyméretű rendszert kell használnunk, hogy a kisebb koncentrációjú komponensből is legyen elegendő a szimulációs cellában (a példánál maradva: 10 Ca^{2+} és 1000 Na^+). Nagykanonikus sokaságon ilyen gondunk nincs, mivel a sűrűség nemcsak helyileg, hanem globálisan is fluktuálhat (ezért kisebb rendszerek használata is lehetséges) és akár egynél kevesebb Ca^{2+} is lehet a rendszerben, mert az átlagos részecskeszámokra törtszámok megengedettek.

Ezért felmerült az igény, hogy az adott koncentrációkhoz tartozó kémiai potenciálok meghatározására egy olyan módszert fejlesszünk ki, ami nagykanonikus sokaságon működik. A módszerre való igény jogosultságát jelzi, hogy velünk párhuzamosan Lamperski [157, 158, 160, 161] is kifejlesztett egy hasonló módszert. A különbségeket és a hasonlóságokat röviden bemutatok ebben a szakaszban. Nyilvánvaló, hogy a módszernek egy iteratív eljárásnak kell lennie: kiindulunk a kémiai potenciálok valamely kezdeti értékeiből, ezekkel végrehajtunk egy GCMC szimulációt, és az eredményül kapott koncentrációkból egy jól definiált algoritmussal új kémiai potenciálokat számolunk. Ezeket használjuk aztán a következő iterációban futtatott GCMC szimulációban, amikből újabb koncentrációkat kapunk, és így tovább. Az eljárás lelke láthatóan az az algoritmus, amivel a kémiai potenciálokat újraszámoljuk.

Az általunk javasolt algoritmust Adaptív GCMC (A-GCMC) módszernek neveztük el [MB10] (az Inverz GCMC elnevezést Lamperski sajnos lefoglalta [157]). Az algoritmus lényege a következő:

- Kezdeti értékeket választunk a többlet kémiai potenciáloknak: $\mu_\alpha^{\text{EX}}(0)$ (minden α -ra). Ezekből a következőképpen számoljuk a konfigurációs kémiai potenciálokat: $\mu_\alpha(1) = kT \ln c_\alpha^{\text{targ}} + \mu_\alpha^{\text{EX}}(0)$, ahol c_α^{targ} a megcélzott koncentrációkat jelöli, azokat tehát, amikhez a kémiai potenciálokat meg akarjuk határozni.
- Ezeket a konfigurációs kémiai potenciálokat egy GCMC szimuláció inputjaként (ld. 3.34 egyenlet) használjuk és a koncentrációkat sokaságátlagként kapjuk: $\langle c_\alpha(1) \rangle$. Ezekből a többlet kémiai potenciált, mint az iteráció kimenetét a $\langle \mu_\alpha^{\text{ex}}(1) \rangle = \mu_\alpha(1) - kT \ln \langle c_\alpha(1) \rangle$ egyenletből kapjuk.
- A következő iteráció bemeneti paramétereként ezt a számított többlet kémiai potenciált használjuk, tehát $\mu_\alpha(2) = kT \ln c_\alpha^{\text{targ}} + \langle \mu_\alpha^{\text{ex}}(1) \rangle$.
- Általánosan a következő egyenlet foglalja össze az iterációs algoritmus lényegét:

$$\mu_\alpha(n+1) = \mu_\alpha(n) + kT \ln \frac{c_\alpha^{\text{targ}}}{\langle c_\alpha(n) \rangle}. \quad (3.38)$$

⁷Ez utóbbi esetben persze nem a kémiai potenciál meghatározása a cél, mert azt már ismerjük, lévén a nagykanonikus sokaságot használjuk.

Az algoritmust akkor is alkalmazhatjuk, ha nem individuális részecskéket, hanem ionok egy töltésszemleges csoportját helyezzük be/távolítjuk el (3.35 egyenlet). Az ennek megfelelő egyenlet:

$$\mu_{\pm}(n+1) = \mu_{\pm}(n) + kT \ln \frac{\left(c_{+}^{\text{targ}}\right)^{\nu_{+}/\nu} \left(c_{-}^{\text{targ}}\right)^{\nu_{-}/\nu}}{\langle c_{+}(n) \rangle^{\nu_{+}/\nu} \langle c_{-}(n) \rangle^{\nu_{-}/\nu}}. \quad (3.39)$$

Ahogy az iteráció halad előre, $\mu_{\alpha}(n+1) - \mu_{\alpha}(n) \rightarrow 0$, ahogy $c_{\alpha}^{\text{targ}} / \langle c_{\alpha}(n) \rangle \rightarrow 1$. Az elérés konvergál, amennyiben a szimulációból kapott $\langle c_{\alpha}(n) \rangle$ érték pontos. Ez azonban sohasem pontos, a szimuláció mindig egy statisztikus hibával szolgáltatja az eredményeket. Miután tehát az iteráció „bekonvergált” a végeredmény közelébe, egy adott pontosságnál jobban nem tudjuk megközelíteni a végeredményt, a kémiai potenciálok a végeredmény körül fluktuálnak. Mivel a szimuláció pontossága annak hosszától függ, pontosabb eredményt kapunk, ha hosszabb szimulációkat futtatunk. Ez persze a számítási idő rovására megy. Mindezt a 3.1a ábra szemlélteti. A szaggatott vonallal jelzett görbét tízszer hosszabb szimulációkkal kaptuk, mint a folytonos fekete vonallal ábrázolt görbét. Ez utóbbi mindig az átlagérték körül marad, de egy adott pontosságnál jobban nem közelíti meg: egy adott tartományon belül fluktuál. A másik jóval közelebb került a végeredményhez, de az adott számítási időből csak 6 iterációra futotta.

Lamperski [157] eljárásának a lényege az, hogy a többlet kémiai potenciált egy rögzített $\Delta\mu_{\alpha}^{\text{EX}}$ értékkel növeli vagy csökkenti attól függően, hogy a szimulációból kapott koncentráció kisebb vagy nagyobb az előírtnál:

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha}^{\text{EX}}(n+1) &= \mu_{\alpha}^{\text{EX}}(n) + \Delta\mu_{\alpha}^{\text{EX}} & \text{ha } \langle c_{\alpha}(n) \rangle < c_{\alpha}^{\text{targ}} \\ \mu_{\alpha}^{\text{EX}}(n+1) &= \mu_{\alpha}^{\text{EX}}(n) - \Delta\mu_{\alpha}^{\text{EX}} & \text{ha } \langle c_{\alpha}(n) \rangle > c_{\alpha}^{\text{targ}}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

A $\Delta\mu_{\alpha}^{\text{EX}}$ növekmény értéke egy választható paraméter. Ebben az eljárásban a többlet kémiai potenciál értékei jól definiált szintek között „ugrálnak” az iteráció során⁸. A 3.1b ábrán ezt a folytonos fekete vonal ábrázolja. Az ábra mindkét részében látható, hogy van egy konvergáló szakasz, majd utána fluktuáló szakasz.

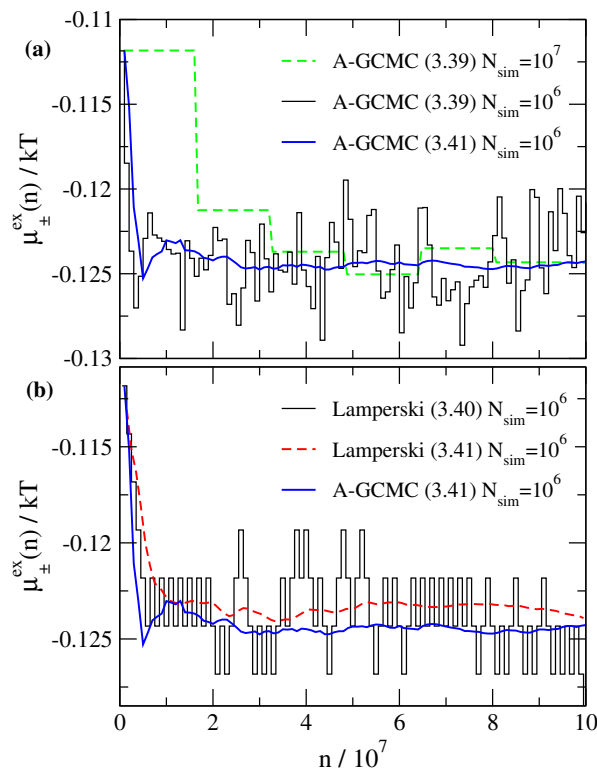
Lamperski eljárásának másik eleme, hogy a végeredményt az iterációkban számolt kémiai potenciálok átlagolásából kapja:

$$\overline{\mu_{\alpha}^{\text{EX}}}(n) = \frac{1}{n - [0.2n]} \sum_{i=[0.4n]}^n \mu_{\alpha}^{\text{EX}}(i). \quad (3.41)$$

Az egyenlet lényege, hogy az első n iterációban számolt kémiai potenciálokat átlagoljuk, de az elejéről 20 %-ot (vagy amennyit akarunk) eldobunk, hogy csak az iteráció fluktuáló szakaszát vegyük bele az átlagba. A 3.1b ábrán a szaggatott piros vonal jelzi az átlagolt eredményt a Lamperski-módszer esetében.

A 3.39 algoritmust 2008-as publikációnkban közzétettük [MGB08], de a lehetőség, hogy az átlagolást a mi algoritmusunk esetén is alkalmazni lehetne, csak később, Lamperski eljárása által inspirálva jutott eszünkbe [MB10]. Az átlagolás eredményét az A-GCMC algoritmus esetében a folytonos kék vonal mutatja a 3.1 ábrán. A 2008-as cikkben valójában kétféle algoritmust publikáltunk, a másikat az A.5 Függelékben mutatom be.

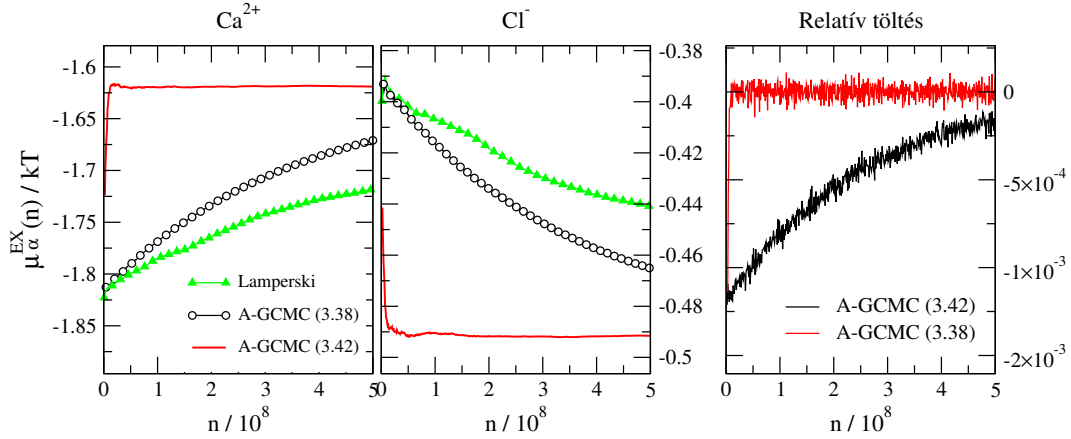
⁸Kristóf és *mtsai*. [152] egy hasonló eljárást alkalmaztak nemionos polidiszperz rendszerre, ahol azonban nem a koncentráció, hanem maga a polidiszperzitás volt a célfüggvény., és pszeudo-eloszlásfüggvényt használták a kémiai potenciál helyett.



3.1. ábra. Az A-GCMC és a Lamperski algoritmusok összehasonlítása. A só többlet kémiai potenciálja a szimulációs lépések függvényében egy 1:1 elektrolitra ($d_+ = d_- = 4.25 \text{ \AA}$) 1.003 M megcélzott koncentrációra ($\epsilon = 78.65$, $T = 298.15 \text{ K}$). (a) Az A-GCMC-módszer (3.39 egyenlet) által adott eredmények két különböző szimulációs hosszra láthatók: $N_{\text{sim}} = 10^6$ (fekete vonal) és $N_{\text{sim}} = 10^7$ (szaggatott zöld vonal). A vastag kék görbe a fekete vonal átlaga a 3.41 egyenlet alapján. (b) A Lamperski algoritmus (3.40 egyenlet) által adott eredmény átlagolás nélkül (fekete vonal) és átlagolással (szaggatott piros vonal) $N_{\text{sim}} = 10^6$ szimulációs hossz használatával. A kék vonal az A-GCMC megoldást jelzi (ugyanaz, mint az (a) paneleken). Az iterációkat az MSA-megoldásoktól kezdtük. Az ionok száma: $\langle N_+ \rangle = \langle N_- \rangle = 500$ (forrás: [MB10]).

Bár Lamperski [157] az algoritmusát úgy publikálta, hogy az alkalmas individuális ionok kémiai potenciáljainak meghatározására is, mikor kipróbáltuk akár a saját, akár az ő algoritmusát, rendkívül rossz konvergenciát tapasztaltunk. Ezt mutatja a 3.2 ábra, ahol MSA-megoldásból kiindulva ábrázolom egy CaCl_2 oldatban a két ion kémiai potenciálját a lépésszám függvényében. Mind az A-GCMC (fekete körök), mind a Lamperski-módszer (zöld háromszögek) rendkívül rossz konvergenciát mutat, pedig az MSA-megoldás általában egész jó becslést ad (ld. 3.1 ábra).

A jelenség magyarázata, hogy a kiindulási kémiai potenciálok nem feltétlenül produkálnak egy töltésemleges rendszert (miért tennék?). Ekkor azonban egy tértöltés jelenik meg a rendszerben (ld. a 3.2 ábra jobb oldali panelje), amivel a kationok és az anionok ellenkező előjellel hatnak kölcsön. Ez a kölcsönhatás a kation és az anion esetében ellenkező előjelű eltérést produkál a kémiai potenciálban. Érdekes módon, az ezekből a sóra számolt kémiai potenciál pontosabbnak tűnik, mivel ezek a hibák kioltják egymást (ld. a [MB10] publikáció 6. ábráját). A szimulált állapotpont mégsem az, amire kíváncsiak vagyunk, a koncentrációk el vannak csúszva.



3.2. ábra. Az A-GCMC és a Lamperski algoritmusok konvergenciája individuális kémiai potenciálok meghatározására CaCl_2 esetében ($d_{\text{Ca}^{2+}} = 1.98 \text{ \AA}$, $d_{\text{Cl}^-} = 3.62 \text{ \AA}$, $[\text{CaCl}_2] = 0.1 \text{ M}$, az ionok száma: $\langle N_{\text{Ca}^{2+}} \rangle = 500$, $\langle N_{\text{Cl}^-} \rangle = 1000$). A két bal oldali panel a Ca^{2+} és Cl^- ionok többlet kémiai potenciálját mutatja többféle módszer használatával. Fekete körök: A-GCMC korrekció nélkül (3.38 egyenlet), zöld háromszögek: Lamperski-módszere (3.40 egyenlet), piros vonal: A-GCMC korrekcióval (3.43 egyenlet). A szimulációs hossz: $N_{\text{sim}} = 10^6$. A jobb oldali panel a rendszer töltését mutatja 500 Ca^{2+} töltéséhez viszonyítva az A-GCMC-módszerek esetében korrekcióval és anélkül (forrás: [MB10]).

A hiba korrigálására egy energiakorrekció bevezetését javasoltuk, amit Sloth és Sørensen [258] munkája inspirált. Ők a Widom-féle tesztrészecske-módszer korrigálására javasolták ezt az energiát, amikor individuális tesztrészecskét inzertálnak a rendszerbe⁹. Ekkor az inzertált ionnal mintegy „túltöltjük” a rendszert, így az inzertált ion ellenionjának töltésével való kölcsönhatással ellensúlyozni kell. Sloth és Sørensen [258] javaslata az volt, hogy ezt a töltést állandó tértöltésként „kenjük szét” a szimulációs cellában. A tesztrészecskét a kocka alakú cella középpontjába helyezve, az ezzel a tértöltéssel való kölcsönhatás kiintegrálható.

Esetünkben a cellában levő többlettöltés valódi töltés és nem virtuális ionok virtuális ellenionjainak töltése. Ez a töltés minden iterációban pontosan számítható a

$$\langle Q(n) \rangle = \sum_{\alpha} e z_{\alpha} \langle N_{\alpha}(n) \rangle \quad (3.42)$$

egyenlet alapján. A 3.38 egyenletben adott algoritmus kiegészítése arra az esetre, amikor individuális töltött részecskéket helyezünk be/távolítunk el a szimulációban tehát a következő.

- Minden iterációban számítjuk az L^3 cellában lévő $\langle Q(n) \rangle$ nettó töltést.
- Az $(n + 1)$. iterációhoz a kémiai potenciál a következő egyenletből számítandó:

$$\mu_{\alpha}(n + 1) = \mu_{\alpha}(n) + kT \ln \frac{c_{\alpha}^{\text{targ}}}{\langle c_{\alpha}(n) \rangle} - \frac{z_{\alpha} e \langle Q(n) \rangle}{32\pi\epsilon_0\epsilon L} K. \quad (3.43)$$

- Az utolsó tag a $z_{\alpha} e$ töltésű ionnak a $\langle Q(n) \rangle$ háttértöltéssel való kölcsönhatását írja le, ahol

$$K = \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \frac{dx dy dz}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = 2 \left[6 \ln(2 + \sqrt{3}) - \pi \right] \quad (3.44)$$

⁹Ugyanerre a problémára Svensson és Woodward [266] egy másik módszert javasolt.

állandó.

A 3.2 ábra tisztán mutatja, hogy az ezzel a korrekcióval kiegészített algoritmus (piros vonalak) kiváló konvergenciát szolgáltat.

Hogy Lamperski alkalmazott-e valami hasonló korrekciót, vagy hogy egyáltalán találkozott-e ezzel a problémával, nem ismeretes előttünk. A cikkeiben nem találtunk erre való utalást. A Lamperski-módszer más hiányosságaira is felhívtuk a figyelmet [MB10]. (1) Az egyik az, hogy a többlet kémiai potenciál csak diszkrét értékeket vehet fel. A mi algoritmusunkban nincs ilyen megkötés. (2) A Lamperski-algoritmusban a kémiai potenciál csak $\Delta\mu_\alpha^{\text{EX}}$ lépésekben változhat. Ez behatárolja azt, hogy milyen gyorsan tud konvergálni (ld. a [MB10] cikk 4. ábráját). A mi algoritmusunkban a kémiai potenciál bármekkorát „ugorhat”. (3) Végül, a $\Delta\mu_\alpha^{\text{EX}}$ mennyiség egy plusz paraméter a Lamperski-módszerben (a mienkben nincs ilyen). Megválasztása nagyban befolyásolja az algoritmus konvergenciáját (ld. a [MB10] cikk 3. ábráját). Ha pl. $\Delta\mu_\alpha^{\text{EX}}$ túl kicsi, az lassú konvergenciát okoz, ha viszont túl nagy, az pontatlan végeredményhez vezet.

A [MB10] publikáció 1. ábrája mutatja, hogy a nagykanonikus sokaságon számított kémiai potenciáloknak kisebb a rendszerméret-függése, mint a kanonikus sokaságon valamelyik Widom-módszerrel [258, 266, 303] számított kémiai potenciáloknak.

A módszert évek óta rutinszerűen használjuk a kettősrétegek és ioncsatornák nagykanonikus szimulációjához, általában probléma nélkül. Az algoritmus robusztus: nem érzékeny a kezdeti feltételekre. Még ha az ideális gáz állapotot ($\mu_\alpha^{\text{EX}} = 0$) használjuk kezdeti feltételként, akkor is viszonylag gyorsan konvergál (ld. a [MB10] cikk 4. ábráját). Problémákkal alacsony hőmérsékleteken (amikor a Coulomb-kölcsönhatások erősebbek) találoztunk, ekkor óvatosabban kell eljárni: hosszabb szimulációkat kell futtatni. A módszert rajtunk kívül más kutatócsoport is használatba vette [48, 305, 315].

3.5. A többlet kémiai potenciál és komponenseinek számítása

A dolgozat egyik fő motívuma az ionszelektivitás vizsgálata, különösen az ioncsatornák esetében, de van egy ezzel foglalkozó publikációnk a kettősrétegek témakörében is [VGB07]. Ha szelektivitásról beszélünk, szükség van a szelektivitás mechanizmusának energetikai jellemzésére.

Egy részecskének egy adott kötőhelyhez való kötődését azzal a szabadentalpia különbséggel szokták jellemezni, ami azon két állapot között van, amikor is a részecske oldatban (esetleg vákuumban) illetve az adott kötőhelyen tartózkodik. A kötőhelyért versengő két különböző típusú részecske közötti szelektivitás ezek szerint a két részecskére vonatkozó szabadentalpiák különbségével jellemezhető. Végső soron tehát szabadentalpia különbségek számítása a feladat, aminek az elvi alapjait Kirkwood [143] és Zwanzig [316] már a múlt század közepén lefektették, de a gyakorlatban csak a számítógépek megjelenésével vált lehetővé [26, 30, 45, 187, 269, 275, 276, 303, 304]. Zwanzig egy perturbációs formalizmusként vezette be két állapot (1 és 2) közötti szabadentalpia különbség számítását:

$$\Delta G = G(2) - G(1) = -kT \ln \langle \exp(-\Delta U/kT) \rangle_1, \quad (3.45)$$

ahol ΔU két tetszőleges, az 1 és 2 állapotokban vett konfiguráció közötti energiakülönbség és $\langle \cdots \rangle_1$ sokaságátlagot jelöl az 1 állapotban. A 2 állapot egy kis perturbációt jelent az 1 állapothoz képest („Free Energy Perturbation” (FEP) módszer). A gyakorlatban a két állapot

viszonylag messze is lehet egymástól; ilyenkor a szabadentalpia-különbség meghatározása kis lépések sorozatán keresztül történik (termodinamikai integrálás).

Esetünkben az ionok egy tömbfázisú elektrolitból „érkeznek” a „kötőhelyre”¹⁰, ezért a szabadentalpia különbséget a tömbfázisbeli (szolvatációs vagy hidratációs) szabadentalpiához viszonyítva írjuk fel:

$$\Delta G_i = G_i(\text{filter}) - G_i(\text{B}), \quad (3.46)$$

ahol B a tömbfázist („*bath*”) jelöli, míg a „*filter*” jelölést azért alkalmazom, mert a „kötőhely” általában az ionsatorna szelektív szűrőjét („*selectivity filter*”) jelenti. A fenti egyenlet két tagja természetesen külön-külön is számítható a 3.45 egyenletből, ha feltesszük, hogy az 1 állapotban az ion vákuumban, míg a 2 állapotban vagy a „kötőhelyen” ($G_i(\text{filter})$) vagy a tömbfázisban ($G_i(\text{B})$) tartózkodik. A $G_i(\text{B})$ mennyiségre pl. az

$$G_i(\text{B}) = -kT \ln \langle \exp(-\Delta U^{\text{B}}/kT) \rangle_{\text{B}} = \mu_i^{\text{EX}} \quad (3.47)$$

egyenlet vonatkozik. Ez az egyenlet formálisan megfelel a Widom-féle tesztreszcse [303] módszernek, ahol egy „szellemrészcskét”¹¹ adunk a rendszerhez egyenletesen sorsolt pozícióba, és ΔU^{B} a tesztreszcse energiája az adott konfigurációban. Az egyenlet valójában a többlet kémiai potenciált szolgáltatja. Amikor tehát az egy darab részecske behelyezéséhez szükséges szabadentalpiáról van szó, a többlet kémiai potenciálról beszélünk.

Widom 1963-ban [303] majd Jackson és Klein 1964-ben [136] egy általánosabb tétel, a potenciáeloszlás-tétel („*Potential Distribution Theorem*”, PDT) formájában fogalmazták meg azt, ami aztán később inkább egy szimulációs eszközként, a Widom-féle tesztreszcse-módszerként híresült el. Eszerint a többlet kémiai potenciál, mint a rendszer egy mérhető termodinamikai állapotjelzője, kapcsolatba hozható az intermolekuláris kölcsönhatásokkal a következő módon:

$$e^{-\mu_i^{\text{EX}}/kT} = \langle e^{-\Delta U_i/kT} \rangle = \int \mathcal{P}_i(E) e^{-E/kT} dE, \quad (3.48)$$

ahol $\mathcal{P}_i(E)$ az átlagolásnak megfelelő valószínűségi eloszlásfüggvény. Az egyenlet tehát az inzertált részecske energiáját kapcsolja a többlet kémiai potenciálhoz, ezért egy lokális információtól függő statisztikus mechanikai tárgyalásmódnak tekinthető. Ha egy nagyobb rendszer kis részrendszerére írjuk fel, akkor az egyenlet nem függ attól, hogy a nagyobb rendszert milyen sokaságon kezeljük (tehát hogy az átlagolást a 3.48 egyenletben milyen sokaságon végezzük), amennyiben a nagyobb rendszer elég nagy. Beck, Paulaities és Pratt [27] egy egész könyvet szenteltek a PDT témájának, amire ezúton hívom fel a olvasó szíves figyelmét. Widom később megmutatta, hogy a PDT inhomogén rendszerek esetében is érvényes [304], és hogy egyensúlyban a PDT által definiált kémiai potenciál (Widom általánosított kémiai potenciálnak nevezi) állandó. A 3.9 egyenlet értelmében $\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ ilyenkor helyfüggő.

A szabadentalpia különbség tehát a többlet kémiai potenciálok különbségeként áll elő:

$$\Delta G_i = \Delta \mu_i^{\text{EX}} = \mu_i^{\text{EX}}(\text{filter}) - \mu_i^{\text{EX}}(\text{B}). \quad (3.49)$$

Ezen a ponton három megjegyzést látok szükségesnek:

¹⁰ A „kötőhelyet” innentől idézőjelek közé teszem jelezvén azt, hogy a „kötőhely” fogalma a mi esetünkben nem egyértelműen definiált. Általában azt a térrészt értjük alatta, ahol a lokális ionkoncentráció sokkal nagyobb, mint a tömbfázisban.

¹¹ A „szellemrészcse” elnevezés azért használatos, mert az inzertált részecskét nem hagyjuk benne a szimulációs cellában, ily módon tehát nem „valódi” részecske.

1. Erősen szelektív rendszerekben (mint például az ioncsatorna szelektív szűrője) a koncentrácioprofil és emiatt a többlet kémiai potenciál profil is tág határok között változik. A $\mu_i^{\text{EX}}(\text{filter})$ mennyiség tehát nem konstans, hanem helyfüggő. Következésképpen $\Delta\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ is helyfüggő. A „kötőhellyel” való asszociáció tehát nem jellemezhető egy jól meghatározott számmal (ΔG_i), hanem a kötődés energetikája egy függvénnyel jellemezhető. Pontosabban, a $\Delta\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ függvénynek egy számmal való helyettesítése egyfajta közelítés, és van, amikor nem túl jó közelítés. Véleményünk szerint az ioncsatornák esete egy ilyen eset.

Ioncsatornák szelektivitási vizsgálatára még ma is elterjedt módszer a kémiai reakciók kinetikájánál használt differenciálegyenletek megoldása, ahol az ionnak az ioncsatornában való különböző (kötött, nem kötött, stb.) állapotaihoz szabadentalpia-értékeket rendelnek, és ezekből az Eyring-egyenlet segítségével sebességi illetve egyensúlyi (disszociációs) állandókat képeznek. Az elképzelés több sebből vérzik. Amellett, hogy nehezen vagy csak erőltetetten lehet ezekhez a modellekhez fizikai képet rendelni, a szabadentalpia-értékek nem konstansok, és függenek a külső körülményektől, mint például az elektrolit összetételétől. A szimulációs módszerek fejlődésével ezeket a modelleket fokozatosan leváltják a valódi, mikroszkopikus szinten felállított modellek és statisztikus mechanikai módszerek¹².

2. A másik dolog, ami fölött gyakran elsiklanak az az, hogy $\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ függ a tömbfázisbeli oldat összetételétől (többek között azért, mert $\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{B})$ függ tőle). Ezt később, az eredmények bemutatásakor kvantitatíve is demonstrálni fogom. Ez azért érdekes, mert MD szimulációs vizsgálatokban [31, 199–202, 229, 234, 295, 296] a ΔG_i -t egy többé-kevésbé jól definiált „kötőhelyen” a tiszta vízhez, azaz a végtelenül híg elektrolithoz képest vizsgálják. Ez már csak azért is problémás, mert az ioncsatornák szelektivitására pontosan olyan kísérletekből nyernek ismereteket, amelyek során a vezetőképességet a tömbfázisbeli koncentráció(k) függvényében mérik. Ezért úgy véljük, hogy a $\Delta\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ értékeket a tömbfázis összetételének függvényében ildomos közölni.
3. A harmadik megjegyzés speciálisan az ioncsatornákra vonatkozik. Mivel a szelektivitást a csatornán átfolyó árammal mérik, az, hogy a „kötőhelyen” (ahol nagy az ionkoncentráció) átlagosan mennyi ion adszorbeálódik, csak a történet egyik része. Legalább ennyire fontos az, hogy mennyire kevés ion van jelen azokban a régiókban, ahol az ionkoncentráció kicsi. A tranzistorok mintájára [86] ezeket a zónákat kiüresedési zónáknak („*depletion zones*”) nevezzük [105, 194] [BNV⁺07, GB08, BVH⁺09a]. Ezek a zónák ugyanis ugyanúgy (ha nem jobban) hozzájárulnak a csatorna vezetőképességéhez: a csatornát a hossz tengelye mentén felosztva kis zónákra, ezek a zónák sorba kötött ellenállásokat képeznek. Ha egy ilyen kiüresedési zónának nagy az ellenállása (mert nem akad ott elég töltéshordozó), akkor az az egész csatorna ellenállását is naggyá teszi. Az ioncsatorna „sorba kötött ellenállások” modelljéről később részletesen lesz szó, itt csak a többlet kémiai potenciálprofillal való kapcsolatára mutatok rá. Ahol kicsi a koncentráció, ott szükségképpen nagy a $\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})$, tehát végeredményben egy szabadenergia gát tehet a kiüresedési zónák kialakulásáról. Ez megint csak azt az állításunkat támasztja alá, hogy egy szám helyett egy függvény megadása szükséges a szelektivitás energetikai jellemzéséhez.

¹²A kérdésről érdekes vita folyt a *J. Gen. Physiol.* hasábjain [15, 166, 183, 190, 195], aminek aktív résztvevője volt Wolfgang Nonner és Bob Eisenberg is.

A többlet kémiai potenciál komponensekre való felosztása a 2.1 szakaszban megadott energiatagok (2.8 egyenlet) mentén történik. A jelölés egyszerűsítése miatt a Widom-féle mintavételezésre [303, 304] vezessük be a következő operátort:

$$\mathcal{W}(U(\mathbf{r})) = -kT \ln \left\langle e^{-U(\mathbf{r})/kT} \right\rangle, \quad (3.50)$$

ahol egy iont inzertálunk a $\mathbf{r}$ pozíció körüli kis ΔV térfogatelembe, számoljuk a behelyezéshez tartozó $U(\mathbf{r})$ energiatagot (ennek nem feltétlenül kell a teljes energiának lennie), képezzük a Boltzmann-faktor sokaságátlagát, majd vesszük ezen átlag negatív logaritmusát. A végeredmény függ $\mathbf{r}$ -től, mégpedig $U(\mathbf{r})$ -en keresztül, azaz azon a pozíción keresztül, ahova a teszt részecskét behelyezzük.

A többlet kémiai potenciál komponensekre való bontásának ötlete Dirk Gillespietől származik, aki egy sűrűségfüggvény („*Density Functional Theory*”, DFT) elmélet keretein belül végezte el a komponensekre bontást (ld. A.9 függelék). A DFT keretein belül egy ilyen felbontás egyértelmű, mivel a szabadenergia funkcionált eleve a különböző potenciátagoknak (merevgömb, Coulomb) megfelelő járulékok összegeként írta fel. Valójában a többlet kémiai potenciál egy ilyen felbontása sosem egyértelmű.

Vegyünk két energiatagot, U_A és U_B , amelyek két különböző típusú kölcsönhatásnak felelnek meg (A és B). Mivel a többlet kémiai potenciál is egy additív mennyiség, definiálhatunk eme két kölcsönhatás-típusnak megfelelő tagokat (μ_A^{EX} és μ_B^{EX}), melyekre fennáll, hogy

$$\mu_{A+B}^{\text{EX}} = \mu_A^{\text{EX}} + \mu_B^{\text{EX}}. \quad (3.51)$$

Ezeknek a tagoknak a definiálása viszont nem egyértelmű, többféleképpen történhet. Megtehetjük, hogy a Widom-féle teszt részecske-módszerrel számoljuk (3.50 egyenlet) ezt a két tagot. Ezen két tag összege azonban *csak akkor* adja a teljes többlet kémiai potenciált, ha az A és B kölcsönhatások egymástól függetlenek. Egy sokrészecskés, kölcsönható rendszerben (mint pl. az elektrolit) ez általában nem igaz, tehát

$$\mu_{A+B}^{\text{EX}} = \mathcal{W}(U_{A+B}) \neq \mathcal{W}(U_A) + \mathcal{W}(U_B). \quad (3.52)$$

A többlet kémiai potenciálnak az energia felosztásán alapuló bármilyen felbontása tehát törvényszerűen tetszőleges. Lehetséges azonban egy olyanfajta felbontás, ami fizikai elveken nyugszik és ezért segít az ionszelektivitás mechanizmusának energetikai megértésében. Ezt a felbontást ismertetem ebben a szakaszban.

Először is nézzük, hogyan írjuk fel egy ionfajta konfigurációs kémiai potenciálját egy ideális elegyben:

$$\mu_i^{\text{id.sol.}} = kT \ln c_i + z_i e \bar{\phi}, \quad (3.53)$$

ahol $\bar{\phi}$ az átlagos elektromos potenciál az oldatban. Ebben a közelítésben a többlet kémiai potenciál az ionnak ezzel az átlagos térrel való kölcsönhatását jelenti, az ionokat pedig ponttöltésként modellezzük. Az ezt a közelítést alkalmazó elméleteket szokás átlagtér („*mean field*”, MF) elméleteknek nevezni. A Poisson-Boltzmann (PB) egyenlet megoldása (pl. a Gouy-Chapman-elmélet [56, 109] a kettősrétegekre) ebbe a kategóriába tartozik. Még ma is széles körben használják ezeket az elméleteket. Szerencsés ezért úgy megalkotni $\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ felbontását, hogy az MF-elméletekkel való összevetés lehetséges legyen.

Ehhez először definiáljuk az MF elektromos potenciálokat a 2.2, 2.4, és 2.7 egyenletek segítségével. Az ionok által közvetlenül keltett átlagos elektromos potenciál:

$$\bar{\phi}^{\Pi}(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{\alpha} z_{\alpha} \psi^{\Pi}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{\alpha}) \right\rangle. \quad (3.54)$$

Az ezen ionok által indukált polarizációs töltések által keltett átlagos elektromos potenciál:

$$\bar{\phi}^{\text{ID}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{\alpha} z_{\alpha} \psi^{\text{ID}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_{\alpha}) \right\rangle. \quad (3.55)$$

A Widom-módszer során inzertált ion által indukált töltés átlagos potenciálja az inzertált ion helyén:

$$\bar{\phi}^{\text{SELF}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \langle \psi^{\text{SELF}}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{2} \psi^{\text{SELF}}(\mathbf{r}). \quad (3.56)$$

Ezek az értékek a szimulációkban a Widom-féle rutin keretében számolhatók úgy, hogy az inzertált iont egy tesztöltésnek tekintjük és egyszerűen átlagolunk nagyon sok ilyen inzertálásra (a $\langle \dots \rangle$ zárójelek ezt az átlagolást jelölik a fenti egyenletekben). A többlet kémiai potenciál megfelelő MF tagjai ekkor a következőképpen definiálhatók:

$$\mu_i^{\text{MFI}}(\mathbf{r}) = z_i e \bar{\phi}^{\text{II}}(\mathbf{r}), \quad (3.57)$$

$$\mu_i^{\text{MFD}}(\mathbf{r}) = z_i e \bar{\phi}^{\text{ID}}(\mathbf{r}), \quad (3.58)$$

és

$$\mu_i^{\text{SELF}}(\mathbf{r}) = z_i^2 e \bar{\phi}^{\text{SELF}}(\mathbf{r}). \quad (3.59)$$

Egy ideális oldatban az ionok ponttöltések, és csak a fenti tagok jelennek meg a többlet kémiai potenciálban. Ebben a dolgozatban azonban általában (helyileg) nagy koncentrációjú oldatokkal dolgozunk (mint pl. az ioncsatorna szelektív szűrője), ahol az oldat már távolról sem ideális. Ezért szeretnénk a merevgömbi (HS) taszításnak megfelelő tagot leválasztani. Erre a következő eljárást javasoltuk.

A Widom-eljárásban az ionnal megegyező sugarú semleges merev gömböt inzertálunk. Ez a 3.50 egyenlet használatát jelenti úgy, hogy az energiába csak az U_i^{HS} tagot foglaljuk bele:

$$\mu_i^{\text{HS}}(\mathbf{r}) = \mathcal{W}(U_i^{\text{HS}}(\mathbf{r})). \quad (3.60)$$

Ebben az esetben a Boltzmann-faktor zérus, ha átlapolódást találunk és 1, ha nem. A Boltzmann-faktorok sokaságátalaga tehát a nem átlapolódó inzertálások hányadát jelenti.

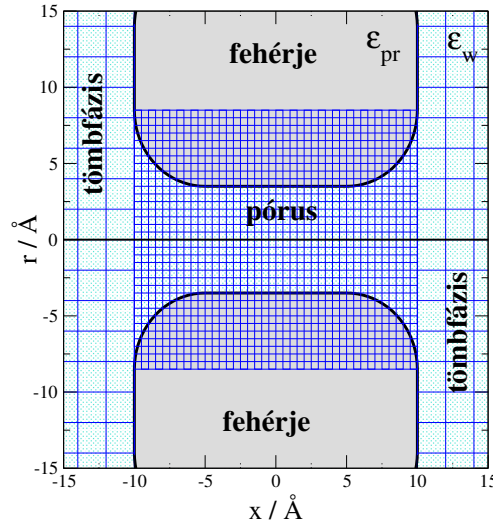
Ha kivonjuk a HS tagot a teljes EX tagból, akkor az elektrosztatikus (ES) tagot kapjuk. Ez persze nem egyezik meg azzal a taggal, amit a Widom-módszerből kapnánk, ha az energiába csak az elektrosztatikus tagokat foglalnánk bele. Eljárásunk lényege, hogy veszünk egy „jól definiált” tagot (pl. a HS tagot) és azt kivonjuk a teljes többlet kémiai potenciálból (ami igazán jól definiált). Ily módon maradékot képzünk. A valóságban a kettő érték elég közel van egymáshoz, mivel a HS és a Coulomb-potenciálok nagyon eltérő hatótávolságúak, de persze nem függetlenek.

Az elektromos tagot még tovább bonthatjuk úgy, hogy kivonjuk belőle az MF tagokat (ezek szintén „jól definiáltak”), tehát definiálunk olyan tagokat, amik az átlagtér-közelítésen túli ionkorrelációkat írják le. Gillespie után ezeket a tagokat SC-vel jelöljük („*screening*”) és a következőképpen származtatjuk:

$$\mu_i^{\text{SC}}(\mathbf{r}) = \mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r}) - [\mu_i^{\text{HS}}(\mathbf{r}) + \mu_i^{\text{MFI}}(\mathbf{r}) + \mu_i^{\text{MFD}}(\mathbf{r}) + \mu_i^{\text{SELF}}(\mathbf{r})]. \quad (3.61)$$

Észrevehetjük a fent leírt maradékképzés mintáját, ha ezt az egyenletet a következő alakba írjuk:

$$\begin{aligned} \mu_i^{\text{SC}}(\mathbf{r}) = & \mathcal{W}(U_i^{\text{HS}}(\mathbf{r}) + U_i^{\text{II}}(\mathbf{r}) + U_i^{\text{ID}}(\mathbf{r}) + U_i^{\text{SELF}}(\mathbf{r})) \\ & - [\mu_i^{\text{HS}}(\mathbf{r}) + \mu_i^{\text{MFI}}(\mathbf{r}) + \mu_i^{\text{MFD}}(\mathbf{r}) + \mu_i^{\text{SELF}}(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (3.62)$$



3.3. ábra. A többlet kémiai potenciál és komponenseinek számításához az ioncsatorna-geometriában használt rács vázlatos rajza (forrás: [BGH⁺11]).

Láthatjuk, hasonló tagok vannak a jobb oldalon lévő kifejezés első és második részében. Az első (Widom-operátorokat tartalmazó) részben minden lehetséges korreláció benne foglaltatik, mivel az a teljes EX tag, ahol az összes (HS, II, ID, és SELF) tagot befoglaljuk az energiába. A második tag ugyanezeket a kölcsönhatásokat az átlagtér-közelítésben veszi figyelembe. A különbség (SC) tehát tartalmazza mindazon elektrosztatikus korrelációkat, amelyeket az MF tagok nem vesznek figyelembe. Mondhatjuk tehát, hogy az SC tag az MF-elméletek hibáját számszerűsíti.

A következő lépésben válasszuk szét az SC tagban az ionoknak és az indukált töltéseknek megfelelő korrelációs effektusokat. Formálisan: $\mu_i^{\text{SC}}(\mathbf{r}) = \mu_i^{\text{SCI}}(\mathbf{r}) + \mu_i^{\text{SCD}}(\mathbf{r})$, ahol az SCI és SCD indexek ionos és diektromos korrelációkat jelentenek. Ezen két tag számítására megint csak a maradékképző eljárást alkalmazzuk. Mikor egy tesztiont inzertálunk a rendszerbe, az indukált töltésekkel való kölcsönhatást nem foglaljuk bele az energiába; úgy teszünk tehát, mintha a diektromos határfelületeken nem lenne töltés: $\mathcal{W}(U_i^{\text{HS}}(\mathbf{r}) + U_i^{\text{II}}(\mathbf{r}))$. A 3.62 egyenletben megadott mintát követve, az SCI tag mint maradék képezhető:

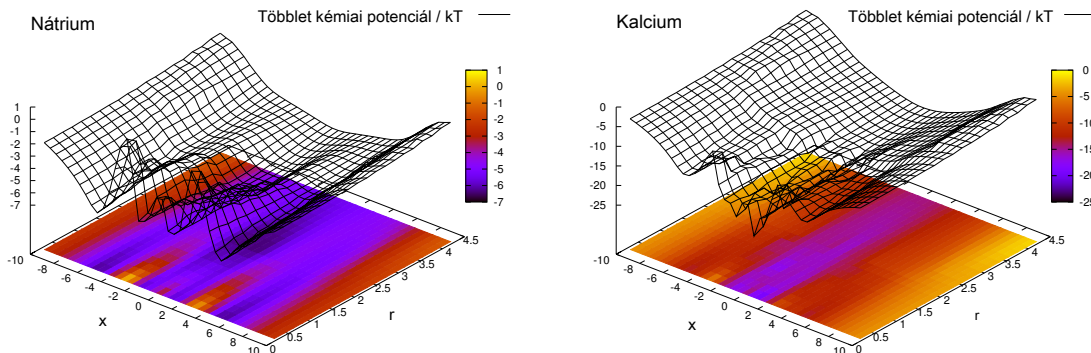
$$\mu_i^{\text{SCI}}(\mathbf{r}) = \mathcal{W}(U_i^{\text{HS}}(\mathbf{r}) + U_i^{\text{II}}(\mathbf{r})) - [\mu_i^{\text{HS}}(\mathbf{r}) + \mu_i^{\text{MFI}}(\mathbf{r})]. \quad (3.63)$$

Az SCD tag ekkor az, ami a legvégén marad: az SC és az SCI tagok különbségeként áll elő. Mindezeket a következőképpen szemléltethetjük:

$$\overbrace{\text{HS} + \overbrace{\text{MFI} + \text{SCI}}^{\text{ION}} + \overbrace{\text{MFD} + \text{SELF} + \text{SCD}}^{\text{DIEL}}}^{\text{EX}}. \quad (3.64)$$

Mivel a rendszer egyensúlyban van, a konfigurációs kémiai potenciál konstans és ugyanaz a csatornában és a tömbfázisban:

$$\mu_i = kT \ln c_i(\text{B}) + \mu_i^{\text{EX}}(\text{B}) = kT \ln c_i(\mathbf{r}) + \mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r}). \quad (3.65)$$



3.4. ábra. A kalciumcsatorna dielektromos modelljében az $R = 3.5 \text{ \AA}$, $\epsilon_{\text{pr}} = 10$, $c_{\text{Na}^+}(\text{B}) = 30 \text{ mM}$ és $c_{\text{Ca}^{2+}}(\text{B}) = 1 \text{ \mu M}$ feltételek mellett a Widom-féle tesztreszcseke-módszer segítségével számított többlet kémiai potenciál felületei Na^+ -ra (bal oldal) és Ca^{2+} -ra (jobb oldal). Forrás: [BGH⁺11].

A $c_i(\text{B})$ koncentrációnak megfelelő tömbfázisbeli többlet kémiai potenciált ($\mu_i^{\text{EX}}(\text{B})$) a 3.4 szakaszban bemutatott A-GCMC-módszerrel számoltuk [MGB08, MB10] külön tömbfázisú szimulációkban. Ha definiáljuk az ioncsatorna és a tömbfázis közötti különbséget (ld. a 3.49 egyenletet):

$$\Delta\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r}) = \mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r}) - \mu_i^{\text{EX}}(\text{B}), \quad (3.66)$$

akkor a következő egyenlethez jutunk:

$$\Delta\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r}) = -kT \ln \left(\frac{c_i(\mathbf{r})}{c_i(\text{B})} \right). \quad (3.67)$$

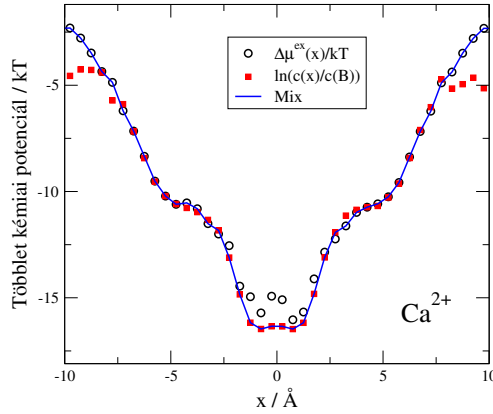
Ez az egyenlet lehetővé teszi a szimulációnk belső konzisztenciájának vizsgálatát, mivel az egyenlet bal és jobb oldalát különböző mintavételezéssel számítjuk. A bal oldalon a $\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ tagot a Widom-féle mintavételezési módszerrel, míg a jobb oldalon a $c_i(\mathbf{r})$ koncentráció a GCMC szimuláció természetes kimenete. Emiatt természetesen $\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ számítható volna a Widom-mintavételezés nélkül is, a komponensek számításához azonban szükség van erre a rutinra.

A többlet kémiai potenciál profiljának (és komponenseinek) számításához a 3.3 ábrán látható hálót készítettük. Mivel a rendszer forgásszimmetrikus, a háló kétdimenziós, és a forgástengely (a pórus középtengelye) körüli forgatással a kis négyzetek gyűrűkké változnak. A csatornában a négyzetek oldalhossza $0.5 \text{ \AA}$, míg a csatornán kívül $2 \text{ \AA}$ volt. (Ezen a hálón kívül, a tömbfázisban a membrán két oldalán egy-egy hengerben végeztük a mintavételezést.) A forgástengelytől távolabb, illetve ahhoz közelebb lévő gyűrűkbe ugyanakkora valószínűséggel helyeztünk véletlenszerűen sorsolt pozíciókba tesztreszcskéket.

A 3.4 ábra a $\Delta\mu_{\text{Na}^+}^{\text{EX}}(x, r)$ (bal oldal) és a $\Delta\mu_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{EX}}(x, r)$ (jobb oldal) függvényt mutatja egy $R = 3.5 \text{ \AA}$ sugarú csatornára, ahol $\epsilon_{\text{pr}} = 10$, $c_{\text{Na}^+}(\text{B}) = 30 \text{ mM}$ és $c_{\text{Ca}^{2+}}(\text{B}) = 1 \text{ \mu M}$. Az ábrákon látható csúcsok nagy $\Delta\mu_i^{\text{EX}}(x, r)$ értékeknek (szabadenergia-gátnak) és így kis koncentrációknak, az ionok kiüresedési zónáinak felelnek meg. Hasonlóképpen, a völgyek a kötőhelyeknek felelnek meg.

Mivel ilyen 3-dimenziós ábrákból elég nehéz releváns információt kihüvelyezni¹³, és mivel

¹³Nekem legalábbis nehéz az én térlátásommal.



3.5. ábra. A 3.4 ábrán látható többlet kémiai potenciál r -szerinti átlaga Ca^{2+} -ionra kétféle módon számolva. Az üres fekete körök a Widom-mintavételezésből nyert értéket mutatják (a 3.67 egyenlet bal oldala), míg a piros négyzetek a GCMC szimulációból közvetlenül kapott koncentráció segítségével számolt értéket mutatják (a 3.67 egyenlet jobb oldala). A kék vonal ennek a két görbének egy olyan keveréke, ami kis és nagy koncentráción az előnyösebb módszer által kapott értékeket tartalmazza (forrás: [BGH⁺11]).

amúgy is az ionok áramlási útvonala (x -tengely) menti változásokra vagyunk főként kíváncsiak, átlagoljuk ezeket a profilokat az r -dimenzióra:

$$\Delta\mu_i^{EX}(x) = \frac{2}{R_{\min}^2(x)} \int_0^{R_{\min}(x)} r \Delta\mu_i^{EX}(x, r) dr. \quad (3.68)$$

A többi kémiai potenciáltagot hasonlóképpen átlagoljuk. A felső integrálási határt a versengő ionok közül a nagyobbiknak a sugara határozza meg az $R_{\min}(x) = R(x) - R_{\text{nagyobb ion}}$ egyenlet szerint, ahol $R(x)$ a pórus sugara x pozícióban. Az átlagolást jelző fölhúzást innentől fogva az egyszerűség kedvéért elhagyom: ha csak x -től függ az adott függvény, az értelemszerűen azt jelzi, hogy r szerint átlagoltuk.

A 3.67 egyenlet lehetővé teszi a szimulációk belső konzisztenciájának (ami gyakorlatilag a mintavételezés hatékonyságát jelenti) ellenőrzését. A 3.5 ábra a $\Delta\mu_{\text{Ca}^{2+}}^{EX}(x)/kT$ és a $-\ln[c_{\text{Ca}^{2+}}(x)/c_{\text{Ca}^{2+}}(\text{B})]$ profiljait mutatja, amiknek a 3.67 egyenlet szerint egybe kellene esniük. Ez közepes koncentrációnál teljesül is. Ahol azonban a Ca^{2+} -koncentráció nagyon kicsi (10^{-6} M)¹⁴, azaz a csatornán kívül, a Widom-mintavételezés láthatólag jobban működik. Ez annak köszönhető, hogy a tesztrészecske-rutin minden ionbehelyezésnél vesz mintát, és a többlet kémiai potenciált akkor is megfelelő pontossággal szolgáltatja, ha az adott komponens koncentrációja kicsi¹⁵. A koncentrációra való közvetlen mintavételezés viszont gyenge hatékonyságú kis sűrűségen, mivel az, hogy egy ion a kicsi térfogatelembe kerül, kis valószínűséggel bíró esemény. A számított profilban nagy a statisztikus zaj, ami a 3.68 egyenletbeli átlagolás során hibát okozhat.

Ahol a Ca^{2+} -koncentráció nagyon nagy (a csatorna közepén), a részecskeszám mintavételezésével nincs probléma, míg a Widom-mintavételezés hatékonysága csökken a nagy sűrűség miatt. Mindezt az javasoltuk, hogy a $\Delta\mu_{\text{Ca}^{2+}}^{EX}(x)/kT$ profilt a kétféle mintavételezésből kapott függvények keverésével határozzuk meg (ld. a 3.5 ábrán a kék görbét).

¹⁴Az M itt és a dolgozatban mindenhol mól/dm^3 -t jelöl.

¹⁵Ez tulajdonképpen a koncentráció (sűrűség) számításának egy alternatív módja GC sokaságon. Erről az A.6 függelékben még ejtek néhány szót.

4. fejezet

A tömbfázisú elektrolit kémiai potenciálja

Az 1. fejezetben bemutattuk az elektrolitok egyfajta „primitív” modelljét, ahol az oldószert egy dielektromos közegként, míg az ionokat töltött merevgömbökként modelleztük. Egy ilyen egyszerű elektrolitmodell esetében általában csak a kísérletekkel való kvalitatív egyezést várhatjuk el. A valóság több részletre kiterjedő, kvantitatív szempontból pontosabb leírásához nyilván összetettebb modellekre van szükség.

Inhomogén rendszerek esetén az implicit oldószeres elektrolitmodell alkalmazhatósága a rendszerre rendelkezésre álló, gyakran igen korlátozott kísérleti adatokkal való összevetésből ítélhető meg. Az ioncsatornáknál például a csatornán átfolyó áram a mérhető mennyiség. A 6. fejezetben látni fogjuk, hogy leegyszerűsített modelljeink alkalmasak anomális jelenségek kvalitatív leírására és értelmezésére. Anomális viselkedés alatt itt általában nem-lineáris és/vagy minimummal/maximummal rendelkező, az MF közelítéssel nem reprodukálható függvényeket értek. A kettősrétegek esetében a kettősréteg kapacitása a kísérletileg hozzáférhető mennyiség. Valamilyen szinten ennek a viselkedése is leírható redukált modellekkel (ld. 5. fejezet). A komplex rendszer minden egyes mikroszkopikus szintű aspektusának vizsgálata (atomi szintű modellek használatával) bonyolult feladat, bár el kell ismerni: a világ efelé halad.

Redukált modelljeink egy dologra viszont kiválóan alkalmasak: lehetőséget adnak annak vizsgálatára, hogy a fenn felsorolt mérhető tulajdonságok milyen összefüggésben állnak annak az elektrolitnak az összetételével/koncentrációjával, amivel az adott inhomogén rendszer egyensúlyban van. Az ioncsatornán átfolyó ionáramok aránya (dinamikus szelektivitás) ugyanúgy érzékenyen függ a tömbfázis összetételétől, mint a kettősréteg kapacitása. Ennek vizsgálatára az explicit vízmodelleken alapuló módszerek kevésbé alkalmasak: bizonyos koncentrációtartományok egyszerűen nem kezelhetők a számítógépek mai teljesítménye mellett.

Mivel a tömbfázis legalább olyan fontos szereplője ennek az összjátéknak, mint az inhomogén fázis, jogosan merül fel a kérdés: vajon az implicit vizes modell képes-e a tömbfázisú elektrolit tulajdonságainak leírására? Mivel a GCMC szimulációink központi paramétere a kémiai potenciál, arra a kérdésre koncentrálunk, hogy a PM képes-e reprodukálni az ionok kémiai potenciáljának kísérleti viselkedését. Másképp megfogalmazva a kérdést: valóban „primitív” a PM?

4.1. Nem-monoton koncentrációfüggés

Első lépésben ismertetem a reprodukálni kívánt kísérleti jelenséget. Régóta ismert, hogy az elektrolitok közepes aktivitási tényezője (3.16 egyenlet) nem-monoton viselkedést mutat a koncentráció függvényében (4.1 ábra). Kezdetben a Debye-Hückel [73] határtörvénynek (ld. A.7. függelék) megfelelő meredekséggel csökken, majd egy minimumot elérve nő, sőt 1-nél nagyobb értékeket is felvehet (ami azt jelenti, hogy $\ln \gamma_{\pm}$ pozitívvá válik).

A közepes aktivitási tényező a következő kapcsolatban áll a közepes többlet kémiai potenciállal (3.14 egyenlet):

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{\mu_{\pm}^{\text{EX}}}{kT}, \quad (4.1)$$

ahol

$$\mu_{\pm}^{\text{EX}} = \frac{\nu_+}{\nu} \mu_+^{\text{EX}} + \frac{\nu_-}{\nu} \mu_-^{\text{EX}}. \quad (4.2)$$

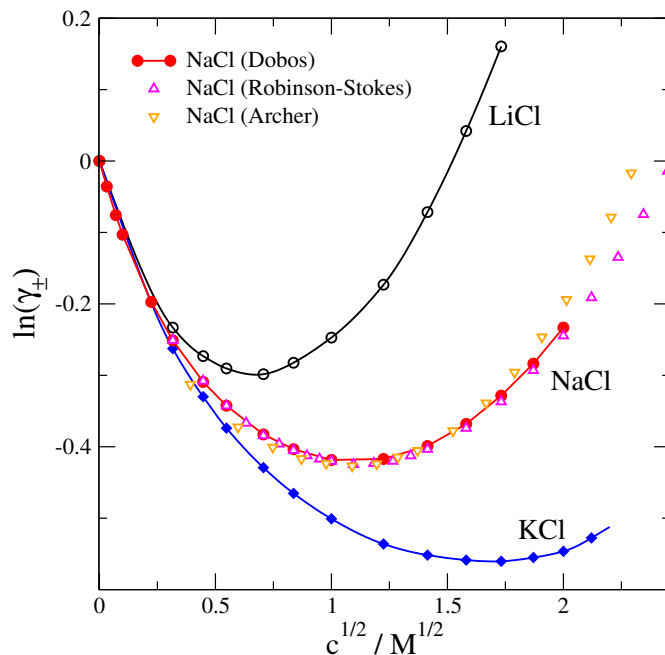
Feladatunk tehát az ionok többlet kémiai potenciáljainak meghatározása (ebben a fejezetben mindig $\ln \gamma_{\pm}$ -t fogom ábrázolni $\gamma_{\pm}$ helyett).

A DH-elmélet kudarca a kezdetektől ráirányította a figyelmet erre a jelenségre. Az világos volt, hogy az ionok ponttöltésként való modellezése nem tartható nagyobb koncentráción. A DH-elmélet módosításai ezért részben egy méretparaméter bevezetésén alapultak, így próbálván az ionok véges méretét figyelembe venni [1,2,42,93,97,233]. A méretparaméter jelenlététől függetlenül a DH-elmélet azonban továbbra is csak egy MF-elmélet marad, mivel az előző fejezetben SC-vel jelölt, az ionok közötti (az ionfelhő átlagpotenciáljával való kölcsönhatáson túlmutató) korrelációk hiányoznak belőle.

A modern statisztikus mechanikai elméletek [37, 184, 226, 227] általában az 1. fejezetben bemutatott PM-t használják kiindulási pontként, és képesek mind az ionok véges méretét (HS tag), mind az ionkorrelációkat (SC-tag) megbecsülni. A PM-ben az ionok sugara és a dielektromos állandó az illeszthető paraméterek. Ha a CHS potenciál (1.19 egyenlet) kifejezésében $d_{ij} \neq R_i + R_j$ (azaz, a HS potenciál nem additív), akkor az előző háromhoz még egy illeszthető paraméter, d_{ij} , hozzájön. Mint az eddigi vizsgálatokból [1,95,97,177,253,255,271,272,282–284,284] kiderült, ennyi illeszthető paraméterrel gyakorlatilag bármilyen $\gamma_{\pm}(c)$ görbét reprodukálni lehet. A kérdés számomra inkább az, hogy van-e ennek értelme.

A $\gamma_{\pm}(c)$ görbe nem-monoton viselkedését ugyanis ezek a tanulmányok csak akkor tudták reprodukálni, hogy ha a Pauling-féle ionsugárnál [209] nagyobb, mégpedig számottevően nagyobb ionsugarat használtak. Ekkor ugyanis a többlet kémiai potenciál pozitív HS (merekv-gömbi) komponense nagy pozitív járulékot ad nagy koncentráción, ami ellensúlyozza a negatív ES (elektrosztatikus) járulékot. Az ionsugár növelésével ráadásul nemcsak a HS járulék nő (válak pozitívabbá), hanem az ES járulék (ami a az MF és SC tagok összege) is csökken abszolút értékben (kevésbé lesz negatív), mivel az ionok centrumában lévő ponttöltések ekkor kevésbé képesek megközelíteni egymást. Az utóbbi évtizedekben kanonizált elképzelés szerint tehát a $\gamma_{\pm}(c)$ görbe viselkedése a HS és ES tagok versengésének eredménye. A megnövelt ionsugarat „szolvatációs ionsugárként” értelmezték és úgy magyarázták, hogy a „szolvatációs ionsugáron” belül az ionhoz különösképpen ragaszkodó első hidratációs héjba tartozó vízmolekulák helyezkednek el¹. Úgy vélték, hogy ezzel a szolvatációs effektusokat le is tudták. Ebben

¹A „szolvatációs ionsugár” koncepciója sajnos nagyon meggyökeresedett az utóbbi 30-40 évben. Én is számtalan, a kettősrétegekre vonatkozó publikációmban használtam a Torrie és Valleau [289] által bevezetett 4.25 Å-ös ionátmérőt. Ezekben a vizsgálatokban ez szerencsére nem zavaró, mert modellszámításokról van szó, nem kísérleti eredmények reprodukálásáról. Az ionsatornákra vonatkozó vizsgálatainknál, az első cikk



4.1. ábra. A közepes ionaktivitási tényező koncentrációfüggése. Kísérleti eredmények LiCl, NaCl és KCl oldatokra [82]. NaCl-ra két további forrás adatai is láthatók [17, 233].

a fejezetben (ahogy a fejezet alapjául szolgáló publikációkban is [VVB10, VVB11]) vitatkozom ezzel az elképzeléssel: véleményem szerint a „szolvatációs ionsugár” koncepcióját el kell vetni, és a szolvatációt nem így áttételesen, hanem közvetlenül kell figyelembe venni, pl. a Born-egyenlet (2.27 egyenlet) segítségével.

4.2. Az II+IW-elmélet

A részletes irodalmi összefoglaló előtt röviden vázolom a mi alapötletünket², hogy a két elképzelés (a miénk és az irodalomban domináns) között feszülő ellentmondást jobban megérthesse az olvasó. Javaslataink szerint a többlet kémiai potenciál két tag összegére bontható:

$$\mu_i^{\text{EX}} = \mu_i^{\text{II}} + \mu_i^{\text{IW}}. \quad (4.3)$$

Az II tag az ionok közötti kölcsönhatásokból származó merevgömbi (HS) és elektrosztatikus (ES) járulékokat tartalmazza. Ezt a tagot a 3.4 szakaszban bemutatott A-GCMC szimulációs módszerrel határoztuk meg, de MSA-eredményeket [37] is bemutatunk. Az MSA-elméletet tömbfázisú elektrolitra nem részletezem, Nonner és mtsai. [193] remekül összefoglalták az alapvető formulákat. Az elektromos kettősrétegre vonatkozó MSA-elméletet az A.8 függelékben vázolom.

Az IW tag az ionok és a vízmolekulák közötti kölcsönhatásból származik, és megfelel a 3.5 szakaszban bevezetett μ_i^{SELF} tagnak, mivel az ion-víz kölcsönhatást az ionnak a saját

kivételével [BBHS00], már mindenhol a Pauling ionsugarakat használtuk.

²Az II+IW elnevezést Fraenkel vezette be az elméletünket bemutató cikkünkre [VVB10] írt kommentjében [98]. Az elnevezést köszönettel fogadtuk [VVB11]; ebben a dolgozatban használni fogom.

maga által indukált polarizációs töltésekkel való kölcsönhatása reprezentálja. A polarizációs töltés az ϵ dielektromos állandójú közegben lévő buborékion felületén jelenik meg (ld. az A.1 függelék). Az IW tag becslésére a legegyszerűbb szóba jöhető elméletet, a Born-egyenletet javasoljuk:

$$\mu_i^s[\epsilon(c)] = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 R_i^B} \left(\frac{1}{\epsilon(c)} - 1 \right), \quad (4.4)$$

ahol a többlet kémiai potenciál a dielektromos állandón keresztül függ a koncentrációtól, az s index a szolvatációra utal, R_i^B pedig a Born-sugarat jelöli. A buborékion-modell keretein belül a Born-egyenlet természetesen egzakt, de a valóságnak csak egy durva közelítése. Tudomásunk szerint a miénken kívül eddig csak két publikációban javasolták az aktivitási együttható IW faktorának becslésére: Inchekel és *mtsai*. [134] valamint Abbas és *mtsai*. [1] munkáit később részletesen ismertetem.

Elektrolitokban a többlet kémiai potenciál referenciaállapota (ahol az EX tag zérus) nem az ideális gáz, ahogy a 3.8 egyenlet sugalmazza, hanem az ideális (végtelenül híg) oldat. Ideális oldatban természetesen $\mu_i^{\text{II}}(c \rightarrow 0) = 0$, mivel az ionok végtelen távol vannak egymástól. Az IW tag azonban nem zérus, mivel a vízmolekulákkal való kölcsönhatás végtelen hígítás esetén is jelen van. Végtelen hígítás esetén a Born-egyenlettel becsült energiaértéket azonosítjuk a hidratációs szabadentalpiával:

$$\Delta G_i^s = \mu_i^s(c \rightarrow 0) = \mu_i^s[\epsilon_w] = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 R_i^B} \left(\frac{1}{\epsilon_w} - 1 \right), \quad (4.5)$$

ahol ϵ_w a tiszta oldószer dielektromos állandója. A Born-egyenlet valójában csak egy ionnak az oldószerbe való juttatásához szükséges elektrosztatikus energiát becsli, az entrópiát nem tartalmazza. Túl is becsli a kísérleti ΔG_i^s -t, ezért a benne megjelenő Born-sugarat szokták úgy illeszteni, hogy a Born-egyenlet reprodukálja a kísérleti hidratációs szabadentalpiát. Ez a Born-sugár nagyobb a Pauling-sugárnál, ezért szokták a hidratált ion sugaraként is emlegetni. (Már megint egy „szolvatációs sugár”!)

A végtelenül híg oldatot használva referenciaállapotként, a többlet kémiai potenciál IW tagja kifejezhető:

$$\mu_i^{\text{IW}}(c) = \mu_i^s(c) - \mu_i^s(c \rightarrow 0) = \mu_i^s[\epsilon(c)] - \mu_i^s[\epsilon_w] = \frac{z_i^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 R_i^B} \left(\frac{1}{\epsilon(c)} - \frac{1}{\epsilon_w} \right). \quad (4.6)$$

Amennyiben tehát ϵ nem változik a koncentrációval (azaz $\epsilon(c) = \epsilon_w$), ez a tag nem jelenik meg. Ez az oka annak, hogy azokban a számításokban, ahol ϵ -t koncentráció-függetlennek vették [1, 177, 284], ezzel a taggal nem számoltak³.

A 4.4.6 egyenletekben megjelenő Born-sugár egy újabb illeszthető paraméter, és nem feltétlenül kell megegyeznie az II tag számításánál használt ionsugárral. Ezt Abbas és *mtsai*. [1] nem vették észre, és a CHS potenciálban megjelenő HS ionsugarat használták a Born-egyenletben. Az eredmény el is maradt a várttól. Mi Inchekel és *mtsai*.val [134] egyetértésben a kísérleti hidratációs szabadentalpiához illesztett Born-sugár használatát javasoltuk. Ha tehát kifejezzük a Born-sugarat a 4.5 egyenletből és a 4.6 egyenletbe helyettesítjük (Nonner és *mtsai*. [197] eljárását követve), akkor a következő egyenlethez jutunk:

$$\mu_i^{\text{IW}}[\epsilon(c)] = \Delta G_i^s \frac{\epsilon(c) - \epsilon_w}{\epsilon(c) (\epsilon_w - 1)}, \quad (4.7)$$

³Annál furcsább azonban, hogy (egy-két, később részletesen tárgyalt kivételtől [1, 134] eltekintve) ettől a tagtól akkor is eltekintettek, amikor koncentrációfüggő dielektromos állandóval dolgoztak [95, 253, 255, 271, 272, 282].

Ion	z_i	$R_i/\text{\AA}$	$R_i^B/\text{\AA}$	$\Delta G_i^s/\text{kJmol}^{-1}$
Li ⁺	1	0.6	1.3	-529
Na ⁺	1	0.95	1.62	-424
K ⁺	1	1.33	1.95	-352
Cs ⁺	1	1.69	2.24	-306
Mg ²⁺	2	0.65	1.42	-1931
Ca ²⁺	2	0.99	1.71	-1608
Sr ²⁺	2	1.13	1.85	-1479
Ba ²⁺	2	1.35	2.03	-1352
Cl ⁻	-1	1.81	2.26	-304
Br ⁻	-1	1.95	2.47	-278
I ⁻	-1	2.16	2.82	-243

4.1. táblázat. A számításokban felhasznált ionok kísérleti paraméterei. R_i a Pauling-sugár [209]. R_i^B , a Born-sugár, amit a kísérleti hidratációs szabadentalpiákhoz (ΔG_i^s) való illesztéssel nyertünk (4.5). A kísérleti ΔG_i^s -re a Fawcett könyvében lévő adatokat használtuk [93]. Más forrásból származó adatok hasonlóak.

ami csak kísérleti paramétereket tartalmaz (ΔG_i^s , $\epsilon(c)$ és ϵ_w ; a dolgozatban használt paramétereket a 4.1 és 4.2 táblázatok tartalmazzák). Vegyük észre, hogy a Born-egyenlet szerepe csupán az IW többlet kémiai potenciál $\epsilon(c)$ -függésének (inverz ϵ -függés) megadása. Az IW tag számításához tehát $\epsilon(c)$ koncentrációfüggésére van szükségünk.

Jól ismert kísérleti tény, hogy az oldat dielektromos állandója csökken a sókoncentrációval [24, 25]. Ez a csökkenés főként a dielektromos telítés jelenségének köszönhető [14]. Növekvő koncentrációnál nő az ionok által keltett átlagos elektromos tér az elektrolitokban, amely orientálja a hidratburokban lévő vízmolekulákat, így csökkentve azon képességüket, hogy az árnyékolás szempontjából optimális irányba álljanak az ion hidratburokában. Az oldószermolekulák árnyékoló képessége tehát csökken az ionok koncentrációjának növekedésével. Implicit vízmodellekben ϵ hordozza mindazt az információt, ami az ionok körüli vízmolekulák árnyékoló képességét jellemzi⁴. Ennek megfelelően az oldat dielektromos állandója csökken a koncentrációval.

A koncentrációfüggő ϵ használata több tanulmányban is megjelenik, de kezdetben illeszthető paraméterként használták [253, 255, 282]. Azt, hogy a kísérletileg (sajnos nagyon nehezen) mérhető c -függő dielektromos állandót használjuk az implicit oldószeres számításokban Fawcett és Tikanen [95, 271, 272] javasolták először. Barthel és *mtsai*. [24, 25] mérései alapján $\epsilon(c)$ kifejezésére a következő formulát használták:

$$\epsilon(c) = \epsilon_w - \delta_S c + b_S c^{3/2}, \quad (4.8)$$

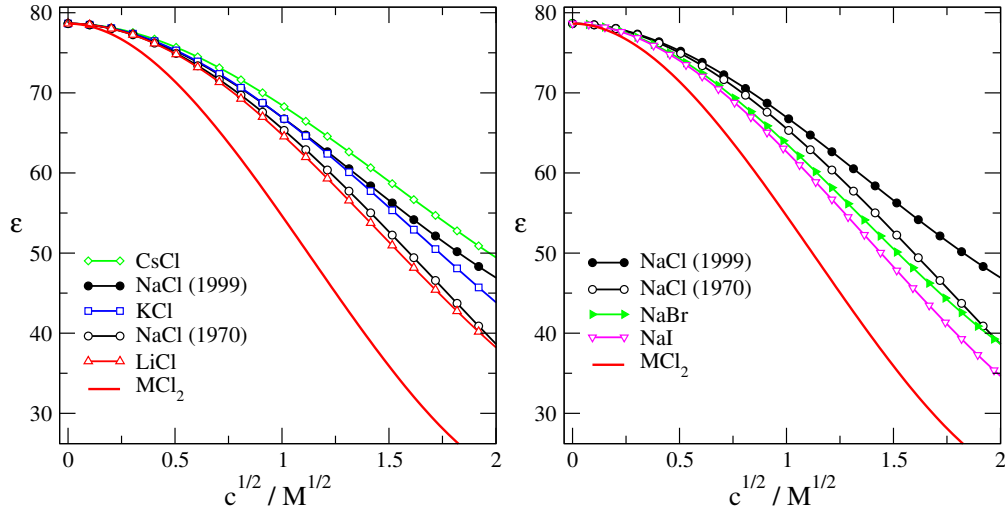
ahol $\epsilon_w = 78.65$ a dielektromos állandó végtelenül híg oldatban (tiszta víz). Az δ_S és b_S együtthatókat a 4.2 táblázatban foglaltam össze az ebben a munkában tanulmányozott elektrolitokra.

Bár a munkánk során még nem használtuk őket, fontos megjegyezni, hogy a dielektromos állandó koncentrációfüggésére rendelkezésre állnak különféle elméletek. Inchekel és *mtsai*. [134] például Pottel [221] illetve Simonin [254] elméletét használták (Inchekel és *mtsai*. cikkének 3. ábráján található egy összehasonlítás a kétféle elmélet és kísérleti adatok között NaCl-ra

⁴Az II+IW leírásban az ionfelhő árnyékoló képessége és a víz árnyékoló képessége szétcsatolódik: az előbbire vonatkozó információ az II tagban jelenik meg.

Só	δ_S	b_S
NaCl (1970) [272]	16.2	3.1
NaCl (1999) [47]	15.45	3.76
KCl [272]	14.7	3.0
CsCl [272]	13.1	2.9
NaBr [95]	20.0	5.0
NaI [95]	21.0	5.0

4.2. táblázat. Az $\epsilon(c) = \epsilon_w - \delta_S c + b_S c^{3/2}$ egyenletben a vizsgált elektrolitokra használt együtthatók. LiCl esetében a következő összefüggést használtuk $\epsilon(c) = \epsilon_w - 15.5c + 1.96c^2 - 0.306c^{5/2}$ [272]. A 2:1 elektrolitokra (MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , és BaCl_2) használt értékek egységesen: $\delta_S = 34$ és $b_S = 10$ (W. R. Fawcett, személyes közlés; a $\delta_S = 34.4$ és $b_S = 10.1$ értékek megtalálhatók MgCl_2 -ra a [271] publikációban).



4.2. ábra. A vizsgálatainkban felhasznált kísérleti dielektromos állandók $\sqrt{c}$ függvényében különböző elektrolitokra [47, 95, 272] (M valamelyik vizsgált divalens kationt jelöli).

és CaCl_2 -ra. Tekintve a kísérletek bizonytalanságát, az egyezés jónak mondható.) Ezek az elméletek (amelyek persze több-kevesebb illeszthető paramétert tartalmaznak) a későbbiekben hasznosak lesznek olyan esetekben, amikor $\epsilon(c)$ -re vonatkozó közvetlen kísérleti eredmények nem állnak rendelkezésre. Ez sajnos elég valószínű: a Barthel-féle kutatócsoport eredményeitől eltekintve nem találtunk szisztematikus kísérleti tanulmányokat $\epsilon(c)$ -re az irodalomban⁵.

Végül néhány megjegyzés:

- Az II és IW tagok az implicit vízmodell keretein belül csak a dielektromos állandón keresztül csatolódnak: az II tag esetében a CHS potenciálban (1.19 egyenlet) jelenik meg, míg az IW tag esetében a 4.7 egyenletben. Ettől eltekintve a két tag egymástól függetlenül számítható.
- Bár a CHS potenciálban használt ionsugarakat továbbra is lehetne illeszthető paramé-

⁵Ma már ők sem foglalkoznak ezzel: nehéz ilyesmire pályázati pénzt nyerni (Richard Buchner, személyes közlés).

terként használni, mi nem törekszünk kísérleti $\gamma_{\pm}(c)$ eredmények kvantitatív reprodukálására. Célunk ehelyett a $\gamma_{\pm}(c)$ függvény viselkedésének kvalitatív tanulmányozása és az emögött meghúzódó fizikai elvek megértése. Ezért azt javasoljuk, hogy az II tagban használt ionsugárakra is használjunk biztosabb kísérleti alapokon nyugvó értékeket. Mi a Pauling-sugarak használatát javasoljuk (ld. a 4.1. táblázatot), de a Shannon-Prewitt sugarak [249] használata is elképzelhető. Néhány lehetőséget NaCl-ra meg fogok vizsgálni a 4.6 szakaszban.

- Látható, hogy egy olyan modellhez jutottunk, amiben csak kísérletileg megalapozott paraméterek szerepelnek. A kísérleti $\gamma_{\pm}(c)$ adatokkal való tökéletes egyezést ettől a modelltől nem várhatjuk el, de erre nem is törekszünk. Sokkal inkább célunk az implicit oldószermodell alkalmazhatósági határainak vizsgálata.

4.3. Irodalmi összefoglaló

A témával foglalkozó tanulmányokban [1,95,97,177,253,255,271,272,282–284,284] különböző illesztési eljárásokat találhatunk attól függően, hogy a négy rendelkezésre álló paraméter közül melyeket használták illeszthető paraméterként és melyeket rögzítettek valamely fizikailag megalapozott értéken. Akárhogy is jártak el azonban, gyakorlatilag mindig a „szolvatációs ionsugárnál” lyukadtak ki. Érdemes átnézni az illesztéseknek ezt a kavalkádját, mert a dolog nagyon tanulságos.

Triolo és *mtsai*. MSA-vizsgálataiban az anion sugarára a Pauling-sugarat használták, a kation sugarát pedig illesztették, ami az egyik esetben koncentrációfüggetlen volt [284], a másik esetben koncentrációfüggő [283]. Ezekben a publikációkban a dielektromos állandót rögzítették az $\epsilon = 78.48$ értéken. Egy harmadik publikációjukban [282] a dielektromos állandó is illesztendő paraméter volt az $\epsilon(c) = \epsilon_1(1 + \beta c)$ egyenlet szerint, ahol β mellett ϵ_1 -et is illesztették. Ez az illesztési procedura oda vezetett, hogy ϵ_1 -re (ami a dielektromos állandó $c \rightarrow 0$ határesetben) olyan értéket kaptak, ami jelentősen különbözött a tiszta víz dielektromos állandójától (általában nagyobb volt). Ennek véleményem szerint nincs sok értelme.

Később Simonin és *mtsai*. [253,255] a PM egy olyan megszorítását („*Restricted Primitive Model*”, RPM) használták, amelyben a kation és az anion sugara megegyezik. Ez megint csak egy illeszthető paraméter volt; ráadásul a dielektromos állandót is illesztették az $\epsilon(c) = \epsilon_1/(1 + \alpha c)$ egyenlet szerint, de itt legalább már az ϵ_1 paraméter állandó volt (78.38). A kémiai potenciált a szabadenergia c -szerinti deriváltjából számították, és így megjelent az egyenleteikben egy $\partial\epsilon/\partial c$ -t tartalmazó tag. Állításuk szerint az ϵ c -függésének ily módon való implicit figyelembevételével és a „szolvatációs ionsugár” használatával megfelelően kezelték a szolvatáció problémáját.

Ezzel több problémám is van. Egyrészt kétkem, hogy az MSA-megoldásból származó szabadenergia c szerinti deriváltja számot adna a szolvatációról. Az MSA csak az II tagot szolgáltatja. Az ϵ c -függése erre persze hatással van, de attól ez még az II tag része. Másrészt véleményem szerint az oldat dielektromos állandója nem egy illeszthető paraméter, hanem egy makroszkopikus, mérhető fizikai mennyiség. Egy jól definiált termodinamikai állapot pontban az értéke jól meghatározott. Ezért ildomos egy adott koncentrációnál a kísérleti értéket használni. Senkinek se jutna például eszébe, hogy a hőmérsékletet illeszthető paraméternek használja ezeknél a számításoknál.

Fawcett és Tikanen [95,271,272] javasolták először a kísérleti $\epsilon(c)$ függvény használatát és kezdetben a Triolo és *mtsai*. [283,284], majd a Simonin és *mtsai*. [253,255] által kifejlesztett

MSA-t használták. Az IW tagot tehát ők is figyelmen kívül hagyták. A kationra és az anionra ugyanazt az ionsugarat használták, és ezt kísérleti $\gamma_{\pm}$ eredményekhez illesztették.

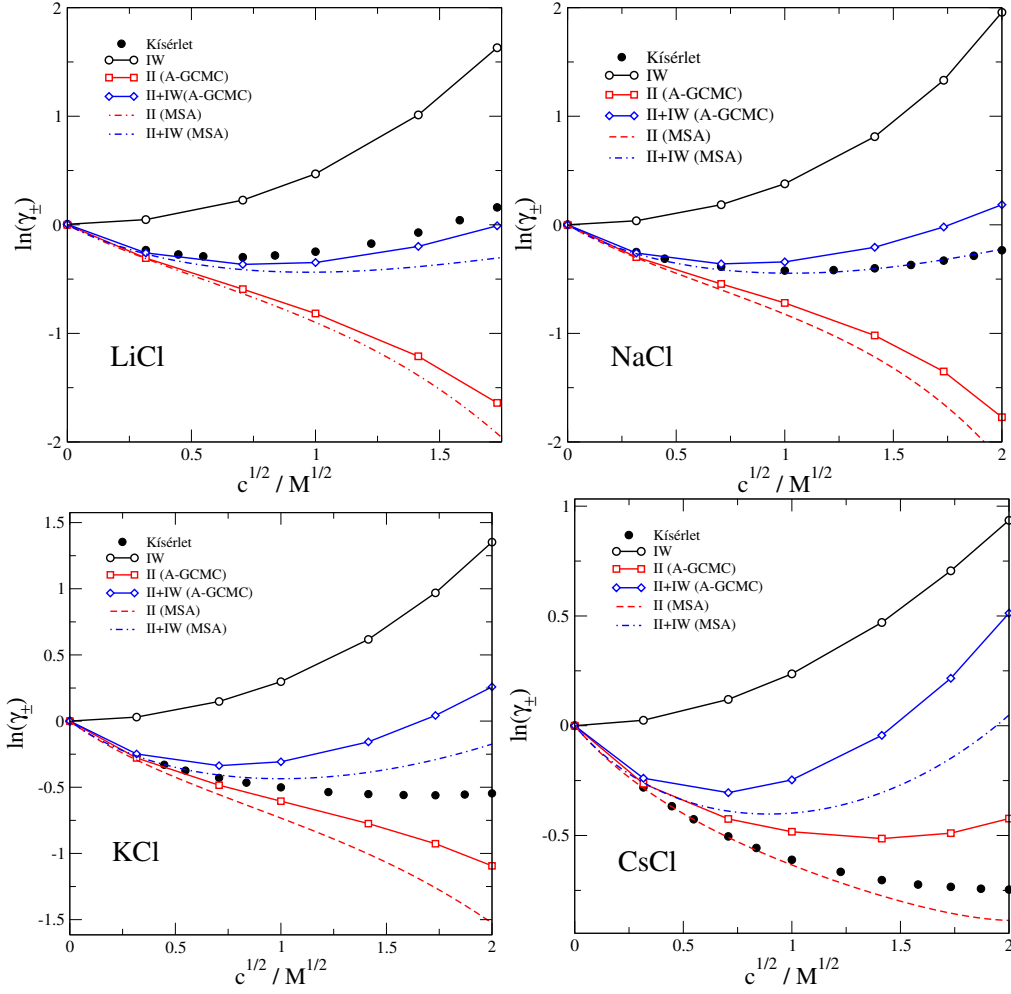
A különböző tagok formális szétválasztása megjelenik viszont Inchekel és mtsai. [134] tanulmányában, akik egy sokparaméteres elektrolit-állapotegyenletet („*Cubic Plus Association Equation of State*”) használtak. Ebben a szabadenergiát különböző tagok összegeként állították elő. A két domináns tag az MSA-val számolt (a mi II tagunknak megfelelő) járulék, illetve a Born-egyenlet alapján számított szolvatációs járulék volt. Ezeken kívül azonban még több más tagot is definiáltak (pl. egy Wertheim-féle tagot az asszociációs és egy Soave-Redlich-Kwong-féle tagot a van-der-Waals-járulékok leírására), amik számos illeszthető paramétert tartalmaztak. A soktagú empirikus állapotegyenlet komplexebb leírást tesz lehetővé, és célja hogy gyakorlati alkalmazásokban is használható legyen. További célja, hogy szénhidrogéneket is tartalmazó oldatok vizsgálatára is alkalmas legyen. Az IW tagot viszont némiképp máshogy számolják, mint mi: a Born-egyenletet szabadenergiaként értelmezik és a koncentráció szerint deriválják. Így az IW tag egy $\partial\epsilon/\partial c_i$ -t tartalmazó szorzófaktorban különbözik a miénktől, bár a Born-egyenlet deriválásaként előálló 21. egyenletük szerintem hibás; nem tudtam rájönni, hogy következik a 11. egyenlet differenciálásából (ráadásul a 11. egyenletbeli Born-egyenletből hiányzik az $1/2$ faktor). Az eredményekből mindenesetre az jön ki, hogy a Born-tag nagyságrendben hasonló az MSA-taghoz, csak ellenkező előjelű. Ez kvalitatíve összecseng a mi eredményeinkkel. Nem tudok másra gondolni, mint hogy a különböző hibák kompenzálták egymást.

Abbas és mtsai. [1] gyakorlatilag az II+IW-formalizmust használták egy aprónak látszó, de végzetes különbséggel: az IW és az II tagok számításánál ugyanazt az ionsugarat használták. A Pauling-rádiusz használata esetén tehát jelentősen felülbecsülték az IW tagot. Ahhoz, hogy az IW tag ne legyen túlságosan nagy, és hogy a kísérletekkel egyező eredményeket kapjanak, megint csak nagymértékben meg kellett növelni az ionsugarakat: még nagyobb mértékben, mint c -független ϵ esetén. Ezért minden jel szerint elvetették ezt az irányt, és nem forszírozták tovább a dolgot: a c -függő ϵ -ról szóló fejezet csak egy rövid részét képezi egyébként terjedelmes publikációjuknak.

Fraenkel [97] a DH-egyenletet oldotta meg azzal a feltételezéssel, hogy az a legkisebb távolság, amennyire a kationok és az anionok megközelíthetik egymást (DCA, „*distance of closest approach*” - ez megegyezik a CHS potenciál d_{ij} paraméterével) nem feltétlenül azonos az ionsugarak összegével. Ezt a paramétert használta illeszthető paraméterként és az ionsugarak összegénél nagyobb értékeket kapott az illesztés eredményeképpen. Az II+IW-elméletet bemutató publikációnkra [VVB10] Fraenkel egy kommentárban reagált [98] 2011-ben, amire mi egy tételes választ írtunk [VVB11] a *J. Chem. Phys.*-ben. Fraenkel eredményeit és disputánk lényegét eredményeink bemutatása után részletezem (ld. 4.6 szakasz).

4.4. A koncentrációfüggésre vonatkozó eredmények

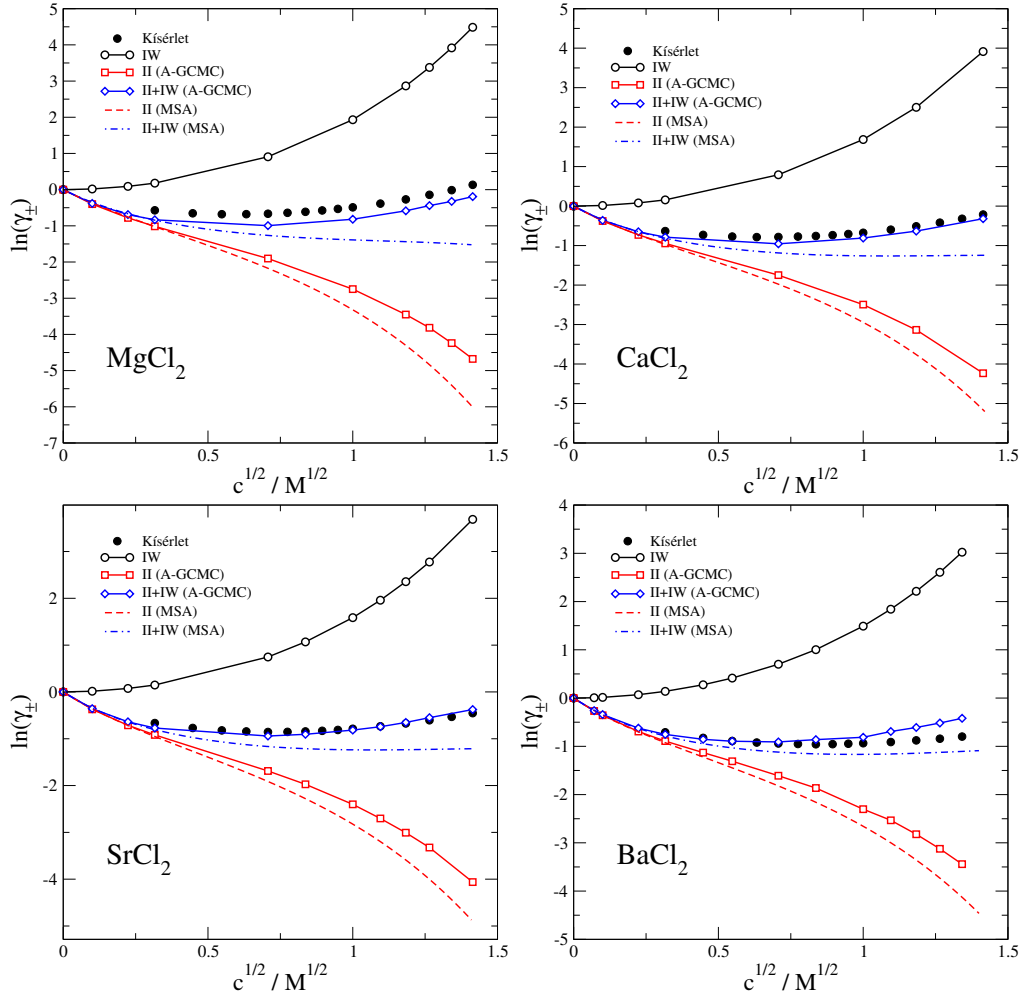
Elsőként bemutatom a 4.2. táblázatban felsorolt elektrolitokra az II+IW-elmélet által szolgáltatott $\ln(\gamma_{\pm})$ vs. $\sqrt{c}$ görbéket. Az II tagot az A-GCMC szimulációs (3.4 szakasz) és az MSA-elméleti [193] módszerrel is kiszámítottuk a Pauling-sugarak (ld. 4.1 táblázat) használatával. Az IW tagot a 4.2 táblázatban található $\epsilon(c)$ adatok felhasználásával számítottuk. (NaCl-ra a régebbi (1970) mérésekből [24,25] származó, Fawcett és Tikanen [272] által közölt adatokat használtuk.) Eredményeinket a következő csoportosításban mutatom be: alkálifém-kloridok (4.3 ábra), alkáliföldfém-kloridok (4.4 ábra), nátrium-halogenidek (4.5 ábra).



4.3. ábra. Alkálifém-kloridok (LiCl, NaCl, KCl és CsCl) közepes aktivitási együtthatói $\sqrt{c}$ függvényében. Kísérleti adatok (fekete körök) összehasonlítása szimulációs (nyitott kék szimbólumok) és elméleti (kék szaggatott-pontozott vonal) eredményekkel. Az IW járulékot nyitott fekete körökkel, az II járulékot piros színnel jelöltem (nyitott szimbólumok: szimuláció, szaggatott vonal: MSA).

Eredményeink azt mutatják, hogy a $\gamma_{\pm}(c)$ nem-monoton viselkedésének oka nem a HS és ES tagok versengése, hanem az II és IW tagok versengése. A koncentráció növelésével az II tag egyre negatívabb lesz két okból: (1) nagyobb koncentráción az ionok átlagosan közelebb vannak egymáshoz, így a kationok és anionok között ható Coulomb-vonzás egyre erősebb. (2) Ez a vonzás azért is egyre erősebb, mert c növelésével ϵ csökken, így a CHS potenciál nevezőjében egyre kisebb számmal osztunk (azaz a Coulomb-kölcsönhatás egyre kevésbé árnyékol). A koncentráció növelésével az IW tag ugyanakkor egyre pozitívabb lesz, mivel az IW tag az a szabadentalpia-mennyiség, ami az ionnak az ϵ_w dielektromos állandójú közegből az $\epsilon(c)$ dielektromos állandójú közegbe való juttatásához szükséges. Az $\epsilon(c)$ csökkenésével ez az energiagát a 4.7 egyenlet szerint nő.

Az II és IW tagok összege kvalitatíve ugyanazt a viselkedést produkálja, mint a kísérleti adatsor. Ennek az az oka, hogy az II és IW tagoknak más a koncentrációfüggése: kezdetben

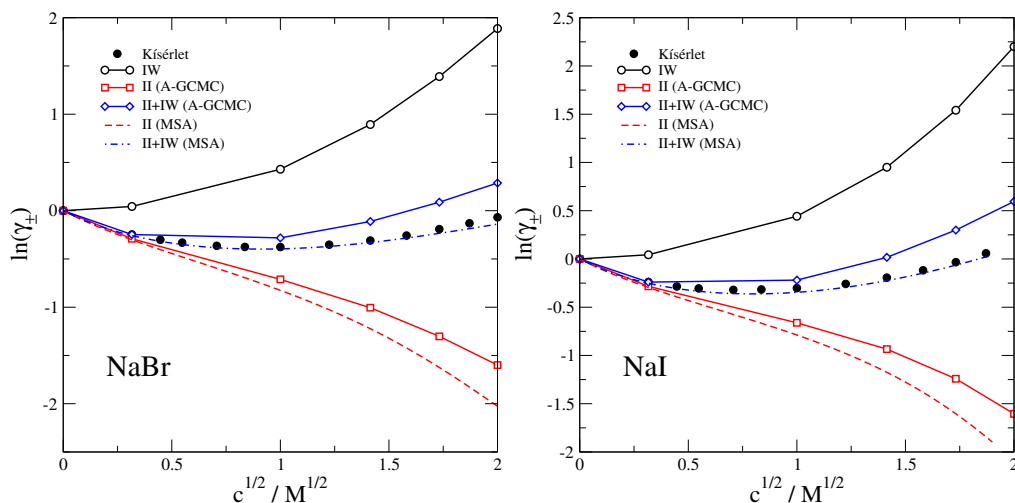


4.4. ábra. Alkáliföldfém-kloridok (MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 és BaCl_2) közepes aktivitási együtthatói $\sqrt{c}$ függvényében. A vonalak és szimbólumok jelentése ugyanaz, mint a 4.3 ábrán.

az II tag meredekebben csökken, mint ahogy az IW tag nő. Nagyobb koncentrációkon ez a trend megfordul. Az eredmény egy minimummal rendelkező, nem-monoton görbe.

Mivel nem használtunk illeszthető paramétereket, kvantitatív egyezést csak egyes esetekben találunk. Egy vegyértékű kationok esetén érdekes módon jobb egyezést tapasztalunk a kisebb méretű kationokra (Li^+ , Na^+), mint a nagyobb méretűekre (K^+ , Cs^+). Még meglepőbb, hogy a 2:1-es sók esetén (MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2) az egyezés nagyon jónak mondható, főleg ahhoz képest, hogy mekkora μ_i^{II} és μ_i^{IW} értékek összegeként áll elő a nagyjából helyes eredmény. Úgy tűnik, hogy annál jobb eredményt kapunk az II és IW tagok összegére, minél nagyobb az II és IW tagok abszolút értéke külön-külön. A MgCl_2 esetében pl. a legnagyobb koncentráción kb. $\pm 4.5 \text{ } kT$ értékek összegeként áll elő a $(-1kT, 0.2kT)$ tartományba eső végeredmény. Bajosan hiszem, hogy ez véletlen.

Bár eredményeink némileg eltérnek a kísérleti görbétől, az eredményekkel mégis elégedett vagyok. Fontos hangsúlyozni, hogy ezeket az eredményeket úgy kaptuk, hogy számításaink során nem használtunk illeszthető paramétert. Az összes, a számolásokban szereplő modellpa-



4.5. ábra. Nátrium-halogenidek (NaCl, NaBr és NaI) közepes aktivitási együtthatói $\sqrt{c}$ függvényében. A vonalak és szimbólumok jelentése ugyanaz, mint a 4.3 ábrán.

raméter (Pauling-sugár, dielektromos állandó, hidratációs szabadentalpia) mérési eredményeiken nyugszik. Ha paraméterillesztésre vetemednénk, egyik-másik paraméter illesztésével nagy pontossággal reprodukálhatnánk a kísérleti adatokat. A görbék lefutása megfelelő: valamely paraméter illesztésével az II vagy IW tag súlya változtatható, és az II és IW tagok összegeként előálló görbe „fel-le tolható”.

Mindezek miatt csak a kvalitatív egyezést tartjuk szem előtt: a $\gamma_{\pm}(c)$ nem-monoton viselkedése mögött megbúvó fizikai elvek felismeréséhez az is elegendő. Ez a felismerés pedig abban foglalható össze, hogy ennek a viselkedésnek az elsődleges oka a pozitív IW tag és a negatív II tag összjátéka.

A 4.3-4.5 ábrákon ábrázoltuk az MSA-elmélettel kapott eredményeket is. A szimulációs adatokkal való összevetés rávilágít egy régi vesszőparipámra: az alkalmazott modell és a vizsgálatára használt (statisztikus mechanikai) módszer világos elkülönítésére. A modell magában foglalja az összes mikroszkopikus szintű információt, ami a rendszer Hamilton-függvényének egyértelmű definiálásához szükséges. A modell legfontosabb része a részecskék között ható potenciálok/erőterek megadása (ld. 1. és 2. fejezetek). A módszer az ezen modell által adott mikroállapotok átlagolásából állítja elő a mérhető, makroszkopikus mennyiségeket. Az általunk elsődlegesen használt szimulációs módszerek (ld. 3. fejezet) a rendszer véges voltából adódó és a statisztikai átlagolás okozta hibáktól eltekintve egzakt eredményeket szolgáltatók. A különböző elméleti módszerek ezzel szemben mindig tartalmaznak valamilyen közelítést, elhanyagolást. Ha tehát a valóság egy darabjára megalkotott modellre szimulációkat hajtunk végre, akkor a szimulációs és mérési eredmények összevetéséből arra vonhatunk le következtetéseket, hogy a modell mennyire jól írja le a valóságot. Egy adott modellre kapott elméleti eredményeknek a szimulációkkal való összevetéséből viszont arra vonhatunk le következtetéseket, hogy az elméletben alkalmazott közelítések mennyire állják meg a helyüket. A modellnek és a módszernek ez a fajta tiszta megkülönböztetést (ld. Allen és Tildesley könyvének [9] 1.2 ábráját) fontosnak tartom.

Amikor azonban az elméletek (jelen esetben az MSA) által adott eredményeket kísérleti adatokhoz hasonlítjuk, rendkívül óvatossá kell lennünk a következtetések levonásával. Nem

tudhatjuk ugyanis, hogy az eltérés a modellben, vagy az elméleti módszerben rejlő egyszerűsítéseknek köszönhető-e, illetve, hogy melyiknek milyen mértékben köszönhető. Az aktivitási együttható koncentrációfüggése remek alkalmat ad arra, hogy ezt a kérdést kicsit elemezzük.

A nátrium-halogenidek (NaCl a 4.3 ábrán, a NaI és NaBr a 4.5 ábrán) esetében például azt látjuk, hogy az MSA szinte tökéletesen reprodukálja a kísérleti adatokat. Hibát követünk el, ha ilyenkor elégedetten hátradőlünk és kijelentjük, hogy az II+IW modell kvitatitívan is helyesen írja le a valóságot. A szimulációs eredmények ugyanis eltérést mutatnak, csak hogy a modell és az MSA által a számításokba bevezetett hibák kioltják egymást.

Az alkáliföldfém-kloridok (4.4 ábra) esetében viszont rossz eredményeket kapunk az MSA-elmélettel. Elkeseredésünk korai: az MSA nagyobb hibával reprodukálja a szimulációs eredményeket (az MSA köztudottan gyengébben működik divalens ionok esetén), mint amekkora hibával a szimulációs eredmények visszaadják a kísérleti adatokat.

Az MSA által adott hibák tehát a modell által adott hibák nagyságrendjébe esnek. Ennek fényében még meglepőbb a korábban idézett, MSA-t alkalmazó művekben a paraméterillesztés gyakorlata. Az MSA használatával kapott „szolvatációs ionsugarak” tehát két okból is fenntartással kezelendők: (1) az MSA által az eredményekbe bevezetett hiba nagyságát nem ismertük⁶, és (2) ráadásul állításom szerint hibás feltételezésen (ϵ állandó) alapszanak.

4.5. Az ionsugártól való függésre vonatkozó eredmények

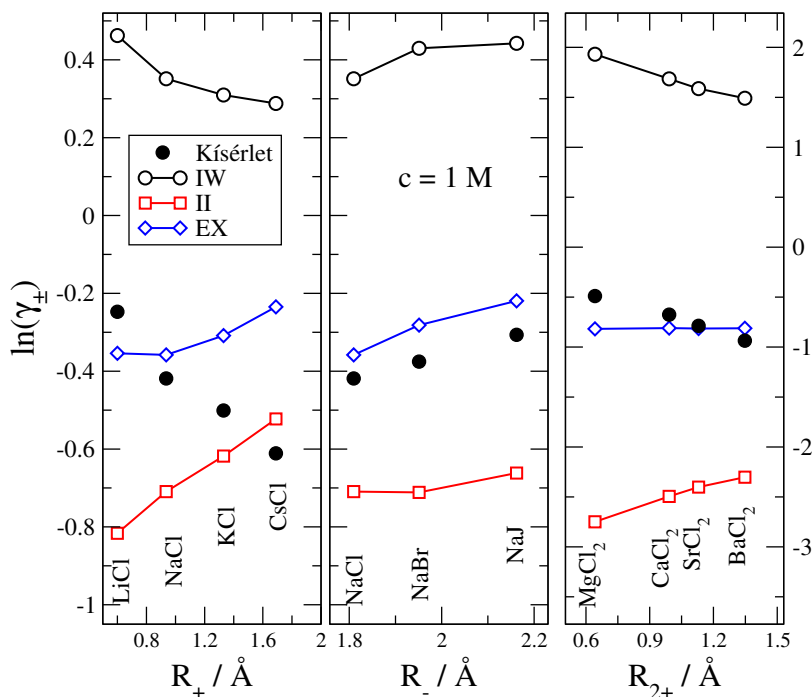
A 4.3-4.5 ábrákon látható csoportosítás rámutat arra is, hogy az II+IW-elmélet különbözőképpen viselkedik a különböző csoportokban. Máshogy változik a kísérleti eredményektől való eltérés, ahogy az adott csoportban változtatjuk a só valamelyik ionját: az alkálifém-kloridok illetve alkáliföldfém-kloridok esetében a kationt változtatjuk (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ illetve Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), míg nátrium-halogenidek esetében az aniont változtatjuk (Cl^- , Br^- , I^-). Mivel a modellben ezek az ionok csak az ionsugárban különböznek egymástól, ezt a függést kezelhetjük ionsugártól való függésként, és aszerint ábrázolhatjuk.

A 4.6 ábra az ionsugártól való függést mutatja ebben a hármas csoportosításban rögzített ($c = 1$ M) koncentráció mellett. A legszembetűnőbb eredmény az, hogy a kísérleti $\ln \gamma_{\pm}$ ellentétesen változik az ionsugár függvényében alkálifém kloridok és a nátrium halogenidek esetén: az előbbi esetben csökken, míg az utóbbi esetben nő. Az II+IW-elmélet ezzel szemben mindkét esetben növekvő tendenciát mutat.

Az eltérés oka nyilván a vízmolekulák aszimmetrikus szerkezetében keresendő. Az egyik esetben a kation sugarát, míg a másik esetben az anion sugarát változtatjuk. A vízmolekulák a kationt és az aniont más struktúrájú hidrátburokkal hidratálják. A többi ion jelenléte az ion körüli vízmolekulákra a két esetben más hatással van mind az iont szolvatáló képességüket, mind az ionok közötti Coulomb kölcsönhatások árnyékolását illetően. Ez az aszimmetria tehát mind az IW, mind az II tagban kifejti hatását. Az II+IW-elmélet ezen a ponton természet-szerűleg csődöt mond: explicit vízmodellek használata válik szükségessé.

Explicit vizes MD szimulációkkal viszont meglehetősen nehézkes feladat az aktivitási tényező számítása, mivel időigényes eljárásokat igényel, mint pl. a termodinamikai integrálás [243]. Az eddigi legrészletesebb és legcélrátörőbb tanulmány az aktivitási tényező számítására Paolo Carloni csoportjától származik (Zhang és *mtsai*. [312]), akik Bob Eisenberg hatására sok munkát fektettek a téma tanulmányozásába különböző erőterek (AMBER, CHARMM,

⁶Egy idő után persze a szimulációs eredmények megjelenésével a hiba előjele és nagyságrendje ismertté vált, de a kérdés diszkussziója még ezek után is gyakran hiányzott a publikációkból.

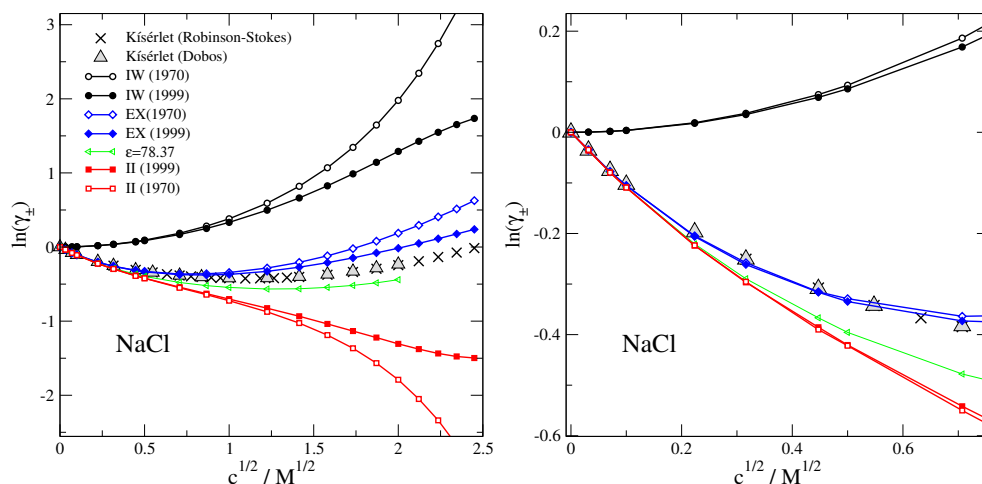


4.6. ábra. A különböző elektrolitok többlet kémiai potenciáljai (és annak II és IW komponensei) $c = 1$ M koncentrációnál alkálifém-kloridok, nátrium-halogenidek és alkáliföldfém-kloridok csoportosításban a változó ion sugarának függvényében (forrás: [VVB10]).

OPLS) és vízmodellek (SPC/E, TIP3P) alkalmazásával. Tanulmányuk legfontosabb következtetése, hogy a rendelkezésre álló erőterek és vízmodellek eltérő eredményeket adnak óriási szórással. Motivációjuk ugyanaz a kérdés volt, mint amit én is feltettem a fejezet elején: mielőtt egy modellt komplex biológiai és egyéb problémák tanulmányozására alkalmazunk, nem árt megvizsgálni, hogy boldogul a modell a tömbfázissal. Bár a számítási bizonytalanságok módszertani nehézségekből adódnak, a trend egyértelmű: a különböző erőterek különböző eredményeket adnak. Sajnos a meglévő erőterek által adott eredményeket sokszor kritikátlanul fogadják el a legkomplexebb rendszer esetén is, holott még a legegyszerűbb esetekben (pl. tömbfázis) sincsenek megfelelően tesztelve.

A mi szempontunkból a [312] publikáció 1. ábrája a legfontosabb: az MD szimulációk AMBER-TIP3P modell használatával konzekvensen nagyobb értéket adtak a NaCl aktivitási együtthatójára, mint a KCl-éra. Bár az eredmények nagymértékben szórnak, a trend megegyezik a kísérleti eredményekkel. Nem kétséges, hogy hosszabb MD szimulációkkal és jobb ion- és vízmodellekkel [20,21,144] előbb-utóbb reprodukálhatóvá válik a $\gamma_{\pm}$ viselkedése.

Itt jegyzem meg, hogy explicit vizet tartalmazó modellekre vonatkozó szimulációkban a kémiai potenciál II+IW felosztása abban az értelemben, ahogy mi tettük, nem lehetséges. Explicit víz esetén az II tagban az ionok közt ható árnyékolatlan (ϵ -nal nem osztott) Coulomb-potenciál ($q_1 q_2 / r$) jelenik meg. A hiányzó $(1/\epsilon - 1)q_1 q_2 / r$ tag a távoli ion körül lévő vízmolekulákkal (amelyek a távoli iont árnyékolják) való kölcsönhatásban jelenik meg. A mi IW tagunk a közvetlenül az ion körül lévő vízmolekulákkal való kölcsönhatásnak felel meg.



4.7. ábra. A NaCl szimulációkkal számolt közepes aktivitási e gyűjtőhatója $\sqrt{c}$ függvényében különböző kísérleti adatokkal összehasonlítva [82, 233] (a Pauling-sugarak használatával). Az ábrák a különböző mérésekből kapott $\epsilon(c)$ függvényekkel számított eredményeket mutatják: az 1970-es [25] adatsor: $\epsilon(c) = \epsilon_w - 16.2c + 3.1c^{3/2}$, az 1999-es [24] adatsor: $\epsilon(c) = \epsilon_w - 15.45c + 3.76c^{3/2}$ (ld. még: 4.2 ábra). A konstans dielektromos állandóval ($\epsilon = 78.37$) kapott eredmény szintén fel van tüntetve. A jobb oldali ábra a $c = 0.8$ M alatti koncentrációkat nagyítja ki.

4.6. Részletes paramétervizsgálat a NaCl példáján

Az előző szakaszokban bemutattam különböző elektrolitokra vonatkozó eredményeinket a modellparaméterek jól meghatározott értékeinél. Ebben a szakaszban ezeket a modellparamétereket (hidratációs szabadentalpia, dielektromos állandó, ionsugarak) változtatom egy adott elektrolit, a NaCl esetében (ezek még publikálatlan eredmények).

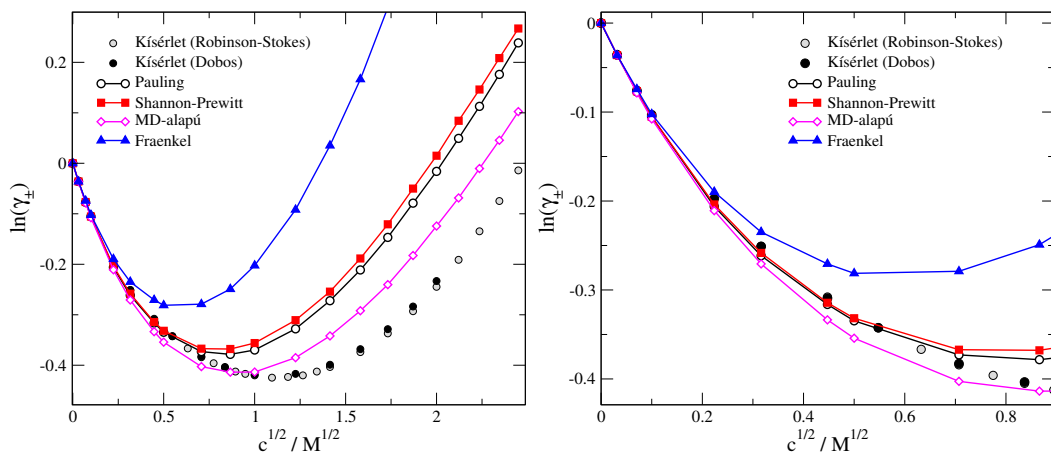
Hidratációs szabadentalpiától való függés

A hidratációs szabadentalpiára vonatkozó adatokat Fawcettől [92, 93] vettük. Egyéb forrásokban [32, 42, 82, 233] talált ΔG_i^s adatokkal hasonló eredményeket kaptunk. A különböző ΔG_i^s értékeket használva a $\mu_{\pm}^{\text{EX}}$ értékeket pl. $0.024kT$ eltéréseken belül kaptuk vissza $c = 4$ M koncentrációra (ennél némileg nagyobb eltérés csak a Dobos könyvben [82] talált értékekkel számolva tapasztalható). Ez az eltérés sokkal kisebb, mint amit a másik két paraméter ($\epsilon(c)$ és ionsugarak) változtatása esetén tapasztalunk. Ezért a további számításokban maradok a Fawcett-féle, a 4.2 táblázatban található értékeknél.

Koncentrációfüggő dielektromos állandótól való függés

Az előző szakaszokban a dielektromos állandóra a Fawcett által közölt [95, 272] adatokat használtuk. Ezeket a mérési eredményeket jórészt még a 70-es években elvégzett kísérletekben [25] kapták, és egy 1995-ös könyvben [24] foglalták össze. NaCl-ra a következő egyenlet adja meg koncentrációfüggést: $\epsilon(c) = \epsilon_w - 16.2c + 3.1c^{3/2}$.

Az oldat sztatikus dielektromos állandójának mérése meglehetősen nehézkes. Ezeknek a méréseknek kritikus része a nulla frekvenciára való extrapoláció. Minél szélesebb frekvenciatartományban állnak rendelkezésre megbízható adatok, annál pontosabban kapható meg a



4.8. ábra. A NaCl szimulációkkal számolt közepes aktivitási együtthatója $\sqrt{c}$ függvényében különböző kísérleti adatokkal összehasonlítva [82, 233] (az 1999-es $\epsilon(c)$ használatával). Az ábrák a különböző ionsugarakkal kapott eredményeket mutatják, ld. 4.3 táblázat. A jobb oldali ábra a $c = 0.8$ M alatti koncentrációkat nagyítja ki.

dielektromos állandó. Barthel és *mtsai*. [25] régi mérései viszonylag kevés számú, általában 1 GHz-nél nagyobb frekvencián lettek végrehajtva.

A NaCl esetében abban a szerencsés helyzetben vagyunk, hogy Buchner és *mtsai*. [47] később (1999) megismételték ezeket a méréseket jobb műszerekkel egy szélesebb frekvencia-tartományban (200 MHz-től). Az adatokra illesztett egyenlet: $\epsilon(c) = \epsilon_w - 15.45c + 3.76c^{3/2}$. Ezek a mérések ráadásul jól egyeztek a Nörtemann és *mtsai*. [198] által NaCl-ra függetlenül kapott eredményekkel. Az eltérés a régi és az új adatsor között tekintélyes (ld. a zárt és nyitott fekete körök közötti különbséget a 4.2 ábrán).

A Pauling ionsugarakat használva kiszámítottuk a kétféle $\epsilon(c)$ adatsorral az II és IW tagokat. Eredményeinket a 4.7 ábra mutatja. Az a hiba, amit a modernebb eszközökkel végrehajtott mérések eredményeként kapott $\epsilon(c)$ adatok használata okozott, jelentős: a kísérleti adatoktól való eltérés majdnem a felére csökkent. Emiatt a 4.4 és 4.5 szakaszokban bemutatott eredmények kvantitatív szempontból fenntartással kezelendők. Még egy ok arra, hogy csak kvalitatív vizsgálatra törekedjünk; erre viszont a Barthel-féle adatsorok megfelelőek.

Az új $\epsilon(c)$ adatok gyengébb c -függést mutatnak. Ez azt eredményezi, hogy az IW-tag viszonylag jelentősen csökken. Ugyanakkor viszont az II tag viszonylag jelentősen nő, mivel nagyobb dielektromos állandókkal dolgozunk a CHS potenciálban, ami erősebb árnyékolást és (abszolút értékben) kisebb II tagot eredményez. A két tag összegeként előálló EX tagra az $\epsilon(c)$ változása kisebb hatással van, mint az II és IW tagokra külön-külön.

A 4.7a ábrán a konstans $\epsilon = 78.37$ értékkel kapott görbét is feltüntettem (zöld háromszögek). Első ránézésre a kísérletektől való eltérés hasonló, mint az új $\epsilon(c)$ adatokkal kapott II+IW görbe esetén, csak a másik irányban. A jobb oldali, 4.7b ábrán azonban a kisebb koncentráció-tartományra vonatkozó eredményeket felnagyítva az látszik, hogy $c = 1$ M alatt az II+IW-elmélet sokkal jobban működik, mint az állandó ϵ -t feltételező módszer. Mivel nagy koncentrációkon sok, az implicit vízmodell keretein kívül eső hatás lép be, az elméletünk-től sokkal-inkább azt várjuk el, hogy kis és közepes koncentrációkon működjön jól. A NaCl esetében az látszik, hogy az II+IW-elmélet egészen $c = 0.8$ M-ig remekül működik az $\epsilon(c)$ adatsortól függetlenül egyéb illesztett paraméterek nélkül. Ez a 4.4 és 4.5 szakaszokban be-

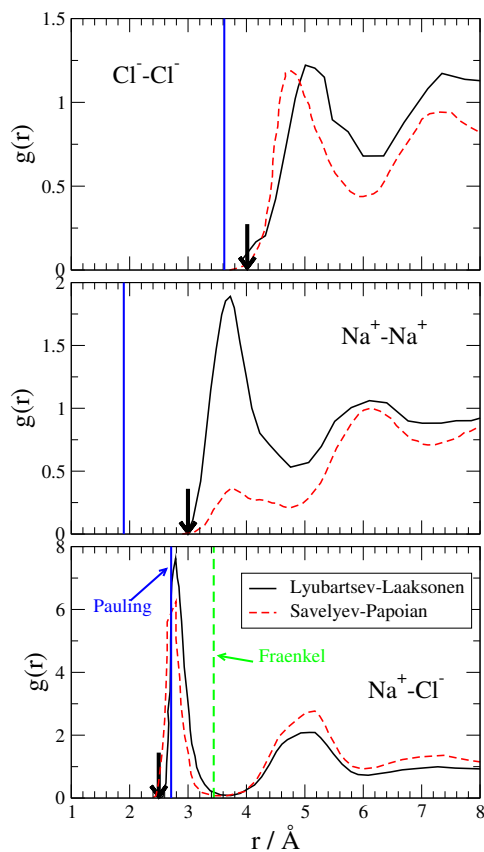
mutatott anyagok többségére elmondható, néhány kivételtől eltekintve: érdekes módon a KCl és a CsCl esetében vannak problémák. Ennek okára még nem jöttünk rá.

Ionsugártól való függés

Eddig mindig a Pauling-sugarakat használtuk az II tag számításánál. Most megvizsgálom, hogy mekkora hibát okoz, ha más értékeket választunk. A Pauling-sugarak mellett széles körben használják a Shannon és Prewitt [249] által javasolt sugarakat (4.3 táblázat). A 4.8 ábra mutatja, hogy a Shannon-Prewitt-sugarak használata nem igazán van hatással a $\gamma_{\pm}(c)$ görbére a Pauling-sugár által adott eredményekhez képest. Ennek feltehetően az az oka, hogy a Na^+ -ion esetében a Pauling-sugár a kisebb, míg a Cl^- ion esetében az a nagyobb. A két ionsugár összege (azaz a d_{ij} érték a $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ ionpárra) így alig különbözik a Pauling- és a Shannon-Prewitt-sugarak esetében (2.76 ill. 2.83 Å), márpedig az II tagra ez van a legnagyobb hatással.

Fraenkel [97] javaslata alapján a CHS potenciál HS tagjának nem feltétlenül kell additívnak lenni abban az értelemben, hogy a kation és az anion kontakttávolságának (d_{ij} az 1.19 egyenletben) nem feltétlenül kell az ionsugarak összegének lenni. Ez egy megfontolandó feltételezés, ugyanis az egymást erősen vonzó Na^+ és Cl^- ionok minden bizonnyal megközelíthetik egymást akár kontakttávolságba is, mivel ez az erős vonzás képes „szétrombolni” az ionok körül kialakult hidrátburkot. Az azonos töltésű ionok ellenben taszítják egymást, így okkal feltételezhető, hogy a hidrátburkok intaktak maradnak, de legalábbis egy vízmolekula jó eséllyel elhelyezkedik közöttük. Fraenkel a $\text{Na}^+\text{-Na}^+$ és $\text{Cl}^-\text{-Cl}^-$ HS távolságokra gyakorlatilag a Pauling-átmérőket használta, míg a $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ ionpárra vonatkozó távolságot a $\gamma_{\pm}(c)$ adatokhoz illesztette. Azt a furcsa eredményt kapta, hogy ez utóbbi nagyobb, mint az ionsugarak összege (3.44 Å vs. $(1.94+3.62)/2=2.78$ Å). A fenti, a hidrátburkokra vonatkozó elemi megfontolások alapján épp az ellenkezőjét várnánk. Fraenkel eljárását tehát nem tartjuk fizikailag megalapozottnak, és ezen véleményünknek hangot is adtunk [VVB11]. A tisztesség kedvéért mindenestre elvégeztük a szimulációkat Fraenkel paramétereivel az általa használt konstant dielektromos állandó mellett. Az eredmények távol vannak a kísérleti értékektől (4.8 ábra), a Fraenkel által használt módosított DH-elmélet tehát nem képes a szimulációs adatok reprodukálására.

Fraenkelnek az additivitás szükségtelenségére vonatkozó javaslata mindenestre szöveget ütött a



4.9. ábra. Különböző MD szimulációk által 25 °C-os NaCl-ra adott párkorrelációs függvények 0.8 M [178] illetve 0.5 M [245] koncentráción. Folytonos kék vonalakkal a Pauling átmérőket [209], míg szaggatott zöld vonallal a Fraenkel [97] által kapott $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ DCA értéket mutatom. A nyilak a választott d_{ij} értékeket jelzik.

	Na^+-Na^+	Cl^--Cl^-	Na^+-Cl^-
Pauling [209]	1.9	3.62	2.76
Shannon and Prewitt [249]	2.32	3.34	2.83
MD-alapú [178, 245]	3.0	4.0	2.5
Fraenkel [97]	1.94	3.62	3.44

4.3. táblázat. A NaCl-ra használt ion-ion kontakttávolságok (d_{ij}) Å-ben.

fejünkbe. Honnan tudnánk erre vonatkozóan valami információt szerezni? Arra jutottunk, hogy explicit vizes elektrolitmodellet használó szimulációkból. NaCl-ra számos tanulmányt találtunk, ezek közül kettőre ábrázolom az MD szimulációk által adott párkorrelációs függvényeket (4.9 ábra). Bár a különböző szimulációk különböző erőtereket használtak, és így a $g(r)$ -re meglehetősen különböző eredményeket adtak, arra a legkisebb távolságra, amennyire az ionok megközelíthetik egymást (DCA) nagyon hasonló értéket adtak (ezeket a távolságokat nyilván a LJ potenciálok σ paramétere meghatározza, amik hasonlóak a különböző erőtereknél). Mi ezzel a DCA értékkel azt a távolságot azonosítottuk, amikor a $g(r)$ függvény zérussá válik. A választott értékeket a 4.3 táblázat tartalmazza a 4.9 ábra pedig nyilakkal jelöli. A 4.9 ábra a Pauling átmérőket is mutatja; látható, hogy ezek a Na^+-Na^+ pár esetében kisebbek a DCA-nál (a kis kationok nyilván jobban ragaszkodnak a hidratburkukhoz), míg a Na^+-Cl^- pár esetében nagyobb a DCA-nál. Az MD szimulációk tehát jelentős eltérést mutatnak az additivitástól.

Az MD szimulációk által motivált d_{ij} paraméterekkel szimulált II taggal kapott eredményeket a 4.8 ábra mutatja. Mivel az ellenkező töltésű ionok jobban megközelíthetik egymást, az II tag mélyebb lesz, és az eredmény közelebb kerül a kísérleti adatokhoz, legalábbis nagy koncentrációkon. Az örömről azonban elrontja az, hogy kis koncentrációkon (amik számunkra fontosabbak) a nem-additivitás elrontja a kísérleti pontokkal való egyezést: ebben a tartományban a Pauling-sugarakkal kapott adatok a legjobbak.

4.7. Összefoglalás

Ez a fejezet tulajdonképpen egy publikált tanulmány [VVB10] eredményeit dolgozza fel (a NaCl-ra vonatkozó részletes eredményeket – 4.6 szakasz – még nem publikáltuk), de olyan fontosnak tartom, hogy külön fejezetet szenteltem neki (és természetesen külön tézispontot). Meglepő, hogy bizonyos elavult vagy nem teljesen helytálló elképzelések milyen erővel bírnak meggyökeresedni a tudományos köztudatban⁷. A „szolvatációs ionsugár” véleményem szerint ebbe a kategóriába tartozik.

Az II+IW modell egy alternatívát szolgáltat erre az erőltetett elképzelésre. A hidratburokkal együtt mozgó ion koncepciója természetesen hasznos. Ezzel magyarázzák pl. a különböző nagyságú ionok diffúziós állandóinak ionsugártól való, a Stokes-törvénynek ellentmondó függését: a kisebb ion jobban ragaszkodik a hidratburkához, ezért a vízben való diffúzió szempontjából „nagyobb” látszik. Ezt azonban veszélyes kiterjeszteni a kation és anion viszonyára. Ezek az ionok erősen vonzzák egymást, nincs okunk feltételezni, hogy ne közelíthetnék meg egymást kontakttávolságra (egyébként hogy tudnának asszociálni?). Ezt az MD szimulációk is megerősítik.

⁷Nem kétséges, hogy az én fejem is tele van ilyen mémekkel.

Ha tehát a szolvatált ionsugár által adott HS járulék nem tudja az II tagot ellensúlyozni, akkor szükség van valami másra, egy pozitív tagra, ami nő a koncentrációval. A vízzel való kölcsönhatás adta magát, és a koncentrációfüggő dielektromos állandó, ami egy kísérleti paraméter, szolgáltatta a kulcsot. Hangsúlyozom, hogy a kvalitatív egyezést úgy értük el, hogy nem használtunk illeszthető paramétert.

Az ötlet 2009-ből származik, így az ioncsatornákra vonatkozó szimulációinkban nem használtunk koncentrációfüggő dielektromos állandót. Erre nem is volt szükség, mivel fiziológiai koncentrációkkal dolgoztunk ($c < 150$ M), ahol a PM megfelelően reprodukálja a kísérleti $\mu_{\pm}$ -t, a dielektromos állandó pedig nem nagyon különbözik 80-tól.

5. fejezet

Az elektromos kettősréteg

Egy a Bécsi Egyetemen pár éve tartott szemináriumon a kettősrétegekről tartott előadásomnak ezt a viccesnek szánt címet adtam: „*Double layers are everywhere*”. Azóta rá kellett jönnöm, hogy ez a kijelentés nem tekinthető túlságosan nagy túlzásnak. Az élet egy elektrolitban játszódik le, és a technológia területén is számtalan esetben dolgozunk vizes oldatokkal. Ahol ionok vannak, ott a kettősrétegek is előbb-utóbb megjelennek. A sejtmembrán két oldala közötti potenciálkülönbség (a membránpotenciál) miatt a sejtmembrán mellett kettősrétegek alakulnak ki (helyesebben: ezek a kettősrétegek alakítják ki a membránpotenciált). Egy töltött makromolekula vagy kolloidrészecske körül vagy egy fémelektród mellett ugyanúgy kialakulnak. Legnagyobb szerepük talán az elektrokémiában van: elektrokémiai kettősrétegeknek is nevezik őket. A kettősréteg gyakorlati jelentőségéről, kísérleti vizsgálatának lehetőségeiről és a legismertebb modellekről az olvasó a jelenleg rendelkezésre álló egyik legjobb és viszonylag új összefoglaló műben, Ron Fawcett könyvében találhat részleteket [93] (más összefoglaló jellegű művek a teljesség igénye nélkül: Bockris-Reddy [42], Parsons [207], Robinson-Stokes [233] és Schmickler [246, 247]). Remélem, ebben a fejezetben némi betekintést tudok nyújtani a kettősrétegek színes világába.

5.1. Az elektromos kettősréteg modelljei

A kettősréteg elnevezés a Helmholtz-féle modellből ered, ami az ionokat egy, a felülethez kötődő rétegben képzelte el, ami egy kondenzátornak felel meg. Ez a modell természetesen nem ad számot arról, hogy az oldatban az ionok hőmozgást végeznek, tehát próbálnak elszabadulni az elektródtól (a töltött felületre ezt az elnevezést fogom használni). Az elektród rendező és a hőmozgás rendezetlenné tevő hatásának egyensúlyaként alakul ki a diffúzréteg. Az elméleti vizsgálatok középpontjában általában ez a diffúzréteg áll, de a dolgozatban bemutatok egy egyszerű modellt a belső rétegre is, amit az elektród melletti kis dielektromos állandójú réteggént reprezentálunk [HGNB05, NHB11].

A kettősrétegek legszembetűnőbb tulajdonsága, hogy kapacitással rendelkeznek. Ez a mennyiség viszonylag egyszerűen mérhető (pl. csepegő higanyelektród segítségével). A kettősrétegben az ionok mikroszkopikus sűrűségeloszlása sajnos nem mérhető: ahhoz, hogy erről információkat szerezzünk, a kettősrétegek különböző modelljeire van szükség. Ezekben a modellekben legtöbbször síkgeometriát használnak, azaz az elektród egy végtelen kiterjedésű állandó σ töltéssűrűséget hordozó felület. Elméleti számolásokban a fal mellett egy, a pozitív végtelenbe kiterjedő elektrolit található, míg szimulációkban szükségképpen véges rendszerrel

dolgozunk. Ezért egy másik, lehetőség szerint töltetlen vagy töltött falat is alkalmazunk. Ha a két fal elég távol van egymástól, a mellettük kialakuló kettősrétegek nem lapolódnak át, középen kialakul egy tömbfázis, és a két kettősréteg egymástól függetlenül kezelhető. Amikor a két fal közel van egymáshoz, résről beszélünk; ekkor a kettősrétegek átlapolódnak [KVB12].

Az elektród modellezésére szoktak a kutatók kisebb gondot fordítani. A legegyszerűbb esetben egy merev fallal reprezentálják, ahol a fal egy ionoktól mentes tartományt választ el az elektrolittól. Ennek az ionmentes tartománynak a tanulmányok túlnyomó többségében ugyanazt a dielektromos állandót adják, mint az elektrolitnak. Az elektród felülete így tehát nem dielektromos határfelület. Ez nagyban megkönnyíti a probléma kezelését, mivel a kölcsönhatások páronként additívak maradnak. Amennyiben az elektród dielektromos állandója különbözik az elektrolitétól, polarizálható elektródról beszélünk. Ez a legegyszerűbb esetben a tükörtöltés-módszerrel szimulációkkal jól tanulmányozható, de az elméletek alkalmazása továbbra is akadályokba ütközik. Amennyiben több dielektromos határfelületet tartalmazó modellt állítunk fel, akkor az ebben a dolgozatban bemutatott numerikus módszerekre (1.5 szakasz) van szükség.

Az elektród belső szerkezetét viszonylag kevesen vették figyelembe. Az egyik legismertebb és legegyszerűbb a jellium-modell [246, 248], ahol az elektronokat egy Fermi-gáz formájában modellezzik, amik egy konstans pozitív háttértöltés és a rendszerben jelen lévő egyéb töltések (ionok, elektródtöltés) terében mozognak. Guymon és *mtsai.* [116, 117] a fém atomjait fix ponttöltésekkel modellezték, az elektronokat pedig az elektromos tér változásaira reagáló folytonos töltéseloszlással.

Az elektrolit esetében alapvetően kétféle megközelítés létezik attól függően, hogy az oldószert (tipikusan a vizet) molekuláris szinten, explicit módon vesszük-e figyelembe, vagy implicit módon, egy dielektromos közeg formájában. Előbbire sok példa van az irodalomban [71, 72, 80, 81, 117, 213–216, 260–262, 265]; egy jó áttekintés található Spohr publikációjában [262]. Ezekben a tanulmányokban az ionokat töltött Lennard-Jones potenciálokkal, míg a vizet SPC, SPC/E, TIP3P vagy TIP4P potenciálokkal modellezték. Bár sok hasznos információval szolgáltak a kettősréteg szerkezetéről, ezek a szimulációk csak nagy koncentrációkon adtak értékelhető eredményeket, és azokat sem olyan pontossággal, hogy az elektródpotenciál vs. elektródtöltés karakterisztikára illetve a kettősréteg kapacitására messzemenő következtetést lehetett volna levonni.

Egy egyszerűbb elektrolitmodell a töltött merevgömbök (CHS) és dipoláris merevgömbök (DHS) elegye (ion-dipólus elegy), amit Chan és *mtsai.* [55, 174] vizsgáltak tömbfázisban. K.-Y. Chan hatására kezdtem el kettősrétegekkel foglalkozni Hong Kongban 1996-ban és friss posztdoktori ösztöndíjasként a feladatomban az volt, hogy az ion-dipólus elegy viselkedését tanulmányozzam a kettősréteg-geometriában [BCH98]. A modell az A.4 függelékben található, eredményeinket pedig az 5.8 szakaszban mutatom be. Eredményeink, bár számos tanulsággal szolgáltak, nem váltották be a hozzájuk fűzött reményeket, így újra az implicit vízmodellen alapuló PM felé fordult a figyelmünk. Az ebben a fejezetben bemutatott eredmények túlnyomó többsége ezen az elektrolitmodellen (ld. 1. fejezet) alapszik.

A kettősréteg-probléma megoldásának két központi eleme van: (1) a koncentrációprofilokból számított töltésprofilnak és az elektromos potenciálprofilnak ki kell elégítenie a Poisson-egyenletet, és (2) a koncentrációprofilokat a statisztikus mechanika szabályai szerint számítjuk. A következő szakaszban bemutatott Gouy-Chapman (GC) elméletben az ionokat ponttöltéseként kezelik, amelyek ideális oldatot alkotnak. Szimulációkban a számolás végeredménye a töltésprofil, amiből a Poisson-egyenlet megfelelő peremfeltételekkel való megoldásával számítjuk a potenciálprofil. Hogy ez mennyire nemtriviális probléma, azt az 5.4 szakaszban

mutatom be.

5.2. A Gouy-Chapman-Stern-elmélet

A XX. század elején Gouy [109] és Chapman [56] egymástól függetlenül közölték a Poisson-egyenlet megoldását a Boltzmann-eloszlás feltételezésével. Ezért ez tulajdonképpen nem más, mint a PB-egyenlet megoldása a kettősréteg geometriára. Ugyanez a megközelítés használatos ionok szolvatációjánál tömbfázisban, ahol Debye-Hückel (DH) elméletnek hívják [73], illetve kolloidkémiaiban, ahol Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) egyenletnek [75, 297] nevezik. A biofizikában általában egyszerűen csak PB-egyenletként emlegetik. Az elméletet eleganciája és analitikus megoldása miatt még ma is széles körben használják a kísérleti eredmények analizálására.

Az elmélet feltételezi, hogy az ionok ponttöltések. Ez a feltételezés önmagában kis koncentrációkra korlátozza az elmélet érvényességi tartományát. Írjuk fel a Poisson-egyenletet a különböző ionok sűrűségeloszlásainak, koncentrációprofiljainak ($c_i(x)$) függvényében:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon} \sum_i z_i e c_i(x). \quad (5.1)$$

A Boltzmann-eloszlás megkapható az elektrokémiai potenciálokra vonatkozó egyensúlyi feltételből. Az i típusú ion elektrokémiai potenciálja a MF közelítésben (ideális oldat):

$$\mu_i = kT \ln c_i(x) + z_i e \phi(x). \quad (5.2)$$

A jobb oldalon az első tag az ideális gáz (konfigurációs) kémiai potenciálját adja (a részecskék pontszerűek), a második tag az átlagos elektrosztatikus térrel való kölcsönhatást. Az elektród közelében lévő részrendszer egyensúlyban van az elektródtól távol lévő részrendszerrel, azaz a tömbfázissal. A tömbfázisban a kémiai potenciál

$$\mu_i = kT \ln(c_i^B), \quad (5.3)$$

mivel a tömbfázisban definíció szerint $\phi = 0$. A két elektrokémiai potenciál egyenlőségéből éppen a

$$c_i(x) = c_i^B \exp(-z_i e \phi(x)/kT) \quad (5.4)$$

Boltzmann-eloszlás következik (c_i^B az illető komponens sűrűsége a tömbfázisban). A Boltzmann-eloszlást a Poisson-egyenletbe (5.1) helyettesítve kapjuk a PB egyenletet:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon} \sum_i z_i e c_i^B \exp(-z_i e \phi(x)/kT). \quad (5.5)$$

Az egyenlet megoldásánál a következő peremfeltételeket használjuk: $\phi(x) \rightarrow 0$, ha $x \rightarrow \infty$, és $\phi(0) = \phi_0$. Linearizálás után (ehhez fel kell tenni, hogy $|z_i e \phi(x)| \ll kT$) a Debye-féle árnyékolási hossz

$$\kappa^2 = \sum_i \frac{z_i^2 e^2 c_i^B}{\epsilon_0 \epsilon kT} \quad (5.6)$$

bevezetésével (ez megegyezik az A.60 egyenlettel) a

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = \kappa^2 \phi(x) \quad (5.7)$$

linearizált PB (LPB) egyenlethez jutunk. Ennek a megoldása

$$\phi(x) = \phi_0 e^{-\kappa x}. \quad (5.8)$$

A potenciál visszahelyettesítésével a koncentrácioprofilra azt kapjuk, hogy

$$c_i(x) = c_i^B \left[1 - \frac{z_i e \phi(x)}{kT} \right] = c_i^B \left[1 - \frac{z_i e \phi_0}{kT} e^{-\kappa x} \right]. \quad (5.9)$$

Határozzuk meg a ϕ_0 -hoz tartozó elektródtöltést! Mivel a kettősrétegben levő töltés pontosan semlegesíti az elektródtöltést, felírhatjuk, hogy

$$\sigma = - \int_0^\infty \left[\sum_i z_i e c_i(x) \right] dx. \quad (5.10)$$

Integrálás és a $\sum_i z_i c_i^B = 0$ töltésszemlegességi feltétel használata után azt kapjuk, hogy

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon \phi_0 \kappa. \quad (5.11)$$

Az egyenlet összefüggést ad ϕ_0 és σ között. Tartsuk észben azonban, hogy a GC-elmélet által adott $\phi_0 \leftrightarrow \sigma$ viszony nem feltétlenül egyezik meg a korrekt, szimulációk által adott $\phi_0 \leftrightarrow \sigma$ viszonnal.

Az elektród és a diffúzréteg elképzelhető, mint egy kondenzátor egy-egy fegyverzete. Az 5.11 egyenlet megadja azt az összefüggést, ami a kondenzátor potenciálját viszonyítja a kondenzátor töltéséhez. Az integrális kapacitást úgy definiáljuk, hogy

$$C^{\text{int}} = \frac{\sigma}{\phi_0}, \quad (5.12)$$

míg a differenciális kapacitás definíciója

$$C^{-1} = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \left(\frac{d\phi_0}{d\sigma} \right). \quad (5.13)$$

A GC-elmélet esetében ez a kettő megegyezik:

$$C = \epsilon_0 \epsilon \kappa. \quad (5.14)$$

A GC-elméletnek a fent leírt formájában van egy fontos, de könnyen kiküszöbölhető hiányossága. Mivel az ionokat pontszerűnek tekintjük, azt is megengedjük, hogy az ionokat reprezentáló ponttöltések az elektródot tetszőlegesen kicsi távolságra megközelítsék, ami az energia divergenciáját okozza. A valóságban ez nyilván nincs így, a töltések az elektródot legfeljebb $d/2$ távolságban (az ionok sugara) tudják megközelíteni. Ez a szimulációban triviálisan teljesül, mert ott az ionokat d átmérőjű töltött merevgömbökként modellezzük, és nem engedjük meg a gömböknek az elektróddal való átlapolódását.

Stern [264] javasolta, hogy a GC-elméletben az ionokat továbbra is pontszerű részecskékként modellezzük, de ne engedjük meg nekik, hogy az elektródot $d/2$ távolságnál jobban megközelítsék. Az elektródhoz közel így kialakult réteget, amelyben töltések nincsenek, de potenciálesés van, Stern-rétegnek nevezik. Használatos a Helmholtz-, kompakt-, vagy belső réteg elnevezés is. Egyenleteink ezzel a feltételezéssel nem sokat módosulnak, tulajdonképpen csak eltoljuk a potenciál- és koncentrácioprofilokat $d/2$ értékkel. A potenciál referenciapontja

most nem az $x = 0$, hanem az $x = d/2$ pont lesz. Ebben a pontban legyen a potenciál értéke ϕ_d , amit diffúzréteg-potenciálnak nevezünk. Ekkor hasonló megfontolások alapján azt kapjuk a potenciálra, hogy:

$$\phi(x) = \phi_d e^{-\kappa(x-d/2)} \quad (5.15)$$

$x > d/2$ -re. A térerősség a Stern-rétegben $E = \sigma/\epsilon_0\epsilon$. A potenciálesés tehát

$$\phi_0 - \phi_d = Ed/2 = \frac{d\sigma}{2\epsilon_0\epsilon} \quad (5.16)$$

ahonnan

$$\phi_d = \phi_0 - \frac{d\sigma}{2\epsilon_0\epsilon}. \quad (5.17)$$

A potenciálprofil $x < d/2$ -re lineáris:

$$\phi(x) = \phi_0 - Ex = \phi_0 - \frac{\sigma x}{\epsilon_0\epsilon}. \quad (5.18)$$

A koncentrácioprofilokra a

$$c_i(x) = c_i^B \left[1 - \frac{z_i e \phi_d}{kT} e^{-\kappa(x-d/2)} \right] \quad (5.19)$$

egyenlet adódik. Integrálva (most $d/2$ -től ∞ -ig), és a töltésemlegességi feltételt kihasználva azt kapjuk, hogy

$$\sigma = \epsilon_0\epsilon\phi_d\kappa = \epsilon_0\epsilon \left(\phi_0 - \frac{\sigma d}{2\epsilon_0\epsilon} \right) \kappa. \quad (5.20)$$

Rendezve adódik, hogy

$$C = \frac{\sigma}{\phi_0} = \frac{\epsilon_0\epsilon\kappa}{1 + \frac{d\kappa}{2}}. \quad (5.21)$$

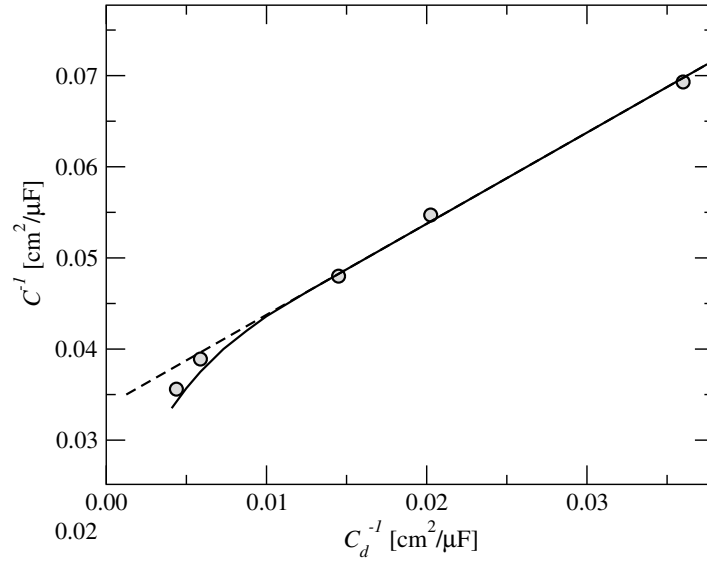
Vegyük a kapacitás reciprokát, és rendezzük:

$$\frac{1}{C} = \frac{d}{2\epsilon_0\epsilon} + \frac{1}{\epsilon_0\epsilon\kappa} = \frac{1}{C_S} + \frac{1}{C_d}. \quad (5.22)$$

Ebből az látszik, hogy a teljes rendszer kapacitása előáll, mint két sorbakötött kondenzátor kapacitása. Az első tag a Stern-réteg kapacitása. A második tagot nevezzük a diffúzréteg kapacitásának, és látható, hogy megegyezik a GC-elméletből a Stern-réteg nélkül számított értékkel.

A Parsons és Zobel [208] által javasolt ábrázolási mód („Parsons-Zobel (PZ) plot”) a kísérleti eredményekkel való összehasonlítás révén rámutat a GCS-elmélet két hibájára (5.1 ábra). A C_d^{-1} függvényében való ábrázolás megfelel a $c^{-1/2}$ függvényében való ábrázolásnak. Ha a GCS-elmélet megfelelő volna, akkor a kísérleti pontok egy egyenesre esnének 1-es meredekséggel, a tengelymetszet pedig C_S^{-1} volna. Látható, hogy (1) a pontok csak kis koncentrációkon esnek egy egyenesre, ami nem meglepetés, hiszen az ionok ponttöltésként, MF-közelítéssel való modellezése csak kis koncentrációkon megfelelő. (2) A tengelymetszet vizsgálata arra mutat rá, hogy a GCS-elmélet akkor szolgáltat megfelelő C_S -t, ha a belső réteg kapacitását lecsökkentjük. Szokásos eljárás az elektrokémiában, hogy ezt a belső réteg dielektromos állandójának illesztése révén érik el:

$$C_S = \frac{2\epsilon_0\epsilon^*}{d}. \quad (5.23)$$



5.1. ábra. A Parsons-Zobel (PZ) ábra egy NaH_2PO_4 -elektrolit kettősrétegére csepegő higany-elektrod mellett: az inverz kapacitást ábrázoljuk az GCS-elmélet által adott inverz diffúziókapacitás függvényében (5.22 egyenlet). A szimbólumok kísérleti eredményeket jelölnek [208], a szaggatott vonal a GCS-elméletnek megfelelő meredekségű illesztett egyenest, míg a folytonos vonal az ion-dipólus modell alapján kapott MSA [40, 50] eredményeket mutatja.

A dolgozatban tárgyalok egy szimulációs modellt erre az esetre (1.1 ábra). Eredményeink azt mutatják [NHB11], hogy a fenti illesztésben ϵ^* valójában nem a belső réteg dielektromos állandója, a helyzet némileg bonyolultabb (ld. 5.7 szakasz).

A PZ-ábra nagy koncentrációnál bekövetkező görbületét a GCS-elméleten túlmutató modellek reprodukálni tudják. Az ionok véges méretét figyelembe vevő PM képes erre, sőt, a GC-elmélet is, amennyiben (a 4. fejezetben bemutatott II+IW modellel összhangban) koncentrációfüggő dielektromos állandót alkalmazunk [VHB07]. Az 5.1 ábra azt mutatja, hogy egy egyszerű, explicit vízmodellen alapuló elmélet, az ion-dipólus elektrolit MSA-elmélete [40, 50] is képes kvalitatív módon reprodukálni a kísérleti viselkedést.

5.3. A kettősréteg implicit oldószeren alapuló elméletei

Ebben a dolgozatban (az 5.8 szakasz kivételével), az elektrolit PM-jére épülő kettősréteg-modellt használom (ld. 1-2 fejezetek). Ebben a szakaszban kísérletet teszek az erre a modellre vonatkozó elméleti (és szimulációs) vizsgálatok irodalmi áttekintésére. A hiánytalan és teljes körű tárgyalásra való törekvés eleve kudarcra van ítélve, annyian foglalkoztak ezzel a modellel. Bárki, aki töltött részecskékre vonatkozó új elmélet fejlesztésébe vágta a fejszáját, előbb-utóbb a kettősrétegnél lyukadt ki, amin az elméletet, nem kis részben a rendelkezésre álló szimulációs eredmények nagy mennyisége miatt, tesztelni lehet.

A PM-en alapuló legkorábbi modern statisztikus mechanikai elmélet az MSA volt, ami Lesser Blum [38] nevéhez fűződik; az elméletet az A.8 függelékben mutatom be. Fő tulajdonsága, hogy a kapacitásra viszonylag egyszerű, a GC-elmülethez hasonló egyenleteket szolgáltat, ahol a κ helyébe a 2Γ mennyiség lép (A.76 egyenlet).

Ebben az időszakban (70-es évek vége, 80-as évek eleje) kezdtek el Torrie és Valleau a

kettősrétegek MC szimulációs vizsgálatával foglalkozni, és publikálták ma már klasszikusnak számító, hat cikkből álló [278–281, 290, 291] sorozatukat. Ebben a sorozatban érintették majdnem az összes, abban az időben érdeklődésre számot tartó kérdést, és ezért munkájuk sokáig etalonnak számított (sőt, ma is az). Vizsgálták többek között a polarizálható elektródot szimulációs módszerrel [280, 281], különböző átmérőjű ionokat [290], különböző töltésű ionokat [280], a GC-elmélet alkalmazhatóságát [290], és az ion-elektród kölcsönhatás aszimmetriáját [291]. Torrie, Kusalik és Patey később a „*Reference Hypernetted-Chain*” (RHNC) integrálegyenlet használatával a kettősréteg explicit vizes modelljeinek terén is jelentőset alkotott [273, 274].

Outhwaite és Bhuiyan [205] egy másik irányba indultak el: a PB-elmélet formalizmusát használva, azt két – az ionok véges méretét és a MF megközelítésen túlmutató ionkorrelációkat leíró – taggal kiegészítve, kifejlesztették a „*Modified Poisson-Boltzmann*” (MPB) elméletet. Eredményeik jó egyezést mutattak Torrie és Valleau szimulációival [280, 281]. Az elméletet ráadásul, igaz, csak a SELF tag használatával, de a polarizálható elektródok esetére is kifejlesztették.

Az integrálegyenletek az Orstein-Zernike (OZ) egyenleten alapulnak, és különböző lezárásokat alkalmazva párkorrelációs függvények segítségével írják le a rendszer viselkedését [40, 41, 125, 175, 176, 218]. Ezek az egyenletek egy bizonyos szint után meglehetősen elbonyolódnak, így a gyakorlatban sokkal hasznosabbnak bizonyultak a különféle sűrűségfüggvény-elméletek [106, 107, 114, 140, 141, 168, 217, 236–238, 306, 309] [BHTS02, RZSHB05]. Ezekről az A.9 függelékben adok egy rövid áttekintést.

Dung di Caprio és *mtsai.* egy térelméleti közelítéssel [77–79] járultak hozzá a kettősréteggel foglalkozó elméletek népes csoportjához. Ezt az elméletet az A.10 függelékben mutatom be.

A kettősréteggel foglalkozó szimulációs vizsgálatok felsorolása meghaladja a dolgozat kereteit. Torrie és Valleau munkájával [52, 277–281, 290, 291] egy időben van Megen és Snook [259, 293] közöltek eredményeket. Ezután egy hosszabb hiátus következett a 90-es évek végén és a 2000-es évek elején, amikor is a szimulátorok inkább az explicit vízmodellen alapuló vizsgálatokra koncentráltak [71, 72, 80, 81, 117, 213–216, 260–262, 265]. A XXI. század érdekes módon újra az implicit vízmodell reneszánszát hozta. Ennek feltehetően az az oka, hogy bár az explicit vízmodellt használó MD szimulációk érdekes információkkal szolgáltak a kettősréteg mikroszkopikus szintű szerkezetéről, a kísérleti szempontból releváns, széles koncentrációtartományban és nagyobb méretskálán lejátszódó folyamatok modellezésére egyelőre nem alkalmasak.

A PM újbóli térhódítása többek között a kettősréteg kapacitásának anomális hőmérséklet-függésére irányuló vizsgálatainkkal kezdődött [BHC99, BH00, HBW00, HKHB01, BHTS02]. Ebben az időszakban egyre több olyan jelenség merült fel, amelyet a PM és szimulációk segítségével tudtak értelmezni. Ide sorolható a töltésinverzió („*charge inversion*” illetve „*overcharging*”) jelensége [76, 180, 181, 192, 224, 307], amikor a nagy töltésű felület túl sok divalens elleniont vonz magához. Ez a jelenség alapvető szerepet játszik azonosan töltött makroionok közötti vonzó kölcsönhatás [8, 179] és az elektroforetikus mozgékonyosság előjelváltásának [180, 182] értelmezésében. A töltésinverzió fontos szerephez jut a töltött lapokból álló anyagok (pl. cement) kohéziójának magyarázatában is [74, 137, 138, 156].

A polarizálható elektródok tanulmányozása szimulációs módszerekkel a tükörtöltés-módszer használatával lehetséges, és számos tanulmányhoz vezetett [5, 6, 34, 46, 70, 120, 169, 185, 232, 280, 281, 301, 302]. A bonyolultabb geometriájú dielektromos határfelületek tanulmányozása numerikus módszert igényel, és tudomásunk szerint szimulációkkal a háromrétegű modellt (1.1 ábra) eddig csak mi vizsgáltuk [HGNB05, NHB11].

5.4. A Poisson-egyenlet megoldása

A szimuláció végeredményeként a $c_i(x)$ koncentrácioprofilokat kapjuk, amikből a

$$\rho(x) = \sum_i \frac{z_i e}{\epsilon} c_i(x) \quad (5.24)$$

töltésprofil számítjuk, ahol az ϵ -nal való osztással az ionok közepén lévő ponttöltéseken indukált polarizációs töltéseket (1.28 egyenlet) is figyelembe vettük. A fenti töltéssűrűség tehát az 1.29 egyenlettel definiált effektív töltéssűrűség.

A rendszerben ezenkívül még konstans σ_i felületi töltéssűrűségek találhatók x_i pozíciókban. Természetesen ezeken is találhatók indukált töltések, így ϵ -nal itt is osztani kell. Az ionokból származó töltéssűrűségből és a felületi töltésekből álló teljes töltéssűrűség az ϵ -állandó esetre tehát a következőképpen írható fel:

$$\rho^{\text{tot}}(x) = \rho(x) + \sum_i \frac{\sigma_i}{\epsilon} \delta(x - x_i), \quad (5.25)$$

ahol $\delta(x)$ a Dirac-delta.

A potenciálprofil számításához tehát a

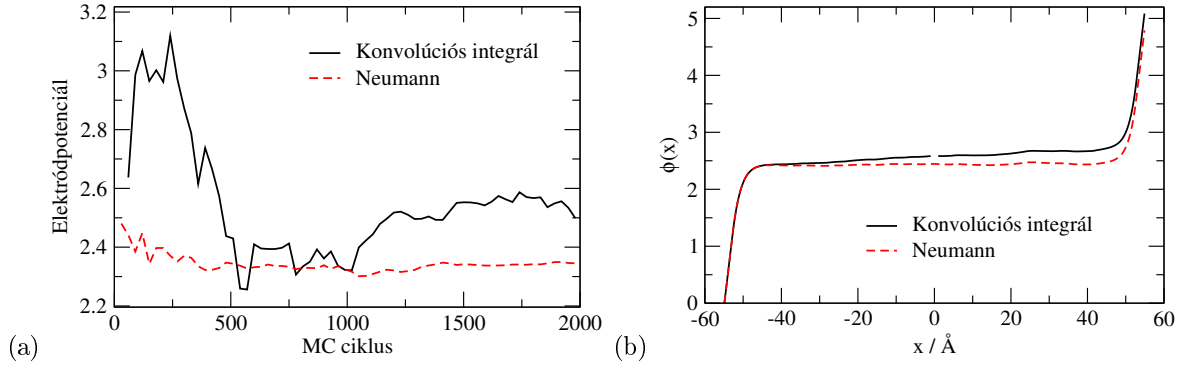
$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_0} \rho^{\text{tot}}(x), \quad (5.26)$$

Poisson-egyenletet kell megoldanunk. Az elszigetelt kettősréteg (egy σ elektródtöltés található $x = 0$ -ban és elektrolit $x > 0$ -ban) esetében a potenciál számítására évtizedeken keresztül (a legújabb időkig mi is) a következő konvolúciós integrált használták:

$$\phi(x) = -\frac{1}{\epsilon_0} \int_x^\infty (x' - x) \rho(x') dx'. \quad (5.27)$$

Kétszeres differenciálással megmutatható, hogy ez valóban megoldása az 5.26 Poisson-egyenletnek. A megoldáshoz tartozó peremfeltételek: $\phi \rightarrow 0$ és $d\phi/dx \rightarrow 0$, ahogy $x \rightarrow \infty$. Elméletek esetében, ahol a töltésprofilokra kapott megoldásban nincs statisztikus zaj, az egyenlet megfelelő. Vizsgálataink azonban azt mutatták, hogy szimulációk esetében ez az egyenlet nem túl hatékony. Ennek az az oka, hogy az x' -vel való szorzás felnagyítja a $\rho(x')$ -ben levő statisztikus hibák hatását. Ha tehát egy zajjal terhelt profilt integrálunk, a végeredmény nagyon érzékenyen függ attól, hogy hol jelöljük ki az integrál felső határát (valahol a cella közepén szoktuk, ahol biztosan tömbfázis alakul ki). Nagy elektródtöltésnél persze ez a hiba nem látszik, de kis elektródtöltéseknél egyértelműen előjön (a [VHB04] publikációnkban például nagyon hosszú szimulációkra volt szükség egy pontos potenciálprofil számításához).

A probléma feloldására a következő (így utólag triviális) megoldást javasoltuk. Mivel a szimulációs cella véges, és két fal határolja, a Poisson-egyenlet megoldásánál indokolt ezeken előírni a peremfeltételeket a cella közepén lévő bizonytalan (a rés esetében nem is létező) tömbfázis helyett. A dolgozatban alkalmazott szimulációk mindegyike az ún. konstans töltés sokaságon lett végrehajtva, ahol a cellát határoló elektródokon lévő σ_L és σ_R elektródtöltések rögzítettek (mint látni fogjuk, létezik konstans feszültség sokaság is, ahol az elektródok közötti potenciálkülönbség rögzített, és az elektródtöltések fluktuálnak). Ekkor a rendszer határain Neumann-peremfeltételt kell előírunk, ami a normál elektromos tér megadását jelenti. Mivel



5.2. ábra. (a) Az elektródpotenciál az MC lépésszám függvényében egy modell-szimulációra a konvolúciós (5.27) egyenlettel illetve Neumann-peremfeltételből (5.30 egyenlet) számítva (b) A potenciálprofilok 2000. lépésszám után a két módszerrel számítva.

a szimulációs cella töltésemleges, az átlagos elektromos tér a cellán kívül zérus: $E(x \rightarrow -\infty) = 0$ és $E(x \rightarrow \infty) = 0$, ahol

$$E(x) = -\frac{d\phi(x)}{dx}. \quad (5.28)$$

Peremfeltételnek tehát az $E(x \rightarrow -\infty) = 0$ egyenletet írjuk elő, míg a másik egyenlet a Gauss-tétel értelmében a töltésemlegesség miatt automatikusan teljesül. Egyszeri integrálás után kapjuk:

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = -\frac{1}{\epsilon_0} \int_{-\infty}^x \rho^{\text{tot}}(x') dx' + C_1 = -\frac{1}{\epsilon_0} \int_{-\infty}^x \rho(x') dx' - \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_{i(x_i < x)} \sigma_i + C_1. \quad (5.29)$$

Itt a szumma alatt az $i(x_i < x)$ jelölés azt jelenti, hogy a szummába csak azokat a síkokat vesszük bele, amelyeknek pozíciója x -től balra van. A numerikus integrálást a téglalap-formulával végeztük. A peremfeltétel miatt a C_1 integrálási változóra zérus értéket kapunk. Újabb integrálás után a potenciál:

$$\begin{aligned} \phi(x) &= -\frac{1}{\epsilon_0} \int_{-\infty}^x \left[\int_{-\infty}^{x'} \rho^{\text{tot}}(x'') dx'' \right] dx' + C_1 x + C_2 = \\ &= -\frac{1}{\epsilon_0} \int_{-\infty}^x \left[\int_{-\infty}^{x'} \rho(x'') dx'' \right] dx' + \left(-\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_{i(x_i < x)} \sigma_i \right) x + C_2, \end{aligned} \quad (5.30)$$

ahol felhasználtuk, hogy $C_1 = 0$. A numerikus integrálást a trapéz-formulával végeztük el. A potenciál nullszintje (C_2 értéke) tetszőleges, ezért azt tulajdonképpen tetszés szerint megválaszthatjuk. Mivel szokásos a nullszintet a tömbfázisban meghúzni, úgy járunk el, hogy (1) a rendszert határoló baloldali falnál a potenciál értékét zérusnak vesszük (ez a C_2 integrálási változóra zérus értéket ad), (2) kiszámítjuk az átlagos potenciált a tömbfázisban, majd (3) a potenciálprofilból ezt az értéket kivonjuk. Ezzel a nullszintet a tömbfázishoz rögzítettük. Ha nincs tömbfázis a szimulációs cellában (rés), akkor C_2 tetszőleges.

Vizsgáljuk meg egy rövid szimulációval, hogy hogyan viselkedik ez az egyenlet a konvolúciós integrálhoz viszonyítva. Egy egyszerű 1:1 RPM elektrolitot szimuláltunk két $\sigma_L =$

$-\sigma_R = -0.1 \text{ Cm}^{-2}$ töltésű elektród között. Az 5.2a ábra tisztán mutatja, hogy a Neumann-peremfeltételből számított elektródpotenciál ($\phi(0)$) sokkal gyorsabban konvergál. Ez egy szánekosan rövid szimuláció, a 2000 ciklushoz tartozó profilok még nagyon zajosak, a potenciálprofil mégis sima és konvergált (a tömbfázisban konstans, ld. 5.2b ábra). Ugyanez a konvolúciós integrálból számolt potenciálprofilról nem mondható el. Ennek az az oka, hogy nem mindegy, hogy a felső integrálási határt hol húzzuk meg: a zérus elektromos térhez és konstans („vízszintes”) potenciálhoz az kell, hogy a felső integrálási pontban a rendszer éppen töltésemleges legyen. Zajos profilok esetén valószínűtlen, hogy épp egy ilyen pontot bökünk ki a cella közepén. A problémát a [VHB04] publikációkban egy gyalogos, de célravezető eljárással oldottuk fel: mozgattuk a felső integrálási határt a tömbfázisban, és átlagoltunk. Nyilván nem kell bizonygatni, hogy a Neumann-peremfeltételen alapuló módszer sokkal elegánsabb.

Ennek a módszernek az az előnye is megvan, hogy akkor is alkalmazható, amikor a tömbfázis nem alakul ki. Ahogy már említettem, ez például akkor fordul elő, amikor egy rést („*slit*”) szimulálunk, azaz az elektrolitot határoló két fal olyan közel van egymáshoz, hogy a két falnál kialakuló kettősrétegek átlapolódnak. Ha egy „magányos résről” van szó, tehát a szimulációs cella nem tartalmaz tömbfázist, akkor azzal a kérdéssel szembesülünk, hogy hol van a potenciál nullszintje. Ez nem lényegtelen kérdés; tudni akarjuk ugyanis, hogy az ionoknak mekkora potenciálgátat kell legyőzniük, hogy a résbe adszorbeálódjanak.

Emiatt azt javasoltuk, hogy a rést nem önmagában, hanem az őt határoló membrán két oldalán lévő tömbfázisokkal együtt indokolt szimulálni [KVB12]. Itt most csak egy eredményt mutatok be, főleg az 5.29 és 5.30 egyenletek működését megvilágítandó. Az L_S széles réseket L_M széles membránok határolják. A membránok mindkét fala σ_M töltéssűrűséget hordoz. Látható, hogy az elektromos tér a középső résekben zérus, azaz a résbe adszorbeálódott ionok a membrántöltést teljesen semlegesítik. A külső rések viszont nem semlegesek (polarizáltak), így hozzájárulnak a résrendszer potenciáljához (Φ_M az 5.3 ábrán), amit elsődlegesen (legalábbis ebben az esetben) a résrendszer két oldalán lévő külső kettősrétegek határoznak meg. A potenciál a résekben nem csökken nullára, mivel a résekben nem alakulnak ki tömbfázisok.

Ez a résrendszer egy első, kezdetleges modellje az ún. elektrokémiai szuperkondenzátoroknak [252], amelyek az akkumulátoroktól abban különböznek, hogy a töltést felületen tárolják. Emiatt a kapacitásuk nem olyan nagy, viszont gyorsan sülnék ki, és nagyon sok (millió nagyságrendű) feltöltési/kisütési ciklust kibírnak. A valóságban ezek porózus, többnyire szénelalapú anyagok, az ionok tehát pórusokba adszorbeálódnak, de a résrendszer egy jó kezdeti modell.

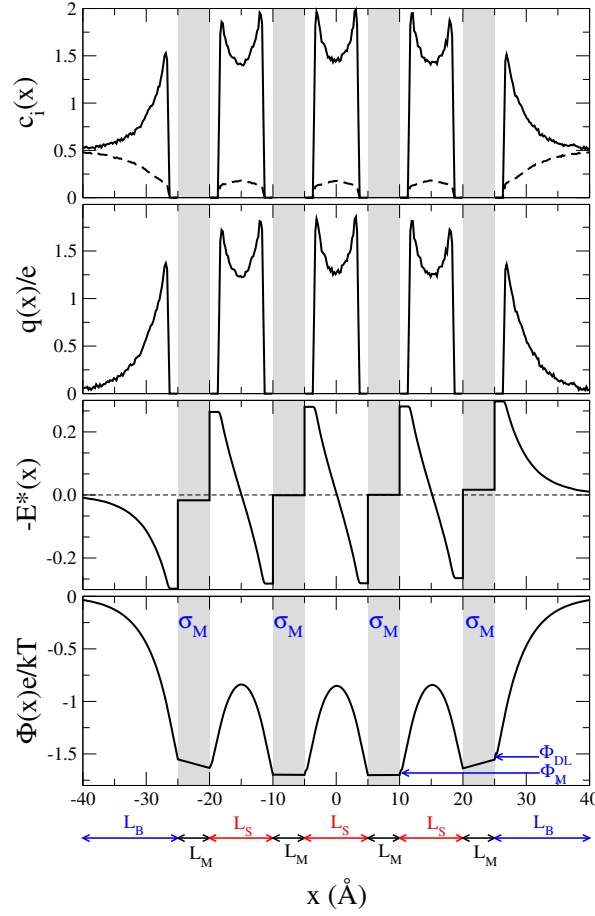
Vizsgáljuk most meg, hogy hogyan járunk el abban az esetben, amikor az 1.1 ábrán bemutatott háromrétegű modellel dolgozunk. Ekkor $\epsilon = \epsilon_3$, mivel az ionok ebben a tartományban vannak. A felületi töltések $x = 0$ és $x = \delta$ pozíciókban találhatók. Ha az elektródtöltést $x = 0$ -ban σ -val jelöljük, és feltesszük, hogy az $x = \delta$ határfelületen nincs külső töltés, csak indukált töltés, akkor megmutatható, hogy az $x = 0$ síkon (az $\epsilon_1|\epsilon_2$ határfelületen) összesen

$$\sigma_1 = \frac{\sigma}{\epsilon_2} + \alpha_1(0)\sigma + \alpha_1(\infty)(-\sigma), \quad (5.31)$$

míg az $x = \delta$ síkon (az $\epsilon_2|\epsilon_3$ határfelületen)

$$\sigma_2 = \alpha_2(0)\sigma + \alpha_2(\infty)(-\sigma) \quad (5.32)$$

töltéssűrűség helyezkedik el, ahol az $\alpha_1(0)$, $\alpha_1(\infty)$, $\alpha_2(0)$ és $\alpha_2(\infty)$ értékek az 1.24 egyenletben



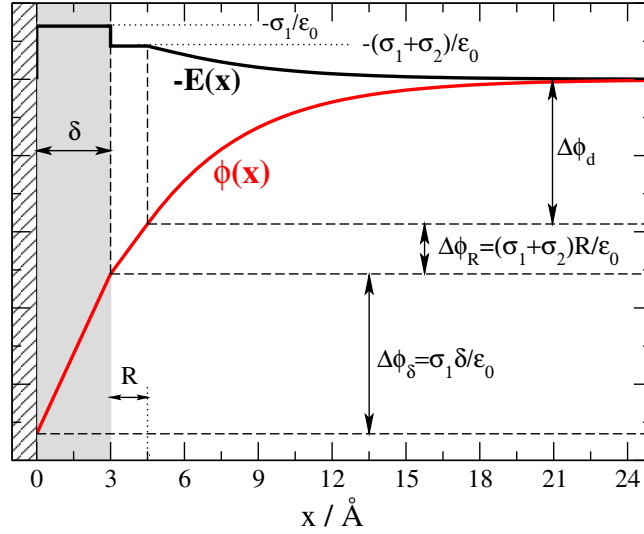
5.3. ábra. Egy részrendszerbe adszorbeálódott 0.5 M 1:1 elektrolitra vonatkozó eredmények a következő paraméterekkel: $N_S = 3$, $L_S = 10$ Å, $L_M = 5$ Å és $\sigma_M = -0.05$ Cm⁻². A koncentráció és töltésprofilok mértékegysége M, az elektromos teret Å⁻¹-ben mérjük, míg a potenciált e/kT -ban. A réseket határoló membránokat (ahonnan az ionok ki vannak tiltva) szürke árnyalattal jelöltem (forrás: [KVB12]).

találhatók. Az elektromos térre és potenciálra vonatkozó egyenletek ekkor így néznek ki:

$$E(x) = \begin{cases} \frac{\sigma_1}{\epsilon_0} & \text{ha } 0 < x < \delta \\ \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{\epsilon_0} & \text{ha } \delta < x < \delta + R \\ \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{\epsilon_0} + \frac{1}{\epsilon_0} \int_{\delta+R}^x \rho(x') dx' & \text{ha } \delta + R < x \end{cases} \quad (5.33)$$

és

$$\phi(x) = \begin{cases} -\frac{\sigma_1}{\epsilon_0} x + C & \text{ha } 0 < x < \delta \\ -\frac{\sigma_1}{\epsilon_0} \delta - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{\epsilon_0} (x - \delta) + C & \text{ha } \delta < x < \delta + R \\ -\frac{\sigma_1}{\epsilon_0} \delta - \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{\epsilon_0} (x - \delta) - \frac{1}{\epsilon_0} \int_{\delta+R}^x \left[\int_{\delta+R}^{x'} \rho(x'') dx'' \right] dx' + C & \text{ha } \delta + R < x \end{cases} \quad (5.34)$$



5.4. ábra. A háromrétegű kettősréteg-modell elektrosztatikai viszonyainak illusztrációja. A belső rétegben az elektromos tér σ_1/ϵ_0 , míg a potenciálesés $\Delta\phi_\delta = \psi(0) - \phi(\delta) = \sigma_1\delta/\epsilon_0$. A kontaktrétegben ($\delta < x < \delta + R$, a belső réteg és az ionok középpontjának DCA távolsága közötti térrész) ezek az értékek $(\sigma_1 + \sigma_2)/\epsilon_0$ és $\Delta\phi_R = \phi(\delta) - \psi(\delta + R) = (\sigma_1 + \sigma_2)R/\epsilon_0$. A diffúzrétegben a potenciálesés $\Delta\phi_d$ (forrás: [NHB11]).

ahol R az ionok sugara. Az elektrosztatikus viszonyokat ebben az esetben az 5.4 ábra szemlélteti. Ha az $x > 0$ tartományt három részre osztjuk, akkor ezekben a tartományokban a potenciálesések a következőképpen számíthatók:

Belső réteg ($0 < x < \delta$): $\Delta\phi_\delta = \frac{\sigma_1\delta}{\epsilon_0} = \frac{2\sigma\delta}{\epsilon_0(\epsilon_2 + \epsilon_3)}$

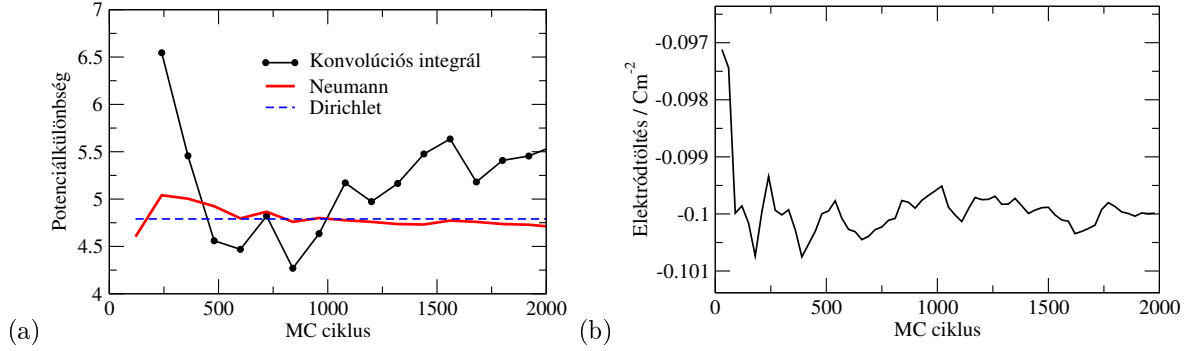
Kontaktréteg ($\delta < x < \delta + R$): $\Delta\phi_R = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)R}{\epsilon_0} = \frac{\sigma R}{\epsilon_0\epsilon_3}$

Diffúzréteg ($\delta + R < x$): $\Delta\psi_d$

Az első két rétegben nincsenek ionok, így az elektromos tér ezekben konstans, a potenciál pedig lineáris. Fontos, hogy az $\epsilon_2|\epsilon_3$ határfelület $x = \delta$ -ban indukált töltést hordoz, az elektromos tér tehát különböző a belső és a kontaktrétegben, a potenciálnak pedig törése van $x = \delta$ -ban.

A fentiekben azért kellett Neumann-peremfeltételt alkalmazni, mert a rendszer határain a potenciált nem ismertük előre, az ugyanis a számítás végeredményeként áll elő. Kiyohara és Asaka viszont bevezettek egy rendkívül szellemes szimulációs eljárást, a konstans feszültség sokaságot („*constant voltage ensemble*”), ahol a rendszert határoló két elektród közötti potenciálkülönbség ($\Delta\phi$) a sokaság független változója az elektródtöltések helyett [145–148]. Az eljárás lényege, hogy időnként egy speciális MC lépést hajtanak végre, ahol egy véletlenszerűen kiválasztott $\Delta\sigma = \chi\Delta\sigma_{\max}$ nagyságú töltést (χ egy -1 és 1 közötti véletlenszám) áthelyeznek a bal oldali elektródról a jobb oldali elektródra. A töltéscsere elfogadásának valószínűsége

$$p_{\Delta\sigma} = \min \left[1, \exp \left(-\frac{-\Delta U + A\Delta\phi\Delta\sigma}{kT} \right) \right], \quad (5.35)$$



5.5. ábra. (a) A jobb és bal oldali elektródok közötti feszültség az MC lépésszám függvényében egy állandó $\Delta\phi$ sokaságon futtatott modell-szimulációra a konvolúciós (5.27) egyenlettel, a Neumann- illetve a Dirichlet-peremfeltételből számítva. (b) A bal oldali elektródtöltés az MC lépésszám függvényében.

ahol A az elektród felülete és ΔU a rendszernek a töltéscserével járó teljes energiaváltozása. Ez az MC lépés biztosítja azt, hogy a szimuláció olyan koncentrácioprofilokat produkáljon, amelyekből olyan potenciálprofil számolható, ami épp az előírt $\Delta\phi$ potenciálkülönbséget adja a két elektród között. Felmerül a kérdés, hogy ebben az esetben milyen peremfeltételt használjunk. Nos, a Neumann-félét továbbra is használhatjuk. Ebben az esetben a potenciálkülönbség továbbra is eredményként áll elő, de ennek meg kell egyeznie az előírt potenciálkülönbséggel. Van ugyanakkor egy másik lehetőség.

Mivel a rendszer határain ismerjük a potenciált, használhatjuk a Dirichlet-peremfeltételeket. Előírhatjuk tehát következő potenciálokat a bal és jobb oldali elektródokon:

$$\phi_L = 0 \quad \text{illetve} \quad \phi_R = \Delta\phi. \quad (5.36)$$

Ekkor a megoldás formailag megegyezik az 5.29 és 5.30 egyenletekkel, kivéve, hogy a C_1 és C_2 integrálási változókat most a Dirichlet-peremfeltételekből kapjuk. Ha pl. a bal oldali elektród x_L -nél, a jobb oldali elektród x_R -nél van, akkor az integrálási változók

$$C_1 = \frac{\Delta\phi - I(x_R)}{x_R - x_L} \quad \text{illetve} \quad C_2 = -C_1 x_L, \quad (5.37)$$

ahol

$$I(x_R) = -\frac{1}{\epsilon_0} \int_{x_L}^{x_R} \left[\int_{x_L}^{x'} \rho(x'') dx'' \right] dx' + \left(-\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_{i(x_L < x_i < x_R)} \sigma_i \right) (x_R - x_L), \quad (5.38)$$

és a σ_i -kre vonatkozó szummában a rendszert határoló két elektródon lévő elektródtöltés $\langle\sigma_L\rangle = -\langle\sigma_R\rangle$ nincs benne. Ezeket természetesen sokaságátlagként kapjuk.

Az 5.2 ábrán mutatott szimuláció $\sigma_L = -0.1 \text{ Cm}^{-2}$ elektródtöltéshez a $\Delta\phi = \phi_R - \phi_L \approx 4.79e/kT$ potenciálkülönbséget adta. Ezt használva egy konstans feszültség sokaságú szimuláció bemenetként, nagyjából ugyanazt az eredményt kellene kapnunk (ha pontosan ugyanazt az eredményt akarnánk kapni, akkor nagyon hosszú szimulációval nagyon pontos $\Delta\phi$ értéket kellene meghatároznunk). Az 5.5a ábra a $\Delta\phi$ feszültséget mutatja az MC lépésszám függvényében. A Dirichlet-peremfeltétel esetében ez a bemenetként megadott konstans $4.79e/kT$

érték. A Neumann-peremfeltétel esetében a számolt érték ehhez az értékhez közel van, elegendően hosszú szimuláció esetén megegyezne vele. A konvolúciós integrál ebben az esetben is gyengén szerepel.

Állandó $\Delta\phi$ esetén az elektródtöltések fluktuáló mennyiségek, amiket sokaságátlagként kapunk. Az 5.5b ábra ennek a konvergenciáját mutatja. Látható, hogy az eredmény a konstans töltés sokaságon megadott -0.1 Cm^{-2} értékhez tart, ami a számításaink belső konzisztenciáját igazolja.

Érdekes módon Kiyohara és Asaka [145] nem vetették fel a Dirichlet-peremfeltétel használatának lehetőségét. Ehelyett a következő egyenlettel számolták a potenciált:

$$\phi(x) = -\frac{1}{\epsilon_0} \int_{x_L}^x (x' - x) \rho(x') dx'. \quad (5.39)$$

Erről első pillantásra úgy tűnhet, mintha az 5.27 konvolúciós integrállal lenne dolgunk, de megmutatható, hogy ez az egyenlet valójában a Neumann-féle peremfeltételnek felel meg. Ezt a tényt mindenestre sehol sem említik a cikkben; ehelyett megelégszenek az egyenlet pusztá közlésével.

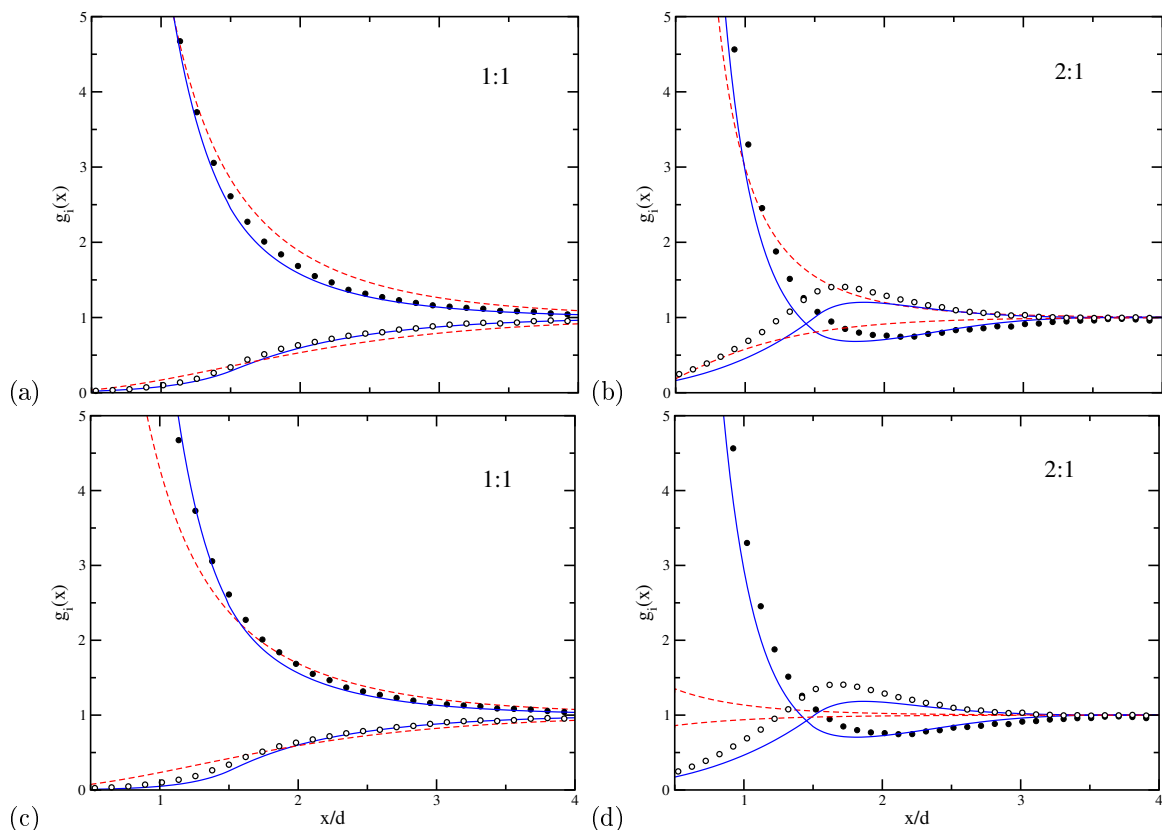
5.5. A kettősréteg implicit-oldószeres modelljének homogén dielektrikumban, szobahőmérsékleten mutatott tulajdonságai

A kettősrétegekre kapott eredményeink közül azok a legérdekesebbek, amelyek valamilyen szempontból eltérnek a szakasz címében megadott tulajdonságoktól, azaz (1) a hőmérséklet változik (ld. 5.6 szakasz), (2) dielektromos határfelületek vannak jelen a rendszerben, tehát polarizálható elektródról illetve kis dielektromos állandójú belső rétegről beszélünk (ld. 5.7 szakasz), illetve (3) az oldószermolekulákat explicit módon, dipoláris merevgömbök segítségével modellezzük (ld. 5.8 szakasz). Ebben a szakaszban azokból az eredményekből mazsolázok, amelyek nem esnek a fenti kategóriákba, tehát (1) a hőmérséklet rögzített, (2) az oldószert implicit módon a PM segítségével vesszük figyelembe, illetve (3) a dielektromos állandó a szimulációs cellán belül konstans.

5.5.1. A szimulációk, a GCS- és a DFT-elméletek összehasonlítása

Síkgeometria. Elsőként vizsgáljuk meg, hogy mennyiben különböznek az 5.2 szakaszban bemutatott GCS-elmélet illetve az A.9 függelékben bemutatott DFT/PT/B-vel jelölt sűrűségfükcionál-elmélet eredményei és a szimulációs eredmények. Kezdjük a koncentrációprofilok összehasonlításával. Az 5.6a ábrán egy 1:1-es RPM elektrolitra mutatott eredményeket $\sigma = -0.3 \text{ Cm}^{-2}$ elektródtöltésre, $c = 1 \text{ M}$ koncentrációra, szobahőmérsékletre és $\epsilon = 78.5$ -re. Az ionok átmérője $3 \text{ \AA}$. Az 5.6b ábrán ugyanerre a rendszerre láthatóak az eredmények, de 2:1 elektrolit esetén.

A felső és alsó ábrák csak a GCS eredményekben különböznek a következőképpen. Ha a GCS-elméletben a $\sigma = -0.3 \text{ Cm}^{-2}$ töltést adjuk meg bemeneti paraméterként (felső ábrák), más eredményt kapunk, mint abban az esetben, amikor a szimuláció által szolgáltatott elektródpotenciált ($e\phi(d/2)/kT = -2.6$ az 1:1 és -0.15 a 2:1 elektrolitra) adjuk meg bemeneti paraméterként. Ennek az az oka, hogy a CGS-elmélet más $\phi(0) \leftrightarrow \sigma$ viszonyt ad, mint a szimulációk (ez persze a DFT-re is igaz, de ott a különbség kicsi). Hogy mennyire más viszonyt

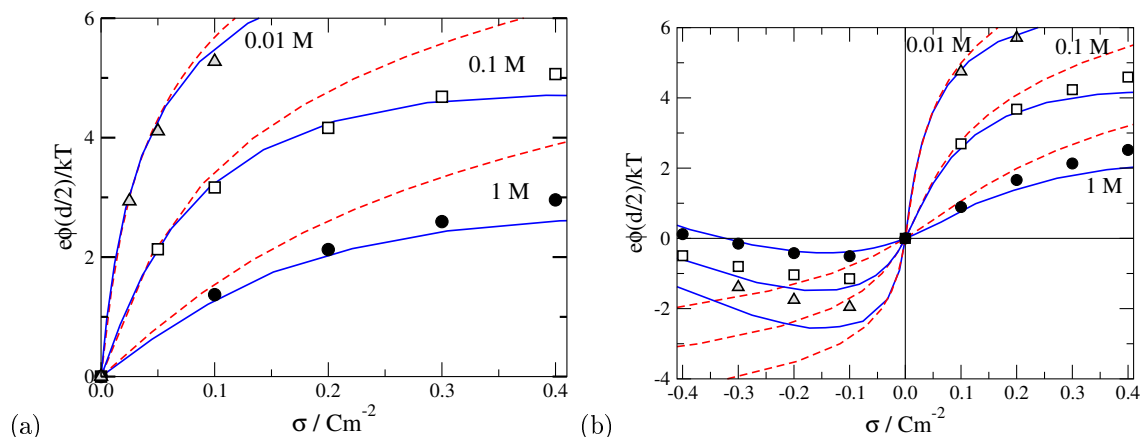


5.6. ábra. Különböző módszerekkel számított normált ($g_i(x) = c_i(x)/c_i^B$) koncentrácioprofilok 1:1 ((a) és (c) panelek) illetve 2:1 ((b) és (d) panelek) $c = 1$ M koncentrációjú RPM elektrolitokra $d = 3$ Å ionátmérővel $\sigma = -0.3$ Cm⁻² elektródtöltésnél. A szimbólumok MC szimulációs, a folytonos kék vonalak DFT/PT/B eredményeket jelölnek. A szaggatott piros vonalak GCS eredményeket mutatnak a $\sigma = -0.3$ Cm⁻² elektródpotenciál ((a) és (b) panelek) illetve az MC által adott elektródpotenciál ($e\phi(d/2)/kT = -2.6$ a (c) panelen illetve $e\phi(d/2)/kT = -0.15$ a (d) panelen) rögzítésével (forrás: [BFHS02]).

ad, arról az 5.7 ábra ad felvilágosítást (ezek az eredmények a [BFHS02, HB09] publikációkból valók).

Az 1:1-es elektrolitra ilyen feltételek mellett a DFT a szimulációkkal kvantitatíve egyező eredményt ad, de a GCS eredmények sem rosszak. A GCS diffúzióréteg-potenciálok nagy koncentráción és nagy elektródtöltésnél mutatnak eltérést. Ez az eltérés magyarázza azt, hogy a GCS-elmélet eltérő eredményt ad a koncentrácioprofilokra attól függően, hogy az elektródtöltést vagy az elektródpotenciált használjuk bemenő paraméterként.

A 2:1 elektrolit esetében merőben más a helyzet. Ekkor negatív elektródtöltésnél fellép a töltésinverzió jelensége. Ez azt jelenti, hogy kialakul egy olyan réteg, ahol többségben vannak az elektróddal azonos töltésű ionok („coions”). A DFT képes ennek a jelenségnek a reprodukálására, a GCS azonban nem. Ez az egyik oka annak, hogy a kutatók figyelme újra a PM kettősrétege felé fordult: sem a GCS-elmélettel, sem az explicit-vizes szimulációkkal nem lehetett olyan jelenségeket megmagyarázni, mint a kisózás: ha pl. DNS-t tartalmazó oldatba multivalens ionokat tartalmazó sórt tesznek, a DNS molekulák asszociálódnak és kicsapódnak az oldatból. Az óriásmolekulák közötti vonzó jellegű kölcsönhatást is a töltésinverzió magya-



5.7. ábra. Különböző módszerekkel számított diffúzióréteg-potenciál vs. elektródtöltés függvények (a) 1:1 és (b) 2:1 RPM elektrolitokra $d = 3 \text{ \AA}$ ionátmérővel. A számok a vonalak mellett különböző sókoncentrációkat jelölnek. A szimbólumok MC szimulációs, a folytonos kék vonalak DFT/PT/B, míg a szaggatott piros vonalak GCS eredményeket mutatnak (forrás: [BFHS02, HB09]).

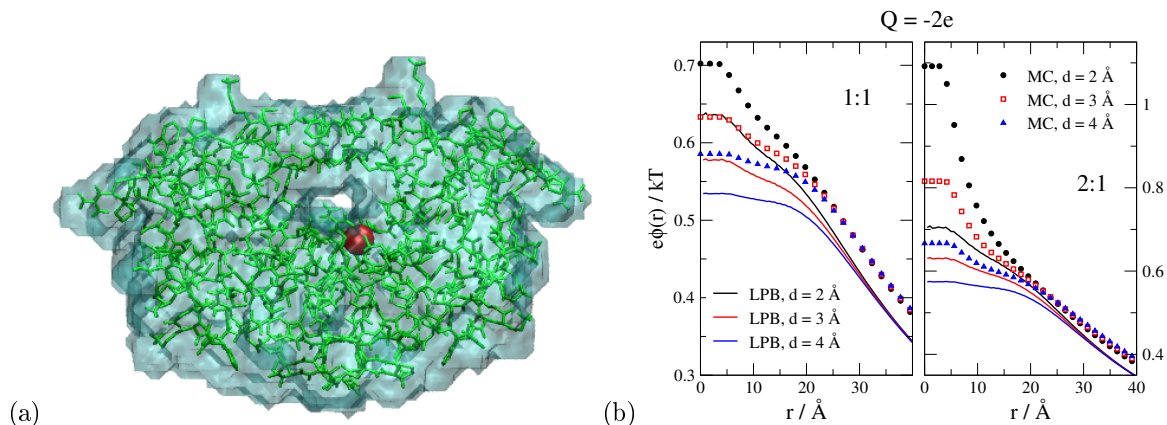
rázza: a vonzás nem is annyira a molekulák, hanem a molekulák körüli kettősrétegek között lép fel: egy negatív rétegnek egy pozitívval való átlapolódása energetikailag kedvezőbb helyzet, ami makroszkopikusan vonzóerőben manifesztálódik.

A töltésinverzió a $\phi(d/2)$ diffúzióréteg-potenciálban (abszolút értékben) csökkenést eredményez (ld. 5.7b ábra negatív σ -nál). Ezzel a jelenséggel szokás az elektroforetikus mozgékonyág előjelváltását magyarázni: az elméletben használt ζ -potenciál ugyanis azonosítható a diffúzióréteg-potenciállal. A DFT képes ezt a jelenséget produkálni, a GCS-elmélet azonban nem. Mindez arra mutat, hogy ez a jelenség a MF közelítésen túlmutató ionkorrelációknak, azaz a HS és SC tagoknak tulajdonítható (különösen az utóbbiaknak, ugyanis a jelenség kis koncentráción is megjelenik, ahol a HS tagnak nincs nagy hatása).

Az a tény, hogy a GCS-elmélet teljesen más $\phi_0 \leftrightarrow \sigma$ viszonyt szolgáltat, mint az MC, megjelenik a GCS koncentrácioprofilokban. Teljesen más az alakjuk abban a két esetben, amikor az elektródpotenciált vagy az elektródtöltést használjuk bemenetként. A jobb eredményt az utóbbi szolgáltatja, ekkor ugyanis legalább a töltésprofil integrálja egyezik, azaz az ellenion profilja alatti terület hasonló a GCS és az MC esetében. Több publikációnknak [BFHS02, BHPF04, VHB04, BVH+09b, HB09] kimondott célja volt, hogy a PB-elmélet korlátaira rámutassunk. Erre Doug Henderson különös hangsúlyt fektetett, mivel úgy gondolta, hogy a GCS-elmélet érdemtelenül nagy népszerűségnek örvend a kísérleti elektrokémikusok körében.

Egy másik publikációnkban [BHPF04] további vizsgálatok alá vettük ezeket a jelenségeket az ionok átmérőjének változtatásával. Azt találtuk, hogy az ionmérettől való függés különösen 2:1 elektrolitok és nagy koncentráció esetén jelentős (ld. az említett cikk 2c ábráját).

MC vs. LPB egy ionkötő fehérje esetén. A PB (és különösen annak linearizált változata, az LPB) elmélet korlátainak megmutatását nemcsak Doug Henderson, hanem Bob Eisenberg is fontosnak tartja (a mai napig fontosnak tartja, ld. [85]), aki a biofizika területéről jön, ahol a PB-elmélet használata mindennaposnak számít. Az ő erőteljes noszogatására



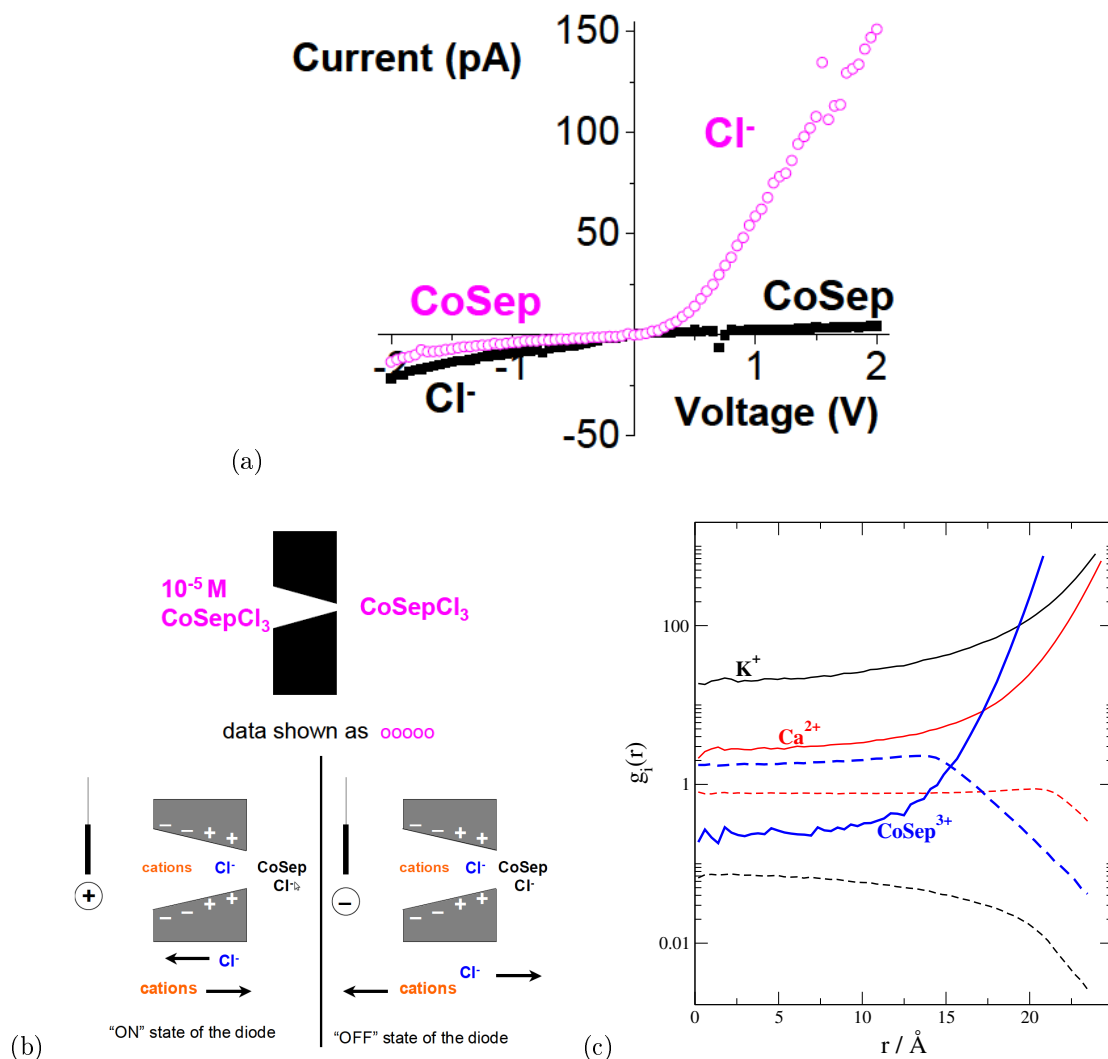
5.8. ábra. (a) A vizsgált HIV proteáz szerkezete az 1HPX PDB adatbázisból. A fehérje közepén egy pórus-szerű kötőhely halad végig, aminek az Asp25 töltését modelleztük explicit módon: a tőle való távolság függvényében ábrázoltuk az eredményeket. A fehérje atomjait megfelelő méretű merevgömbökkel modelleztük. (b) A radiális elektromos potenciálprofilok a [BVH⁺09b] publikáció 3-4 egyenleteiből számítva 1:1 és 2:1 RPM elektrolitokra. A szimbólumok MC, a vonalak LPB eredményeket jelölnek (a központi töltés nagysága $-2e$, a koncentráció 0.148 M, az ionátmérőket az ábrán jelöltem (forrás: [BVH⁺09b]).

kezdünk együttműködésbe Mike Gilsonnal (ő a PB-elméletet használó biofizikus közösség egy jeles képviselője), és megvizsgáltuk egy HIV proteáz fehérje (ld. 5.8a ábra) kötőhelyéhez adszorbeálódó ionok viselkedését MC és LPB módszerekkel [BVH⁺09b].

Eredményeink nagyjából ugyanazt a trendet mutatták, mint a síkgeometriájú kettősréteg esetén. Példaként megmutatom a potenciálprofilokat (a kötőhely körül is kialakul egy kettősréteg, bár inkább szokták ionfelhőnek hívni) a kötőhelyen elhelyezett $-2e$ ponttöltéstől való távolság függvényében különböző ionátmérők mellett (5.8b ábra). Az eredmények ebben az esetben is az LPB-elmélet korlátaira mutatnak rá 2:1 elektrolit esetén.

Töltésinverzió nanopórusban. Szintetikus nanopórusok vezetési és szelektivitási tulajdonságainak kísérleti vizsgálata során felmerültek olyan jelenségek, amelyeket a töltésinverzió jelenlétével lehetett értelmezni. Ezek a nanopórusok úgy készülnek, hogy egy PET fólián keresztül nehézion-bombázással egy pórust ütnek, majd savas kezeléssel ezt a lyukat tágítják. Ahogy a sav kívülről befelé fokozatosan fejti ki hatását, kúp alakú nanopórust kapunk („*conical nanopores*”), amelynek fala negatív marad megfelelő pH-n. A pórus falát különböző kémiai kezeléseknek lehet alávetni [222]. Ezek a nanopórusok (legalábbis az ioncsatornához képest) rendkívül stabilak, és kísérletileg jól és széles paramétertartományban (pl. nagy feszültségnél) vizsgálhatók. Szelektivitási és egyenirányító tulajdonságaik miatt nanoeszközök ígéretes építőköveinek használhatók [54].

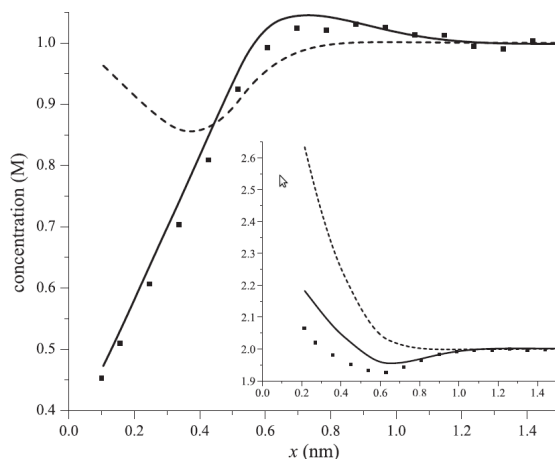
Zuzanna Siwy és csoportja nagy tapasztalatokkal rendelkezik ezen a téren [63,222,256,257]. Mérési eredményeiket általában a Poisson-Nernst-Planck (PNP) elmélettel analizálják, ami a PB-elméletnek a Nernst-Planck (NP) transzportegyenlethez való csatolása. Az ionokat tehát ponttöltések formájában, MF módon kezeli. A kísérletek olykor olyan jelenségeket produkáltak, amire a PNP-elmélet nem adott magyarázatot. Az egyik ilyen [HGB⁺09], amikor az észlelt jelenséget csak úgy tudták megmagyarázni, hogy feltételezték: a negatívan töltött falú pórus kation-szelektívből anion-szelektívvé változik, amikor KCl helyett multivalens kationt



5.9. ábra. (a) Áram-feszültség karakterisztika (lila görbe) a (b) ábra felső paneljében vázolt nanopórusra: 10 mM CoSepCl_3 a jobb és $10^{-5} \text{ M CoSepCl}_3$ a bal oldalon. Az alsó panel a kapott egyenirányítási görbét értelmezi, a magyarázathoz a pórus szűk részének Cl^- -szelektívvé válása szükséges. (c) A szelektivitás-inverzió magyarázata töltésinverzióval: MC szimulációk eredményei 10 mM KCl , CaCl_2 és CoSepCl_3 elektrolitok esetén egy 5.1 nm átmérőjű pórusban, amelynek falán $-1e/\text{nm}^2$ sűrűségben ponttöltések helyezkednek el. Az ionokra használt HS átmérők: K^+ : 2.66 Å, Ca^{2+} : 1.98 Å, CoSep^{3+} : 8.9 Å és Cl^- : 3.62 Å. Az ábra a normált radiális koncentrácioprofilokat mutatja a pórus középvonalától való távolság függvényében. A szaggatott vonalak a megfelelő kationhoz tartozó anionprofilokat jelölik (forrás: [HGB⁺09]).

tartalmazó oldatot használtak (az itt bemutatott kísérletben CoSep^{3+} iont, $\text{CoC}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_8^{3+}$).

Az 5.9a ábrán a lila színnel jelzett kísérletben a nanopórus egyenirányít, de furcsa módon. Mivel a bal oldalon lévő elektrolit koncentrációja kicsi (10^{-5} M), az ionok csak jobbról jöhetnek. Mivel a pórus fala negatívan töltött, az volt a feltételezés, hogy CoSep^{3+} -re szelektív. Ekkor a jobbról jövő CoSep^{3+} lenne a töltéshordozó, ami akkor vezet, amikor negatív a potenciál (a bal oldal negatívabb). Ehelyett a kísérletek a fordított esetet mutatták, a pórus tehát



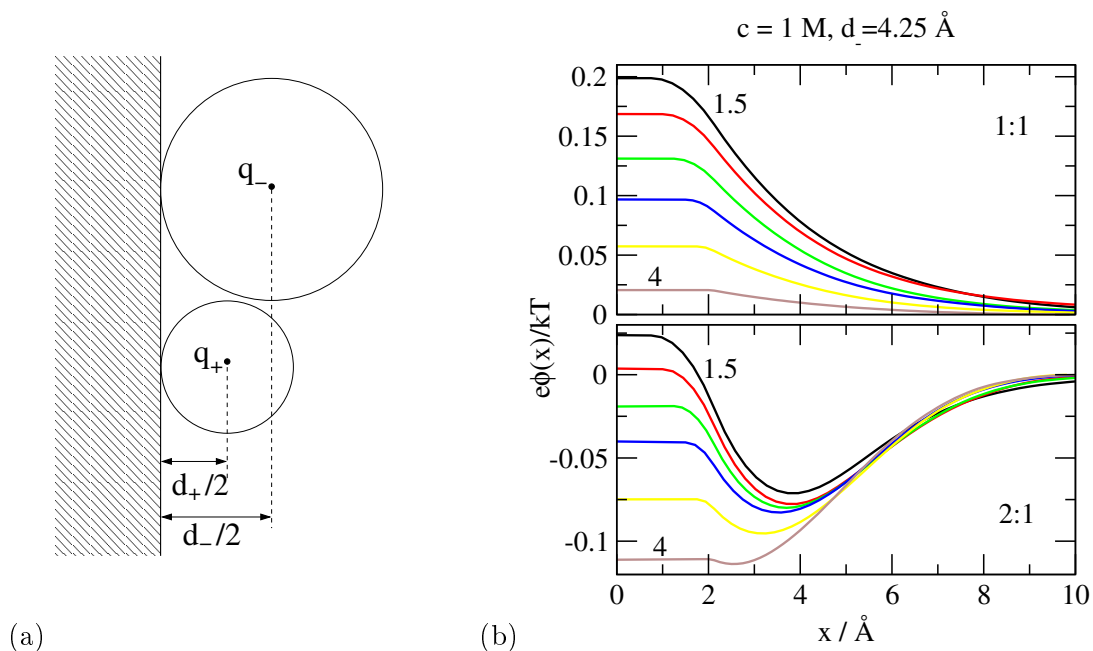
5.10. ábra. Az MC (szimbólumok), DFT/PT/B (szaggatott vonal) és a DFT/PT/RFD (folytonos vonal) módszerek által adott eredmények egy 2:1 elektrolit kettősrétegének koncentráció-profiljaira ($c = 1$ M) zérus elektródtöltés mellett ($d_+ = 2$ és $d_- = 4.25$ Å). A fő ábra a kationra, a belső panel az anionra mutatja az eredményeket (forrás: [GVB05]).

Cl^- -szelektívnek tűnik.

A jelenség intuitív magyarázatát az 5.9b ábra alsó panelje szemlélteti. Eszerint ha a pórus szűk bejárata valahogy pozitívvá válik, azaz Cl^- -szelektív lesz, akkor pozitív potenciál esetén lesz a pórus „ON” állapotban, azaz ekkor a jobbról balra mozgó Cl^- ionok vezetnek. Ha negatív a potenciál, akkor nem folyik áram, mert a CoSep^{3+} nem vezet, a Cl^- meg nem megy jobbra, mert a bal oldalról nincs utánpótlás.

Nyilvánvalónak látszott, hogy töltésinverzióról van szó, ezért GCMC szimulációkat hajtottunk végre állandó sugarú pórusra. Mivel a nanopórus hajlásszöge nagyon kicsi, a szimuláció méretskáláján henger alakúnak tekinthető. A szimulációkban használt pórus átmérője 5.1 nm (kb. ennyi a kísérletekben használt nanopórus átmérője a szűk végén), a só (KCl, CaCl_2 és CoSepCl_3) koncentrációja 0.01 M, a pórus falára pedig $1e/\text{nm}^2$ sűrűséggel ponttöltéseket helyeztünk a COO^- csoportokat reprezentálendő. A $g_i(r)$ profilok az 5.9c ábrán láthatók, ami azt mutatja, hogy KCl és CaCl_2 esetében a pórus közepe a kationra szelektív, azaz a koncentráció nagyobb, mint a tömbfázisbeli koncentráció ($g_i(r) > 1$). A CoSepCl_3 esetében ez megfordul, és a pórus közepén (ahol a feltételezések szerint az ionok mozgékonyabbak, mint a pórus falánál, ahol a fallal való kölcsönhatás lassítja őket) inkább Cl^- ionok tartózkodnak. A töltésinverzió CaCl_2 esetén is fellép, de jóval nagyobb koncentráció (1M) szükséges hozzá.

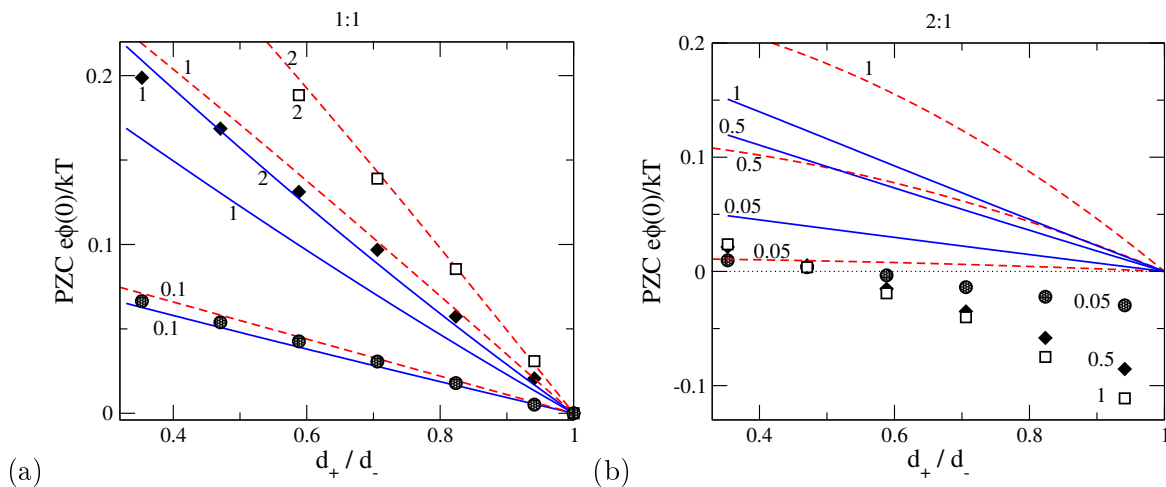
A CoSep^{3+} és más multivalens ionok hajlandósága töltésinverzió létrehozására széles körű kutatások tárgya [292]. Ezekbe a kutatásokba mi is be szeretnénk szállni: érdeklődésünk középpontjába mostanában egyre inkább a dinamikai rendszerek vizsgálata kerül. A töltésinverzió vizsgálatához komplex geometria esetén szimuláció szükséges. Eddig főleg egyensúlyi szimulációkból próbáltak különböző következtetéseket levonni a transzportra vonatkozóan (ahogy mi is), de dinamikai szimulációkat ezekben az esetekben nem nagyon végeztek. A jelenség hatékony vizsgálatához véleményünk szerint (a többes szám Kristóf Tamást és Dirk Gillespiet rejti) módszertani fejlesztések szükségesek. Ezekben főszerep jut az általunk frissen kifejlesztett és publikált LEMC módszernek [BG12], ami a diffúzió hajtóerejét jelentő (elektro)kémiai potenciálprofilt szimulálja a rendszer kis térfogatelemeire külön-külön végre-



5.11. ábra. (a) A különböző töltésű és méretű ionokat tartalmazó kettősréteg modellje. (b) PZC ($\sigma = 0$) potenciálprofilok 1:1 és 2:1 elektrolitokra a kationátmérő különböző értékei mellett (felülről lefelé: $d_+ = 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$ és $4 \text{ \AA}$; az anionok átmérője: $d_- = 4.25 \text{ \AA}$, forrás: [VHB04]).

hajtott GCMC szimulációkkal.

A DFT/PT/RFD sűrűségfukcionál-elmélet. Láttuk, hogy a DFT/PT/B-elmélet jól viselkedik az 5.6 és 5.7 ábrákon bemutatott rendszerek esetén. Ez azonban nem mindig van így. Dirk Gillespie azt találta, hogy a DFT/PT/B-elmélet (amikor a tömbfázis koncentrációja a referenciarendszer a perturbációelméletben (PT), ld. A.9 függelék) nem képes jól reprodukálni a szimulációs adatokat, amennyiben a koncentrációprofilokban nagy változások illetve rétegződések figyelhetők meg. Ezért kifejlesztette az RFD funkcionált mint a PT referenciarendszerét, ezzel tehát beépítve egy dupla ciklust a formalizmusba (DFT/PT/RFD, ld. A.9 függelék). Az eredmény megérte a fáradságot, az elmélettel jelentős sikereket ért el a RyR kalciumcsatorna vizsgálata terén [103, 105, 108]. Az elméletet a kettősrétegek vizsgálatára is felhasználta [GVB05, VGB07]. A legérdekesebb eredményekről (erősen töltött elektródon való szelektív adszorpció) az 5.5.3 szakaszban lesz szó; itt csak egy ábrát idéznék a [GVB05] publikációnkból, amelyben a DFT/PT/B és a DFT/PT/RFD-elméleteket hasonlítottuk MC szimulációkhoz. Az 5.10 ábra egy 2:1 elektrolitra mutatja a koncentrációprofilokat zérus elektródtöltés mellett, amikor a kationok átmérője $2 \text{ \AA}$, míg az anionok átmérője $4.25 \text{ \AA}$. Amikor méret- és töltés-aszimmetria egyaránt fennáll a kationok és az anionok között, a koncentrációprofilok változatos viselkedést mutatnak, ami erősen függ a HS és SC tagoktól egyaránt. Az elektródtöltéssel való kölcsönhatás, ami egyébként dominálná a problémát, az ábrán mutatott esetben nem játszik szerepet. Az ábra azt mutatja, hogy a DFT/PT/RFD-elmélet, a DFT/PT/B-elmélettel szemben, a szimulációkhoz nagyon hasonló eredményeket ad, ezzel tehát egy hatékony eszköz került a kezünkbe az inhomogén elektrolitok tanulmányozására



5.12. ábra. (a) A PZC elektródpotenciál a kation és anionátmérők arányának függvényében (a) 1:1 és (b) 2:1 elektrolitra. A szimbólumok MC, a folytonos kék vonalak MSA, a szaggatott piros vonalak GCS eredményeket, a számok sókoncentrációkat jelölnek (forrás: [VHB04]).

szobahőmérsékleten. A szobahőmérsékletet nem véletlenül hangsúlyozom; kiderült, hogy a DFT/PT/RFD-elmélet sem képes a kapacitás anomális hőmérsékletfüggésének reprodukálására (Dirk Gillespie, személyes közlés).

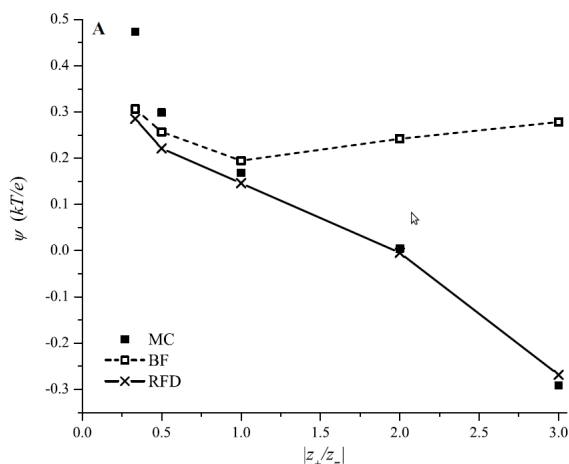
5.5.2. Különböző töltésű és méretű ionok hatása a PZC potenciálra

Az előző példa arra az esetre vonatkozott, amikor az elektródtöltés zérus („*point of zero charge*”, PZC). Ismert, hogy ebben a pontban az elektródpotenciál (mostantól PZC potenciál) nem zérus. A gyakorlatban ezt az ionok elektródra való szelektív kemisorpciók képességének tulajdonítják. Kutatásainknak egyik célja annak kiderítése, hogy ez valóban így van-e. Azt mindenesetre bátran kijelenthetjük, hogy a jelenségnek lehetnek fizikai okai is; így inkább az a kérdés helyes feltevése, hogy milyen mértékig felelősek kémiai illetve fizikai okok a PZC potenciálért.

A fizikai okok között szerepel az, hogy a kétféle ion máshogy hidratálódik az elektród mellett. Ez részben az ion méretével, részben a vízmolekulák aszimmetrikus geometriájával függ össze. Azt mindenesetre tudjuk, hogy a nagy anionok jobban szeretnek az elektródra adszorbeálódni (kémiai hatások nélkül), mint a kis kationok. Ezt explicit-vizes MD szimulációk is megerősítették [262]. Mi ezt a jelenséget a háromrétegű modell (kis dielektromos állandójú belső réteg, ld. 5.7 szakasz) segítségével kívánjuk majd vizsgálni.

Ebben a szakaszban a hidratációnak a PZC potenciálra gyakorolt hatását is figyelmen kívül hagyjuk, csak és kizárólag az ionok méretének és töltésének aszimmetriájából adódó PZC potenciált tanulmányozzuk [VHB04]. Ez a potenciál abból adódik, hogy a töltések szétválnak a semleges fal mellett. Az ionátmérő aszimmetriája azért okoz töltésszétválást, mert a kisebb ionok közelebb tudnak menni a falhoz (ld. 5.11a ábra). Ez egy viszonylag könnyű eset, amit a GCS-elmélet is jól kezel. A linerizált GCS-elmélet egyenletei különböző méretű ionokra a [VHB04] publikációkban találhatók. A másik elmélet, amit ellenőriztünk, az MSA-elmélet volt; ennek az alapegyenletei az A.8 függelékben találhatók.

Az iontöltés aszimmetriája által okozott polarizáció fogósabb probléma, és a HS és SC

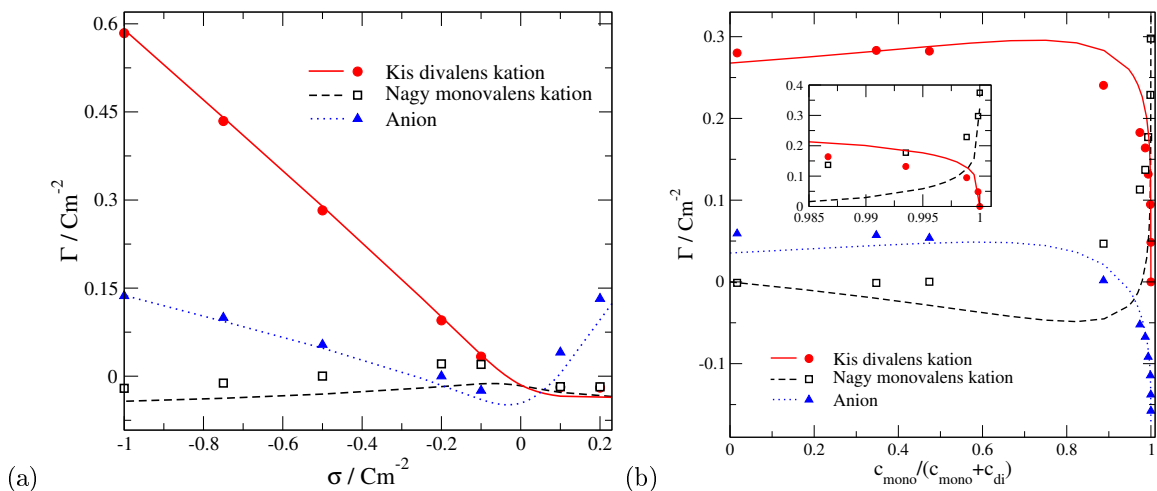


5.13. ábra. PZC elektródpotenciál a kation- és az anion töltéseinek arányában ($d_+ = 2 \text{ \AA}$, $d_- = 4.25 \text{ \AA}$, a nagyobb töltésű ion koncentrációja 1 M). A szimbólumok MC, a folytonos vonal DFT/PT/RFD, a szaggatott vonal DFT/PT/B eredményeket jelöl (forrás: [GVB05]).

tagok megfelelő kezelését igényli. Az intuitív magyarázat szerint a monovalens anionok közelebb jutnak az elektródhoz, mivel nagyobb a mozgási szabadságuk, mint a divalens kationnak. A divalens kation körül ugyanis ott van a két, öt semlegesíteni hivatott monovalens anion ezzel akadályozva az elektród mellett történő elhelyezkedését. Mivel átlagosan az anionok vannak közelebb az elektródhoz, a PZC potenciál negatív, ahogy azt az 5.11b ábra mutatja (a barna vonalat kell figyelni az alsó panelen, mert abban az esetben a két ion mérete nagyjából ugyanaz: $d_+ = 4$ és $d_- = 4.25 \text{ \AA}$).

Ha mindkettő hatás jelen van, akkor ezek versengenek egymással. Amennyiben a kation méretét csökkentjük, a PZC potenciál nő, mivel ez annak kedvez, hogy a kationok közelebb jussanak az elektródhoz. Az 5.12 ábra megmutatja ennek a versengésnek a természetét: mind 1:1, mind 2:1 elektrolit esetén ábrázoltam a PZC potenciált az ionátmérők függvényében. 1:1 elektrolit esetén csak ionméret-aszimmetria van jelen; ekkor az elméletek viszonylag jól reprodukálják a szimulációs eredményeket. Érdekes módon a GCS-elmélet jobban működik, mint az MSA. 2:1 elektrolit esetén azonban az elméletek kudarcot vallanak. Bár a d_+/d_- -től való függést viszonylag jól adják vissza ami a görbék meredekségét illeti, a $d_+/d_- = 1$ helyen felvett értéket, ami a töltés-aszimmetriához köthető, rosszul reprodukálják. Azonos átmérőjű ionok esetén zérus PZC potenciált jósolnak, szemben a szimulációk által adott negatív értékkel. A GCS-elmélet kudarcán nem csodálkoztunk, az MSA kudarcra némiképp meglepő.

A 2004-es [VHB04] publikációnkban azt állítottuk, hogy tudomásunk szerint csak az MPB-elmélet (ld. Torrie és *mtsai.* cikkének [280] 2. ábráját) képes a töltés-aszimmetria által okozott PZC potenciál reprodukálására, még a DFT sem akkori állapotában. Ez alatt Mier y Teran és *mtsai.* korai DFT-elméletét [306] értettük, amit a [MYTBHQC01] publikációnkban használtunk. 2005-ben Dirk Gillespie mindenestre reprodukálta [GVB05] az effektust a Kierlik-Rosinberg-Rosenfeld [140, 141, 237] elmélettel. Igaz, megfelelő egyezést csak az új DFT/PT/RDF funkcionállal sikerült elérni. A DFT/PT/B-elmélet nem adott megfelelő eredményeket, de azért valamilyen z_+/z_- -függést az is produkált ahogy az 5.13 ábrán látható.



5.14. ábra. A szelektív eset: (a) Kis divalens (1 M) és nagy monovalens (1 M) kationok adszorpciója egy töltött elektród mellett az elektródtöltés függvényében. (b) Kis divalens és nagy monovalens kationok adszorpciója az utóbbi móltörtjének függvényében $\sigma = -0.5 \text{ Cm}^{-2}$ elektródtöltés mellett. Az anionok koncentrációját (3M) tartottuk állandó értéken. A szimbólumok MC, a vonalak DFT/PT/RDF eredményeket jelölnek (forrás: [VGB07]).

5.5.3. Különböző töltésű és méretű ionok szelektív adszorpciója erősen töltött elektródon

A kalciumcsatorna szelektivitására vonatkozó szimulációink (ld. 6. fejezet) motiválták annak a kérdésnek a vizsgálatát, hogy milyen hatással van egy negatívan töltött elektródon való adszorpcióra a versengő kationok mérete és töltése. A kalciumcsatorna esetében egy $-4e$ töltésű szelektív szűrőbe adszorbeálódnak az ionok, ahol a rendelkezésre álló hely limitált, ezért a nagyobb töltésű és kisebb méretű ionoknak kedvez. Az elektród mellett is helyhiány alakul ki, ha elég nagy az elektródtöltés, ezért a kalciumcsatornával analóg eredményeket várunk. Ez a munka egy természetes kiegészítése az előző szakaszban kicsi és zérus elektródtöltésre bemutatott vizsgálatainknak. Eredményeinket 2007-ben [VGB07] publikáltuk.

A vizsgált mennyiség a i ionfajta töltéssűrűség-dimenziójú (Cm^{-2}) adszorpciója:

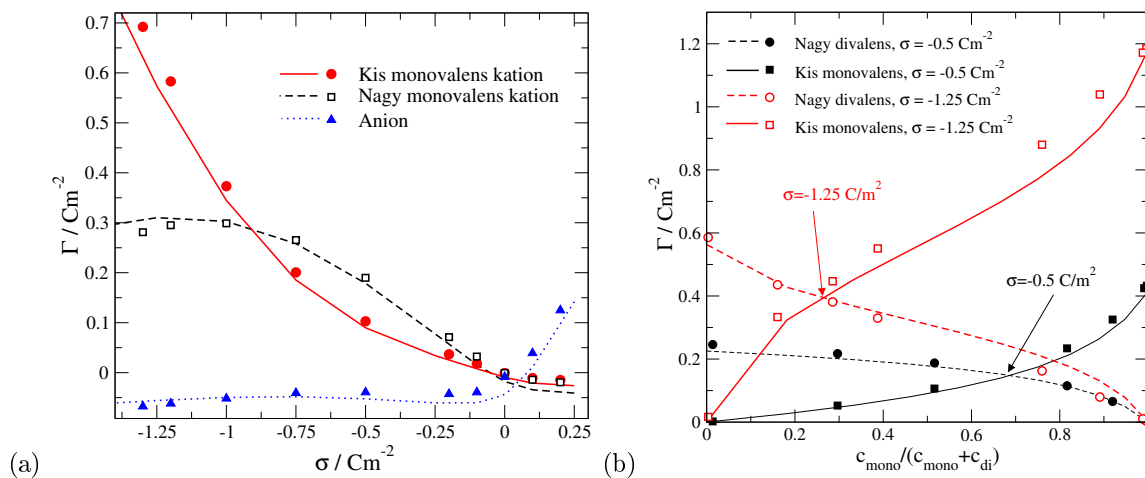
$$\Gamma_i = e \int_0^\infty (c_i(x) - c_i^B) dx, \quad (5.40)$$

ahol a különböző ionokra való z_i -vel súlyozott összegzés az elektródtöltés ellentettjét szolgáltatja:

$$\sum_i z_i \Gamma_i = -\sigma. \quad (5.41)$$

Mivel szelektivitást (azaz kétféle ionnak az elektródnál való versengését) vizsgáljuk, egy elektrolit-eleggyel dolgozunk, ahol az anion közös (monovalens anion $d_- = 4.25 \text{ \AA}$ átmérővel). Négyféle kationt definiálunk aszerint, hogy monovalens vagy divalens, illetve hogy kicsi ($d_+ = 2 \text{ \AA}$) vagy nagy ($d_+ = 4.25 \text{ \AA}$). Abban az esetben, amikor a két kation töltése ugyanaz, nyilván a kisebb kation van előnyben az elektródnál (ld. az [VGB07] publikációnk 1-3 ábráit).

A dolgozatban két érdekesebb esetre mutatom meg az eredményeket. Az egyiket a *szelektív esetnek* neveztük el, amikor kis divalens és nagy monovalens kationok versenyéről van szó, a

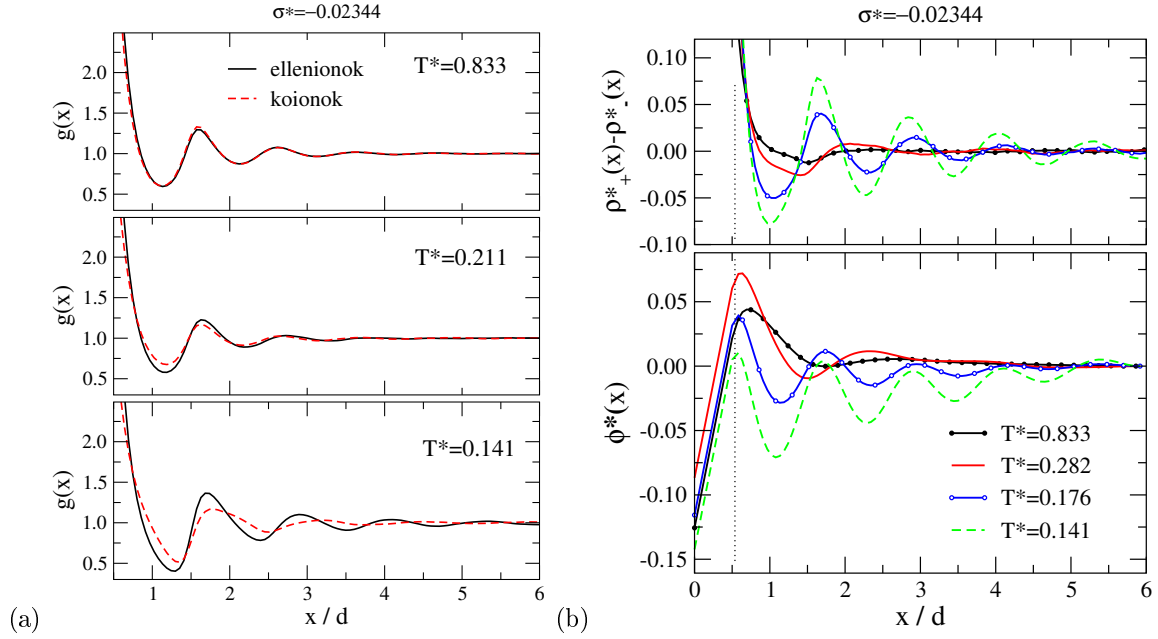


5.15. ábra. A *kompetitív eset*: (a) kis monovalens (1 M) és nagy divalens (1 M) kationok adszorpciója egy töltött elektród mellett az elektródtöltés függvényében. (b) Kis monovalens és nagy divalens kationok adszorpciója az előbbi móltörtjének függvényében $\sigma = -0.5$ és -1.25 Cm^{-2} elektródtöltések mellett. Az anionok koncentrációját (3M) tartottuk állandó értéken. A szimbólumok MC, a vonalak DFT/PT/RDF eredményeket jelölnek (forrás: [VGB07]).

méret- és töltés-szerinti szelektivitás tehát egymást erősíti. Az 5.14a ábra azt mutatja, hogy negatív elektródtöltéseknél mindig több kis divalens kation adszorbeálódik az elektródra, mint nagy monovalens, amennyiben a két kation ugyanolyan mennyiségben van jelen a tömbfázisban (1 M). Az elektród tehát az előbbire szelektív. Ezt a szelektivitást jellemzi az 5.14b ábra, ami azt mutatja, hogy csak akkor lesz több nagy monovalens kation az elektródnál, ha nagyon nagy arányban van jelen a tömbfázisban.

A másik esetet *kompetitív esetnek* neveztük el, amikor kis monovalens kation versenyez a nagy divalens kationnal. Ekkor a méret- és a töltés szerinti szelektivitás kiegyenlíti egymást. Az 5.15a ábra azt mutatja, hogy mérsékelten negatív elektródtöltéseknél a divalens ion dominál, mivel ezek elektrosztatikailag kedvezőbb helyzetben vannak: az elektród kétszer annyira vonzza őket. Nagy negatív elektródtöltésnél fordul a helyzet: ekkor a kis monovalens kationok vannak előnyben, mert ekkor már nagy a zsúfoltság az elektródnál, és ők könnyebben találnak helyet maguknak. Az 5.15b ábra egy kisebb és egy nagyobb elektródtöltésre mutatja a móltörtfüggést. A fekete szimbólumok és vonalak azt mutatják, hogy kis elektródtöltés (-0.5 Cm^{-2}) mellett a két görbe a kis monovalens kation 0.5-nél nagyobb móltörtjénél metszi egymást: ez azt jelzi, hogy az elektród a nagy monovalens kationra szelektív (nagy negatív elektródtöltésnél (-1.25 Cm^{-2}) fordított a helyzet: piros szimbólumok és vonalak).

Az ábrák azt is mutatják, hogy Dirk Gillespie DFT/PT/RDF-elmélete nagyon jó egyezést mutat a szimulációs adatokkal. Ezért a DFT-elmélet által egyértelműen szolgáltatott HS, ES, MF és SC tagok (ld. a 3.5 szakaszban bevezetett mennyiségeket) vizsgálatával elemeztük a szelektivitást energetikai szempontból. Ezeket az eredményeket itt nem mutatom meg (az olvasó az [VGB07] publikáció 12-16. ábráin veheti szemügyre őket), mert a kalciumcsatornára vonatkozó szimulációk gyakorlatilag ugyanazoknak a konzekvenciáknak a levonására adnak lehetőséget (ld. 6. fejezet). Azt mindenesetre megemlítem, hogy általában a HS tagok a kisebb, az ES tagok pedig a nagyobb töltésű ionokat preferálják. Az ES tag MF és SC tagokra bontása még tovább árnyalja a képet: az [VGB07] publikáció egy fontos konklúziója volt, hogy



5.16. ábra. (a) Normált koncentrácioprofilok sóoldadék kettősrétegében különböző redukált hőmérsékletek, de rögzített elektródtöltés mellett. (b) Felső ábra: a koncentrácioprofilok (redukált egységben) különbsége, azaz a töltésprofilok. Alsó ábra: a redukált elektromos potenciálprofilok (forrás: [BHC99]).

az SC tag (tehát az MF leírásán túli elektrosztatikus ionkorrelációk) nélkül nem lehet a látott komplex szelektivitási viselkedést reprodukálni és értelmezni.

5.6. A kettősréteg kapacitásának anomális hőmérsékletfüggése

Az előző szakaszban bemutatott eredményeket állandó hőmérsékleten ($T = 298.15$ K) és dielektromos állandónál ($\epsilon \sim 78.5$) kaptuk. Ez a két adat azt jellemzi, hogy a Coulomb-kölcsönhatások mennyire vannak leárnyékolva (T -vel a Boltzmann-faktorban, ϵ -nal a CHS potenciálban osztunk). Ezeken kívül még az ionok átmérője egy olyan paraméter, ami a rendszerben ható elektrosztatikus kölcsönhatások erősségét befolyásolja, két ion ugyanis d távolságban van kontakthelyzetben. Ezért szokás definiálni a redukált hőmérsékletet:

$$T^* = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon kTd}{e^2}, \quad (5.42)$$

ami a redukált töltéssel a következő kapcsolatban áll: $q^* = 1/\sqrt{T^*}$. Ekkor $(q^*)^2 = 1/T^*$ tulajdonképpen két kontakthelyzetben lévő ion kT -vel normált kölcsönhatása. Kis redukált hőmérsékletet, azaz nagyobb elektrosztatikus csatolást, tehát háromféleképpen érhetünk el:

- a hőmérséklet csökkentésével
- a dielektromos állandó csökkentésével (dielektromos telítés vagy más oldószer használata)
- az ionok méretének csökkentésével

Ebben a szakaszban megvizsgálom, hogy milyen hatással van a kettősréteg tulajdonságaira (elsősorban a kapacitására) a T^* változtatása. A redukált hőmérsékleten kívül még a következő redukált mennyiségeket használom:

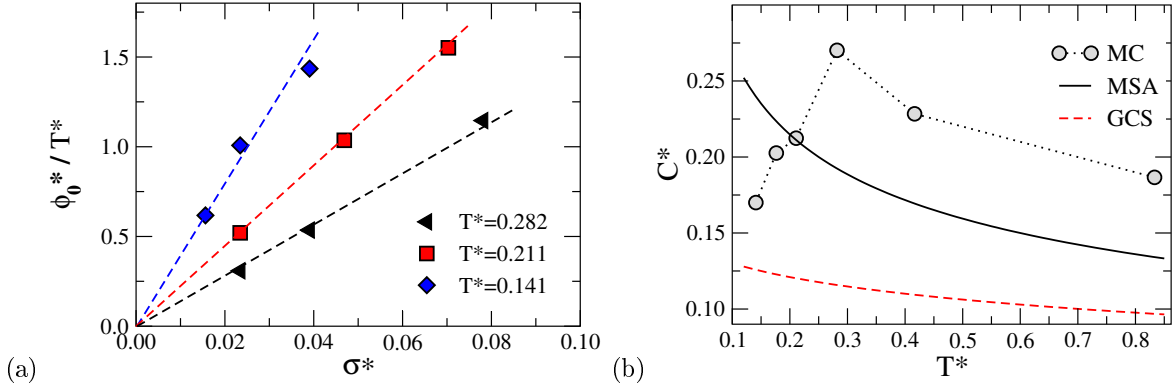
- redukált sűrűség: $\rho^* = Nd^3/V$, illetve $\rho^*(x) = c(x)d^3$
- kitöltési tényező: $\eta = \pi\rho^*/6$
- redukált potenciál: $\phi^* = 4\pi\epsilon_0\epsilon\phi d/e$
- redukált töltéssűrűség: $\sigma^* = \sigma d^2/e$
- redukált kapacitás: $C^* = Cd/4\pi\epsilon_0\epsilon$
- A potenciált szokás e/kT -val is normálni, ahogy a korábbi szakaszokban tettem.
- A koncentrácioprofil helyett pedig szokás a tömbfázisú koncentrációval redukált koncentrácioprofil használni: $g_i(x) = c_i(x)/c_i^B$.

Sóolvadékok. Ezeket a szimulációkat eredetileg az motiválta, hogy a kísérletek szerint a sóolvadékok kettősrétegének a kapacitása nő a hőmérséklet növekedésével ($dC/dT > 0$), a GCS- és a MSA-elméletek viszont negatív meredekséget ($dC/dT < 0$) adnak a teljes hőmérséklet-tartományra [19, 206]. Az oldatban lévő ionok esetében ugyanakkor a kísérletekből kapott derivált pozitív a GCS és MSA-elméletek predikciójával megegyezően. Felmerült a kérdés, hogy (1) vajon a PM-ben van a hiba, azaz nem megfelelő modellje a sóolvadékoknak, vagy (2) a GCS és az MSA nem megfelelő módszerek a PM vizsgálatára a sóolvadékok esetében (kis T^* és nagy ρ^* mellett).

Ezt a kérdést tisztázandó MC szimulációkat futtattunk nagy sűrűségű ($\eta \sim 0.3503$) RPM elektrolit kettősrétegére különböző redukált hőmérsékleteken. A legkisebb T^* érték, aminél még képesek voltunk értékelhető eredményeket kapni, $T^* = 0.141$ volt. Ez sokkal nagyobb, mint amit sóolvadékok esetén számolnánk, ahol $\epsilon = 1$ (nincs oldószer). Ez alatt a T^* érték alatt a rendszer gyakorlatilag „befagyott”, a szimulációs cellában alacsony energiájú szerkezetek (általában láncok) alakultak ki. Erre azt a szemléletes kifejezést találtuk az irodalomban, hogy a rendszer gyakorlatilag nem-ergodikus („*practically non-ergodic*”) [164]. Az is elképzelhető, hogy ezek a befagyások valódi fázisátmenetet jeleznek. A PM gőz-folyadék egyensúlyát $T^* \sim 0.05$ alatt találták, de azok tömbfázisú szimulációk voltak [KBSH00]. A falak jelenléte esetleg nagyobb T^* -nál is fázisátalakulásra készítheti a rendszert, de ezt a kérdést mi nem vizsgáltuk. A lényeg, hogy olyan T^* értékeket használtunk, ahol az ionok folyadékfázisban maradtak, és tisztességes mintavételt tudtunk eszközölni.

Az 5.16a ábra a $g_i(x)$ profilokat mutatja kicsi elektródtöltésnél különböző redukált hőmérsékletek mellett. Az eredmény az, hogy magasabb hőmérsékleten az elektródtöltést semlegesítő ellenionok által szolgáltatott töltések az elektródhoz közel helyezkednek el, kisebb hőmérsékleten viszont az elektródtól távol sem töltésszemleges a rendszer. A töltésszemlegesség hiánya töltésinverzióként manifesztálódik, ahogy azt az 5.16b felső ábrán látható töltésprofil mutatja. A hőmérséklet csökkentésével egyre inkább fluktuáló töltésinverziót mutató töltésprofil látható, ami egyre szélesebb, egyre inkább „elhúzódik” az elektródtól. Ez a potenciál csökkenését eredményezi (ld. 5.16b alsó ábra).

Az 5.17a ábra az elektródpotenciál elektródtöltéstől való függését ábrázolja. Látható, hogy bár a szimulációink elég zajosak, az elektródpotenciál közel lineárisan függ σ -tól, azaz a meredekség ($1/C$) jól meghatározott. A kapacitás hőmérsékletfüggését az 5.17b ábra mutatja.



5.17. ábra. (a) Sólvadék kettősrétegének elektródpotenciálja (a redukált potenciált T^* -gal osztva az kT/e -vel redukált potenciált kapjuk) az elektródtöltés függvényében különböző redukált hőmérsékletekre. (b) Az MC, MSA- és GCS-elméletekkel kapott redukált kapacitás hőmérsékletfüggése (forrás: [BHC99]).

Látható, hogy a $C(T)$ görbe maximummal rendelkezik, amit a kapacitás anomális hőmérsékletfüggésének nevezünk el. Kis hőmérsékleten tehát a sóolvadékokra jellemző, míg nagy hőmérsékleten az oldatokra jellemző viselkedést kaptuk. Ez az eredmény azt jelenti, hogy a PM megfelelően írja le a sóolvadékok kettősrétegét: a probléma az elméletekben megbújó közelítésekben van.

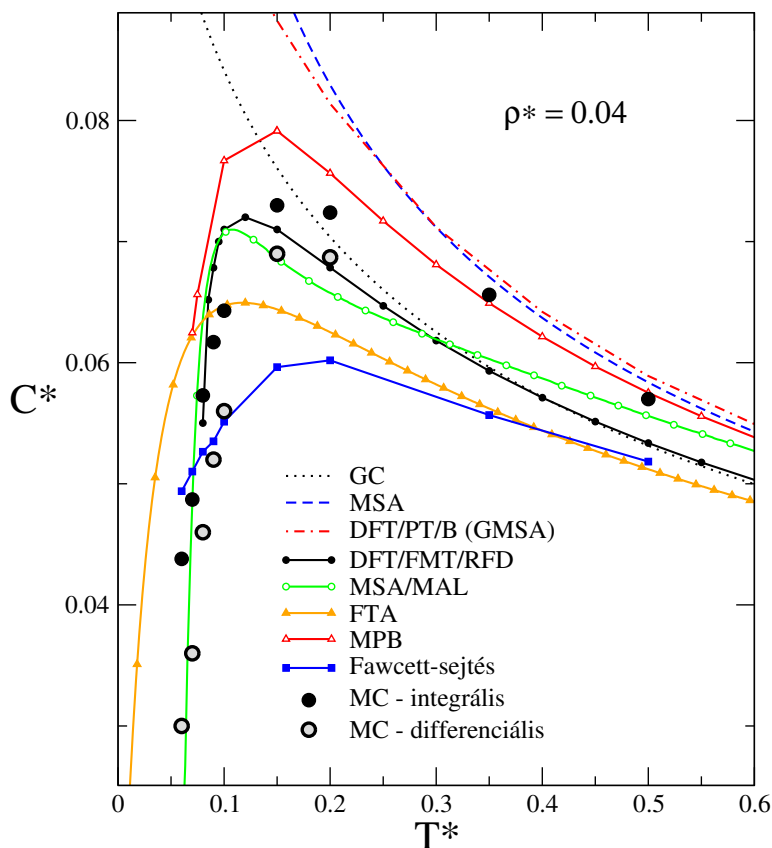
Visszapillantva az időben, akkoriban azt gondoltuk, hogy az effektus oka a nagy sűrűség. Erre utalt a töltésprofilok rétegezetsége és az azzal együtt járó töltésinverzió. Folyadékfázisú elektrolitokra a jelenséget nem sikerült kísérletileg megtalálni, nyilván azért, mert azoknál a hőmérsékleteknél, ahol fellépne, megfagy az oldat. Erre utal az is, hogy egy fagyott elektrolitban sikerült rábukkanni a pozitív dC/dT meredekségre [118] (csak ezt az egy publikációt ismerjük; Doug Henderson minden erőfeszítése ellenére sem sikerült a kísérleti elektrokémikusokat rávenni a körülményesnek ígérkező kísérletek elvégzésére).

A sóolvadékok kettősrétegét Lamperski and Kłos [150, 159] is vizsgálták szimulációkkal. Annak a redukált hőmérsékletnek a közelében, ahol mi a kapacitás maximumát találtuk ($T^* \approx 0.28$), ők a hőkapacitás maximumát észlelték. Sűrűségprofiljaik egy fázisátalakulás (szilárd-szerűből folyadék-szerűbe) vetették fel. Én a magam részéről egyetértek ezzel a felvetéssel, de ez a kérdés további vizsgálatokat igényel.

Kis sűrűség. A kérdés, hogy kis sűrűségeken is megjelenik-e az effektus, természetesen adódott. Az 5.18 ábra mutatja, hogy igen, megjelenik (szimbólumok). Ez azt jelenti, hogy korábbi elgondolásainkkal ellentétben a C anomális T -függése nem a nagy sűrűséggel, hanem a kis hőmérséklettel összefüggő jelenség.

Miután publikáltuk ezt az eredményt 1999-ben kis sűrűségekre [BHCW99], elkezdődött a „hajsza” a jelenséget reprodukálni képes elmélet után (ezen elméletek eredményei is láthatók az 5.18 ábrán). A következőkben röviden vázolom a sztorit.

2000 Láttuk, hogy az MSA-elmélet nem alkalmas a jelenség reprodukálására. Bár az A.9 függelékben leírtak alapján előre sejtettük, hogy a GMSA-elmélet $g_d(x)$ -re és így a kapacitásra nem fog jó eredményeket adni, azért megpróbáltuk. Az eredmény a várt volt: a $C(T)$ nem sokban különbözött az MSA-megoldástól [HBW00]. Ebben a publikációban

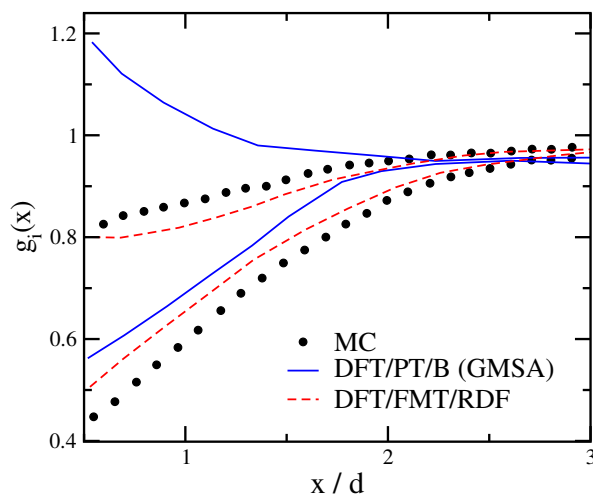


5.18. ábra. A redukált kapacitás függése a redukált hőmérséklettől kis sűrűségű ($\rho^* = 0.04$) 1:1 RPM elektrolitra. Az ábrán jelzett szimulációs és elméleti eredmények a következő publikációkból valók: GC (5.2 szakasz), MSA (A.8 függelék [BHCW99]), MC [BHCW99, VHB07] (az integrális kapacitást $\sigma^* = 0.007653$ elektródtöltésnél számoltuk), DFT/PT/B sűrűségfunkcionál-elmélet GMSA-t használva (Mier y Teran és *mtsai.*, A.9 függelék [BH05]), DFT/FMT/RFD sűrűségfunkcionál-elmélet (Sokołowski és *mtsai.*, A.9 függelék [RZSHB05]), MSA/MAL (MSA-elmélet ionasszociációt feltételezve, Holovko és *mtsai.* [HKHB01]), FTA (térelmélet, di Caprio és *mtsai.*, A.10 függelék [79]), MPB (módosított PB-elmélet, Outhwaite és *mtsai.* [33]), Fawcett-sejtés (Henderson és Boda, A.11 függelék [HB05]).

nem is közöltük a $C(T)$ görbét; ehelyett az adszorpcióra koncentráltunk, ahol a GMSA határozott javulást eredményezett.

2000 Kis redukált hőmérsékleten az elektrosztatikus kölcsönhatások erősebbek, ezért a szimulációs cellán kívül eső töltések hatása is erősebb. Nem mindegy tehát, hogy ezen töltések hatását hogyan vesszük figyelembe. Mivel (akkor még) bizonytalanok voltunk a töltött sík módszert (A.4 függelék) illetően, egy tanulmányban (Paul Crozier segítségével) ellenőriztük, hogy Ewald-összegzéssel is megkapjuk-e a kapacitás anomális T -függését [CRHB00]. A kétféle módszerrel számolt eredmények jó egyezést mutattak, ezért innentől magabiztosan használtuk a töltött sík módszert.

2000 Egy szimulációs tanulmányban ellenőriztük, hogy az anomális T -függés jelen van-e, ha az oldószermolekulák korpuszkuláris természetének hatását töltetlen merevgömbökkel („*Solvent Primitive Model*”) vesszük figyelembe [BH00]. Azt találtuk, hogy az effektus



5.19. ábra. A szimulációk és kétféle DFT-elmélet által adott normált koncentrációprofilok egy $\rho^* = 0.04$ redukált sűrűségű 1:1 RPM elektrolitra, $\sigma^* = 0.00765$ redukált elektródtöltésnél és $T^* = 0.15$ redukált hőmérsékletnél. A kétféle elméleti eredmény a [BHTS02] és [RZSHB05] publikációkból való.

ekkor is jelen van.

2001 A következő jelölt a DFT volt. Az A.9 függelékben ismertetett korai változatot [306] Mier y Teran alkalmazta a problémára [MYTBHQC01]. Az anomális T -függést nem találta.

2001 Holovko asszociációs MSA-elmélete [HKHB01] legegyszerűbb formájában (itt csak ezt idézem) azt feltételezi, hogy az ionok kis hőmérsékleten asszociálnak. Az asszociációs egyensúlyt Bjerrum [36] elméletéből („*Mass Action Law*”) számítva és feltéve, hogy az ionpárok nem játszanak szerepet a kapacitás alakulásában, a szabad ionok sűrűsége a hőmérséklet csökkenésével csökken, a kapacitás pedig a várt maximumot mutatja (zöld görbe az 5.18 ábrán MSA/MAL jelzéssel). Az asszociációs MSA-elmélet bonyolultabb formáiban az ionpárok, mint dipólusok hatását is figyelembe veszi, de a kapacitásban ez nem hoz jelentős javulást [HKHB01]. Normális esetben az ionasszociációnak a számítás eredményeként kellene megjelennie, ahogy az szimulációk esetén meg is történik (a $g_{+-}(r)$ párkorrelációs függvények egyre nagyobb kontaktértéket mutatnak T csökkentésével). Az MSA-elmélet azonban nem produkálja az ionasszociációt, ezért „mesterségesen” bele kell építeni az elméletbe. Ez volt az első elmélet, ami reprodukálta az effektust, de a szándék továbbra is az volt, hogy olyan elméletet találjanak, ami önmagában, mindenféle „rásegítés” nélkül reprodukálja a szimulációs adatokat, azaz ahol az ionasszociáció kimenet és nem bemenet.

2002 Már az elején a DFT-elméletek tűntek a legígéretesebb megközelítésnek. Mier y Teran egy fejlettebb DFT-elméletet használva (DFT/PT/B, ld. A.9 függelék) kiszámította a kapacitás hőmérsékletfüggését úgy is, hogy az MSA- és GMSA-megoldást is kipróbálta a direct korrelációs függvényekre [BHTS02]. Egyik esetben sem érte el a kívánt hatást (ld. a szaggatott piros görbét az 5.18 ábrán).

2005 Időközben Outhwaite, Bhuiyan és Henderson [33] alkalmazták az MPB-elméletet a prob-

lémára, sikerrel. Ez sem volt meglepő, lévén, hogy az MPB tartalmazza mind a HS, mind az SC korrelációkat leíró tagokat (ld. a folytonos piros görbét az 5.18 ábrán).

2005 Pizio és Sokołowski az A.9 függelékben leírtak szerint kifejlesztették a DFT/FMT/RDF-elméletet [217]. Ez a DFT-elmélet már sikerrel reprodukálta az anomális hőmérséklet-függést [RZSHB05], mivel a funkcionál energetikailag sokkal inkább rendben van, mint a DFT/PT/B-elméletben, lévén, hogy az állapotegyenletet („*energy route*”) használja a kompresszibilitási egyenlet („*compressibility route*”) helyett. Az elmélet által adott $C(T)$ függvényt a folytonos fekete vonal mutatja az 5.18 ábrán.

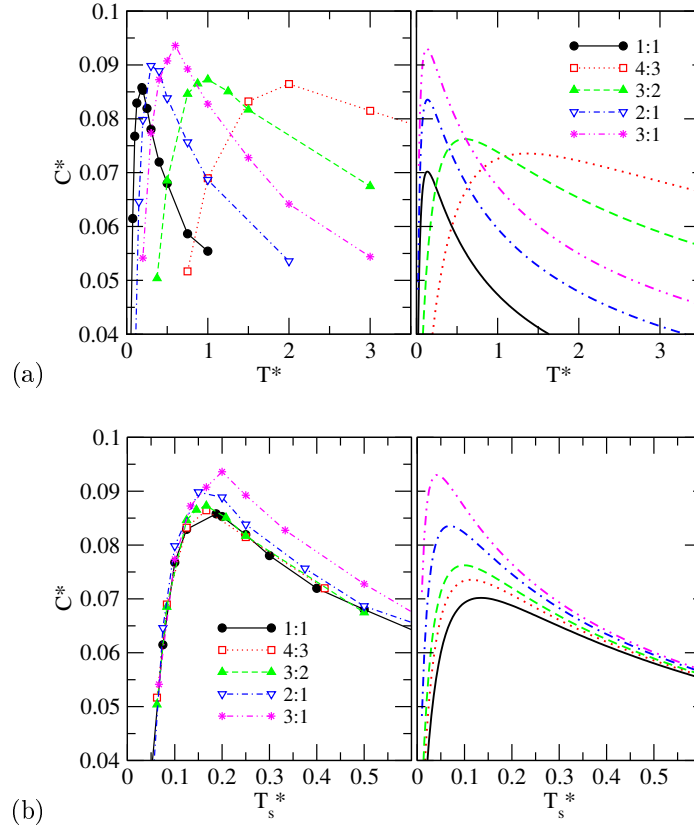
2005 Az eddigi számítások azt mutatták, hogy az anomális T -függésnek két feltétele van: (1) A hőmérséklet csökkentésével a koncentrácioprofiloknak csökkenniük kell az elektródnál, azaz a „száradás” („*drying*”) jelenségének kell fellépnie, ahogy azt az 5.19 ábra mutatja. Látható, hogy a DFT/PT/B-elmélet nem képes a szimulációs görbék reprodukálására, szemben a DFT/FMT/RFD-elmélettel. (2) Ugyanakkor az sem mindegy, hogy a diffúzártég az elektród közelében koncentrálódik vagy esetleg „belenyúlik” a tömbfázisba. A hőmérséklet csökkenésével ez utóbbi jelenség lép fel: a kettősréteg „szélesebb” lesz, ami a kapacitás csökkenését eredményezi. Ez tulajdonképpen azért lép fel, mert az ionok erős elektrosztatikai csatolás mellett (kis T^*) jobban „érezik magukat” egymás társaságában (ld. asszociáció), mint az elektródnál (a differenciális kapacitás számítására használt kis elektródtöltések esetén): a diffúzártég „elhúzódik” a faltól (a sóoldadék esetében is ezt figyelhettük meg, csak ott a nagy sűrűség és a töltésfluktuáció elfedte a lényegét).

Ez a feltétel azonban meghatározza azt, hogy a $g_d(x) = (g_+(x) - g_-(x))/2$ profil milyen értéket vehet fel kontakthelyzetben ($x = d/2$). Ha rögzítjük σ -t, akkor csak abban az esetben kaphatunk elnyújtott diffúzártéget, ha $g_d(d/2)$ értéke csökken. Ez így is van, sőt, ez a mennyiség maximumot mutat, ugyanúgy, mint a kapacitás (ld. az A.7a ábrát). Ezek a tulajdonságok vezettek az ún. Fawcett-sejtés megfogalmazásához [HB05], amiben összefüggést javasoltunk a g_d és g_s függvények kontaktértékei között. A $g_s(d/2)$ -re szimulációs eredményeket használva, az elmélet sikeresen reprodukálta az anomáliát (ld. folytonos kék vonalat az 5.18 ábrán).

2005 Ebben az évben alkalmazták Dung di Caprio és mtsai. a térelméleti leírásukat („*Field Theoretical Approach*”, FTA, ld. A.10 függelék) a problémára [79]. Ez egy kifinomult, de bonyolult elmélet, nem hinném, hogy Dungen kívül van még valaki, aki értené minden részletét. Az anomális viselkedést mindenesetre reprodukálta (ld. folytonos narancssárga vonalat az 5.18 ábrán). Az eredmény érdekessége, hogy az FTA-elmélet ezen változata ponttöltésekkel dolgozik, a jelenség kialakulásában tehát az SC tag a domináns korreláció, amit az FTA-elmélet közelítő módon vesz figyelembe. Megjegyzem, hogy Dung di Caprioval később kialakítottunk egy együttműködést, aminek keretein belül továbbfejlesztette az elméletét: így 2:1 és 3:1 elektrolitok leírására is alkalmasnak bizonyult [CVHB06], majd a HS effektusok beépítésére is tett egy kísérletet [CVHB07], ezzel az MC szimulációkkal jobban egyező eredményeket kapott (ld. az A.6 ábrát az A.10 függelékben).

A fenti történetet egy 2007-ben megjelent publikációnkban foglaltuk össze [VHB07].

Multivalens iont tartalmazó elektrolitok. Ugyanebben a publikációban tettük közzé az anomális T -függést 2:1 és 3:1 elektrolitok esetére is. A függvény maximuma ugyanúgy megvan,

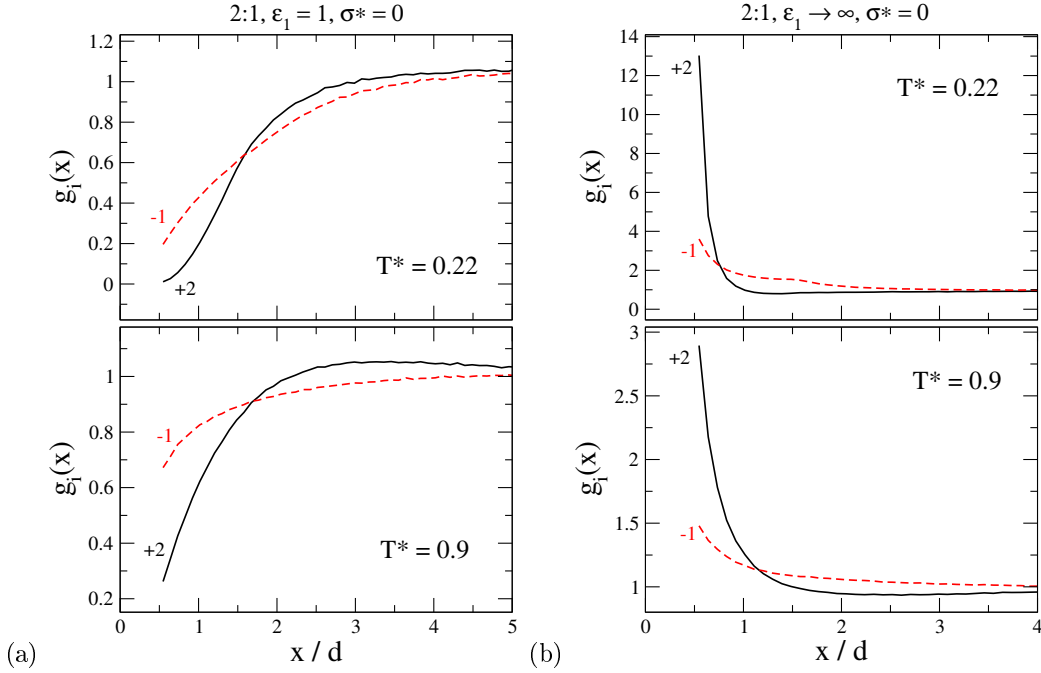


5.20. ábra. Különböző RPM elektrolitok (1:1, 4:3, 3:2, 2:1 és 3:1) kapacitása (a) a redukált hőmérséklet illetve (b) a skálázott redukált hőmérséklet ($T_s^* = T^*/|z_+z_-|$) függvényében állandó teljes redukált sűrűség mellett ($\rho^* = 0.06$). A szimulációs és az FTA eredményeket külön panelekben (bal és jobb oldalon) mutatom (forrás: [CVHB06]).

csak nagyobb T^* értékek felé tolódik (ld. az 5.20 ábrát). Azt tapasztaltuk, hogy ha a kapacitást nem T^* , hanem $T_s^* = T^*/|z_+z_-|$ függvényében ábrázoljuk, akkor a függvényeknek ugyanott lesz a maximuma, és hogy a kapacitás értéke a maximumban nagyobb, ha multivalens ionok is jelen vannak a rendszerben. Ennek feltehetően az az oka, hogy az ionerősség helyett a teljes sűrűséget ($\rho^* = 0.06$) tartottuk állandó értéken, ahogy az iontöltéseket változtattuk. Mindkét jelenséget kvalitatíve reprodukálta di Caprio FTA-elmélete [CVHB06] (ld. az A.102 egyenletet az A.10 függelékben és az 5.20 ábrát).

Polarizálható elektródok. A kettősréteg kapacitását polarizálható elektród mellett is megvizsgálták/megvizsgáltuk abban az esetben, amikor az elektród dielektromos állandója (ϵ_1) különbözik az elektrolitétól (ϵ_3). Az $\epsilon_1 \rightarrow \infty$ esetben fémelektrodról, míg az $\epsilon_1 = 1$ esetben levegő-oldat határfelületről beszélünk. Ezeket a vizsgálatokat Alawneh és mtsai. [5, 6, 34] kezdték 1:1 elektrolitokra, és azt találták, hogy a kapacitás anomális T -függése eltűnik a fémelektrod mellett, míg az $\epsilon_1 = 1$ esetben a homogén dielektrikumban ($\epsilon_1 = \epsilon_3$) kapotthoz hasonló eredmények állnak elő.

Ezeket a vizsgálatokat 2:1 és 3:1 elektrolitok esetére is elvégeztük [NVHB11], és hasonló eredményeket kaptunk. Az 5.21 ábra azt mutatja, hogy zérus elektródtöltésnél (PZC) és



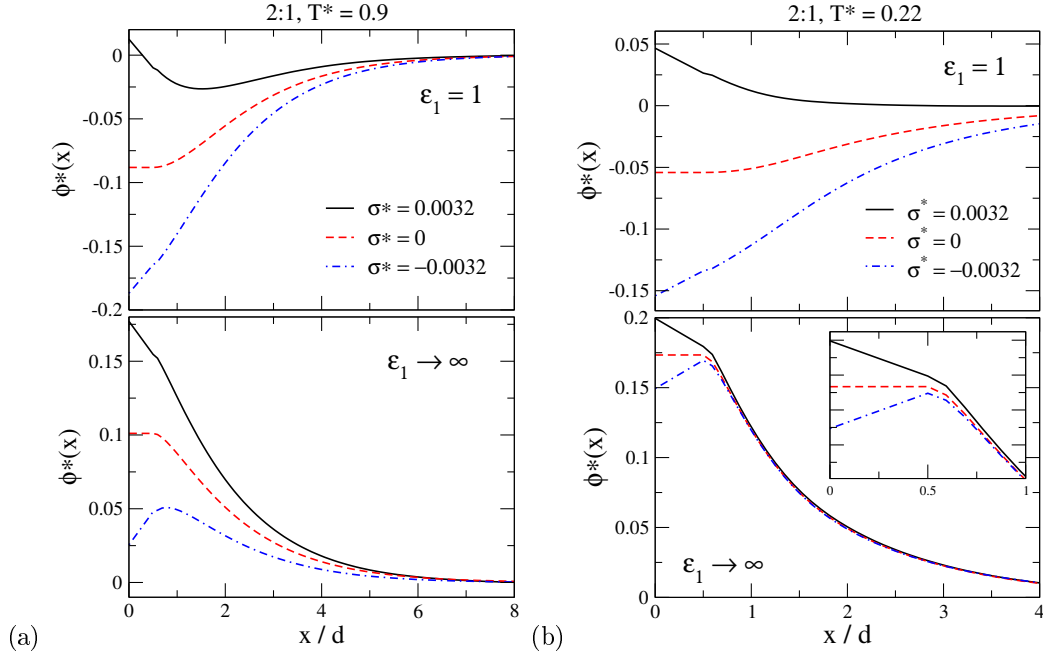
5.21. ábra. (a) Egy 2:1 RPM elektrolit kettősrétegének normált koncentrációjai két különböző hőmérsékleten (a) $\epsilon_1 = 1$ és (b) $\epsilon_1 \rightarrow \infty$ esetben. Az elektród töltetlen, az elektrolit koncentrációja 0.1 M-nak adódik $d = 4.25 \text{ \AA}$ ionátmérőt használva (forrás: [NVHB11]).

2:1 elektrolitnál a kation- és anionprofilok szétválnak, azaz kialakul egy kettősréteg, ami az 5.22 ábrán látható nem-zérus PZC potenciált eredményezi. A profilok jellege, a kettősréteg szerkezete és a potenciál előjele azonban függ a dielektromos állandótól. A $\epsilon_1 = 1$ esetben $g_i(d/2) < 1$, azaz a már tárgyalt „száradás” jelensége lép fel, míg $\epsilon_1 \rightarrow \infty$ esetben fordított a helyzet. Az $\epsilon_1 = 1$ esetben a PZC potenciál negatív, ahogy azt az $\epsilon_1 = \epsilon_3$ esetben már láttuk. Ekkor megjelenik a kapacitás anomális T -függése, ahogy az 5.23 ábrán látható.

Az $\epsilon_1 = 1$ és $\epsilon_1 = \epsilon_3$ esetek hasonló viselkedésének az az oka, hogy a kettősréteg mindkét esetben elhúzódik az elektródtól. A homogén $\epsilon_1 = \epsilon_3$ esetben a már tárgyalt okok miatt: az ionoknak a tömbfázisban kisebb az energiája, mint a töltetlen elektródnál (felületi feszültségük van). Az $\epsilon_1 = 1$ esetben ehhez még egy hatás hozzájön: az elektródhoz közeledő ion az elektródon taszító jellegű polarizációs töltéseket indukál ($\alpha = -(\epsilon_1 - \epsilon_3)/(\epsilon_1 + \epsilon_3) \approx 0.975$, ld. 1.20 egyenlet). Mivel egy ionnak a dielektromos határfelülettel való kölcsönhatásban a saját maga által indukált töltéssel való kölcsönhatás a domináns tag, végeredményben a polarizáció taszítást eredményez. Mivel az indukált töltés jobban taszítja a divalens kationokat, mint a monovalens anionokat, a töltésszétválás eredménye egy negatív PZC potenciál.

Az $\epsilon_1 \rightarrow \infty$ esetben a kettősréteg az elektródhoz húzódik („nedvesedés”), mivel ekkor az indukált töltések vonzó jellegűek ($\alpha = -1$). Az 5.21 ábrán az is látható, hogy ebben az esetben a divalens ionok vannak közelebb a falhoz, mivel ezeket az indukált töltés jobban vonzza. Ennek az eredménye a pozitív PZC potenciál. Az is látszik, hogy a „nedvesedés” erőteljesebb kisebb redukált hőmérsékleten, mivel ekkor az elektrosztatikus kölcsönhatások erősebbek, és az indukált töltés erősebben vonzza a divalens ionokat. Következésképpen, a PZC potenciál is nagyobb kis hőmérsékleten.

A kettősréteg falhoz húzódása az anomális $C(T)$ -függvény eltűnését eredményezi (ld. az



5.22. ábra. (a) Egy 2:1 RPM elektrolit kettősrétegének redukált potenciálprofiljai $\epsilon_1 = 1$ és $\epsilon_1 \rightarrow \infty$ dielektromos állandóknál (a) $T^* = 0.9$ és (b) $T^* = 0.22$ hőmérsékleteken. Az elektródtöltéseket az ábrán jelöltem (forrás: [NVHB11]).

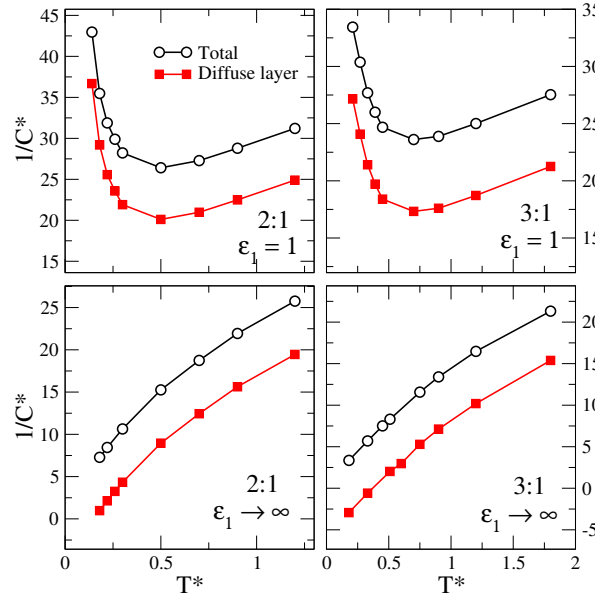
5.23 ábra). A hőmérsékletet csökkentve nem tapasztaljuk a kettősréteg szélesedését, ellenkezőleg, egyre inkább a falhoz húzódik. Az 5.22b ábra a $T^* = 0.22$ esetben jól szemlélteti, hogy miért nő tovább a kapacitás a T csökkentésével. Az ellenionok majdnem egy Helmholtz-réteget alkotnak, azaz kb. egy ionátmérő vastagságú rétegbe rendeződnek az elektród mellett. Az elektródtöltés változása gyakorlatilag csak a Helmholtz-réteg potenciálját változtatja, a diffúzióréteget alig. Ez azt jelenti, hogy a diffúzióréteg kapacitása ($C = \Delta\sigma/\Delta\phi$) nagy lesz, azaz a reciproka kicsi (3:1 esetben ráadásul negatív). Mivel sorba kötött kondenzátorok esetében az inverz kapacitások összeadódnak, ebben az esetben a kapacitást a Helmholtz-réteg kapacitása fogja dominálni, ami konstans. A hőmérséklet csökkenésével $1/C_d$ tehát folyamatosan csökken, mivel a vonzó polarizációs töltések megakadályozzák a „száradás” jelenségének kialakulását.

5.7. A belső réteg kis dielektromos állandójú modellje

Ahogy azt az 5.2 szakaszban részleteztem, a kapacitás koncentrációfüggését értelmező PZ plot ($1/C$ vs. $1/C_{\text{diff}}$) tengelymetszetét szokás a

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_S} + \frac{1}{C_{\text{diff}}} = \frac{\delta}{\epsilon_0 \epsilon^*} + \frac{1}{C_{\text{diff}}} \quad (5.43)$$

egyenlet alapján a Stern- vagy belső réteg (ez utóbbi elnevezést fogom használni ebben a szakaszban) dielektromos állandójának (ϵ^*) változtatásával a kísérletekhez illeszteni [112, 207, 208, 287, 288], ahol C_δ a δ szélességű belső réteg (ld. 1.1 ábra) kapacitását jelöli. A GC-elmélet kis koncentráción a $C_{\text{diff}} \sim c^{1/2}$ függést adja. Az elméleti leírásokban, ahogy az ezzel a rendszerrel foglalkozó két szimulációs tanulmányunkban [HGNB05, NHB11] is szokás a belső



5.23. ábra. A redukált kapacitás inverze a redukált hőmérséklet függvényében különböző elektrolitok (2:1: bal oldal, 3:1: jobb oldal) és ϵ_1 dielektromos állandók mellett ($\epsilon_1 = 1$: felső sor, $\epsilon_1 \rightarrow \infty$: alsó sor, forrás: [NVHB11]).

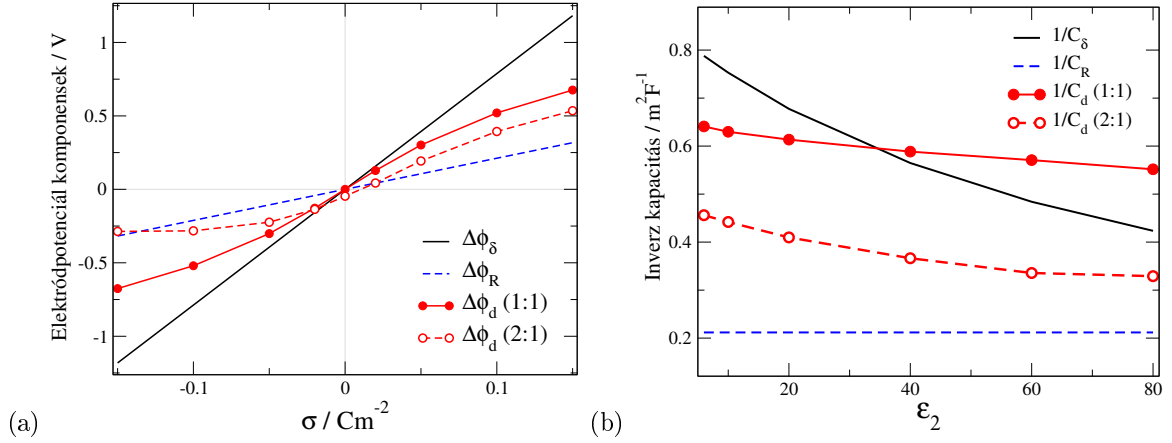
réteget ion-mentes tartományként definiálni. Ekkor az elektromos tér ebben a tartományban konstans, a kapacitás pedig a $C_\delta = \epsilon_0 \epsilon^* / \delta$ egyenletből következik. A kérdés csak az, hogy mekkora ϵ^* . A GCS tanulmányokban eddig mindig azt feltételezték, hogy megegyezik a belső réteg kapacitásával, azaz $\epsilon^* = \epsilon_2$ (ld. például Andreu és *mtsai.* tanulmányát [16]).

A helyzet ennél azonban bonyolultabb. A korábbi fejezetekben levezettem ennek a rendszernek az elektrosztatikai alapjait: az 1.4.1 szakaszban megadtam, hogy mekkora indukált töltések jelennek meg az $\epsilon_1|\epsilon_2$ és $\epsilon_2|\epsilon_3$ határfelületeken (ld. az 1.24 egyenletet), a 2.3 szakaszban vázoltam a rendszer energiájának korrekt számításához szükséges numerikus lépéseket, az 5.4 szakaszban pedig megmutattam, hogyan kell a Poisson-egyenletet megoldani erre a rendszerre. Ez utóbbi szakasz 5.31 és 5.32 egyenletei szerint a két dielektromos határfelületen átlagosan σ_1 és σ_2 töltéssűrűségek helyezkednek el, amik mind az $\epsilon_1|\epsilon_2$ felületen lévő σ elektródtöltést, mind az indukált töltéseket tartalmazzák. Éppen ezek az indukált töltések azok, amiket a korábbi tanulmányok figyelmen kívül hagytak.

A kapacitás a $\phi(0)$ vs. σ függvény meredekségéből számítható (a $\phi(x)$ függvényekre az [NHB11] publikáció 5. és 6. ábráján láthatók példák). A $\phi(0)$ elektródpotenciál felbontható különböző tartományokon bekövetkezett potenciálesések összegére (ld. 5.4 ábra):

Belső réteg	$0 < x < \delta$	$\Delta\phi_\delta = \frac{\sigma_1 \delta}{\epsilon_0} = \frac{2\sigma\delta}{\epsilon_0(\epsilon_2 + \epsilon_3)}$
Kontaktaréteg	$\delta < x < \delta + R$	$\Delta\phi_R = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)R}{\epsilon_0} = \frac{\sigma R}{\epsilon_0 \epsilon_3}$
Diffúzréteg	$\delta + R < x$	$\Delta\phi_d$

A $\Delta\phi_\delta$ -ra és $\Delta\phi_R$ -re vonatkozó egyenletekbe beírtam σ_1 és σ_2 értékét, így megkaptam ezen



5.24. ábra. (a) Az elektródpotenciál különböző komponensei (ld. 5.4 ábra) az elektródtöltés függvényében a belső réteg kapacitásának $\epsilon_2 = 6$ értéke esetén. (b) Az inverz kapacitás különböző komponensei (ld. 5.44-5.46 egyenletek) ϵ_2 függvényében (forrás: [NHB11]).

potenciálesések lineáris σ -függését, amit az 5.24a ábrán ábrázolok $\epsilon_2 = 6$ -ra. Ezek az egyenesek nem függenek az elektrolit tulajdonságaitól: csak σ -tól és a dielektromos állandóktól függenek. Az elektrolit ezzel szemben a diffúzréteg tulajdonságait határozza meg. A diffúzréteg potenciál ($\Delta\phi_d$) σ -függése is látható az 5.24a ábrán: a görbék nem lineárisak és függenek attól, hogy 1:1 vagy 2:1 elektrolitról van-e szó (ez nem meglepetés, ld. 5.7 ábra).

Ehhez a három $\Delta\phi$ értékhez az

$$\frac{1}{C} = \frac{\Delta\phi_\delta}{\sigma} + \frac{\Delta\phi_R}{\sigma} + \frac{\Delta\phi_d}{\sigma} = \frac{1}{C_\delta} + \frac{1}{C_R} + \frac{1}{C_d} \quad (5.44)$$

egyenlet szerint három sorba kötött kondenzátor rendelhető a megfelelő kapacitásokkal az

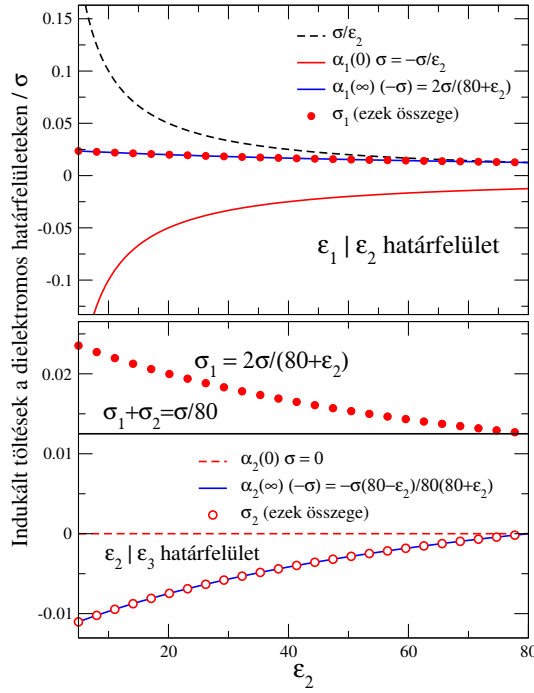
$$\frac{1}{C_\delta} = \frac{\sigma_1 \delta / \epsilon_0}{\sigma} = \frac{2\delta}{\epsilon_0(\epsilon_2 + \epsilon_3)} \quad (5.45)$$

és

$$\frac{1}{C_R} = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)R}{\epsilon_0 \sigma} = \frac{R}{\epsilon_0 \epsilon_3} \quad (5.46)$$

egyenletek szerint. Az 5.45 egyenlet mutatja, hogy a GCS-elméletekben feltételezett illesztett dielektromos állandó értéke tehát nem ϵ_2 , hanem $\epsilon^* = (\epsilon_2 + \epsilon_3)/2$. ϵ_2 természetesen a korábbi gyakorlat szerint egy illeszthető paraméter marad, de ezentúl tisztában kell lenni azzal a ténnyel, hogy ez nem azonos a C_S kifejezésében megjelenő ϵ^* értékkel, ami tehát $\epsilon^* = (\epsilon_2 + \epsilon_3)/2$. A diffúzréteg-kapacitást természetesen nem lehet ilyen könnyen megkapni, azt a szimulációs eredményekből kell számítani. E három tag ϵ_2 -függését az 5.24b ábra mutatja. Látható, hogy a C_R tag nem függ ϵ_2 -től, ezért azt hozzá lehet csapni a C_d taghoz: $1/C_{\text{diff}} = 1/C_R + 1/C_d$.

A C_δ és C_R tagokat a dielektromos állandók (a δ és R paraméterekkel együtt) egyértelműen meghatározzák a dielektromos határfelületeken indukált töltéseken keresztül. Elemezzük hát a két felületen lévő σ_1 és σ_2 töltés komponenseit az ϵ_2 függvényében az 5.25 ábrán. A felső panel σ_1 -et és komponenseit, míg az alsó panel σ_2 -t és komponenseit mutatja. Az elektród ($\epsilon_1 \rightarrow \infty$) és a belső réteg határfelületén ($\epsilon_1|\epsilon_2$) két komponens (σ/ϵ_2 , az árnyékolt elektródtöltés, és



5.25. ábra. Az elektromos kettősréteg háromrétegű modelljének $\epsilon_1|\epsilon_2$ és $\epsilon_2|\epsilon_3$ határfelületein lévő töltések komponensei ϵ_2 függvényében az 5.31 és 5.32 egyenletek alapján (forrás: [NHB11]).

$\alpha_1(0)\sigma$, az általa indukált töltés) közömbösíti egymást ($\epsilon_1 \rightarrow \infty$ miatt), így az elektródon megjelenő össztöltés a kettősréteg ionjai által a határfelületen indukált töltésnek felel meg ($\sigma_1 = \alpha_1(\infty)(-\sigma)$). Ez pedig, mint láttuk, $(\epsilon_2 + \epsilon_3)/2$ -től függ.

Bár a másik határfelületen ($\epsilon_2|\epsilon_3$) indukálódó össztöltés (σ_2) függ ϵ_2 -től (üres karikák), a kompaktrétegben az elektromos tér $\sigma_1 + \sigma_2$ -től függ (ld. 5.33 egyenlet), ami viszont ϵ_3 -tól függ, így C_R konstans. Látható, hogy az irodalomban használt $\epsilon^* = \epsilon_2$ értéket akkor kapjuk vissza, ha $\epsilon_2 = \epsilon_3$, de ekkor a belső réteg dielektromos állandója megegyezik az elektrolitével, tehát nem egy illeszthető paraméter többé (hacsak nem illesztjük ϵ_3 -at).

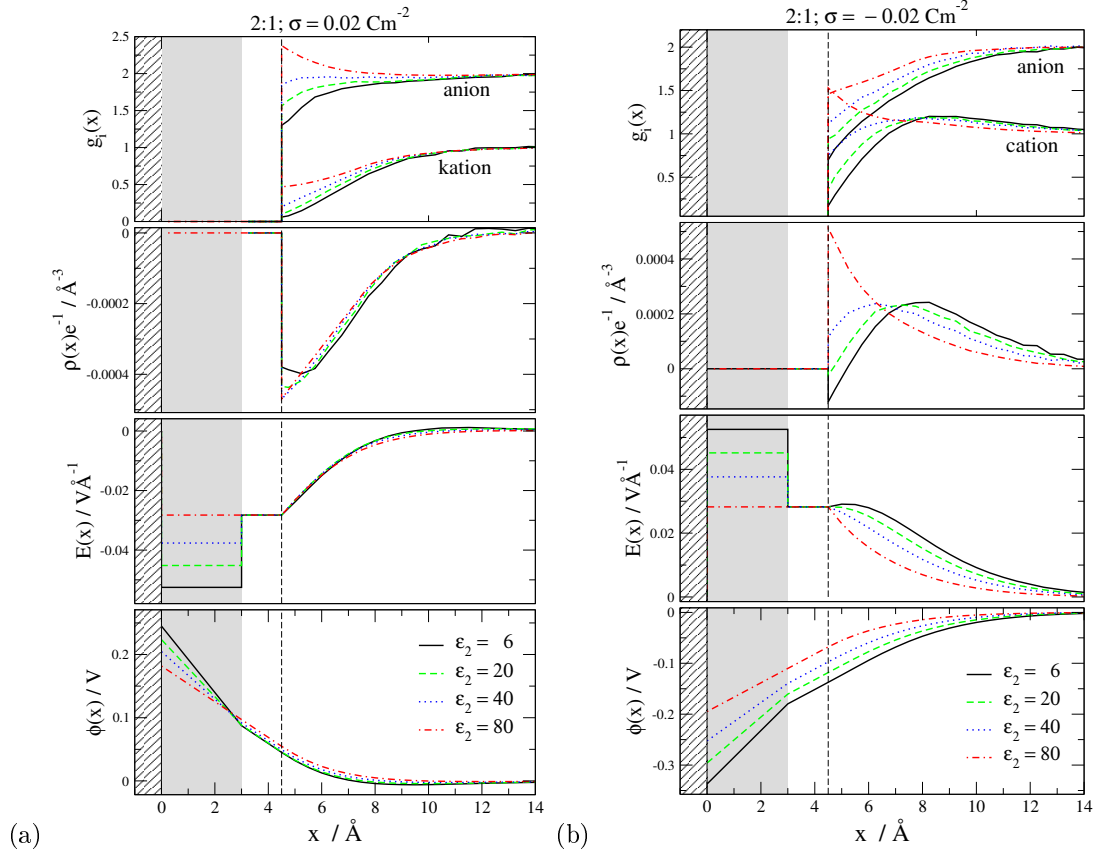
Mindezen okoskodások az $\epsilon_1 \rightarrow \infty$ esetre vonatkoztak. Általános esetben (ϵ_1 véges):

$$\sigma_1 = \frac{2(\epsilon_1 + \epsilon_3)}{(\epsilon_1 + \epsilon_2)(\epsilon_2 + \epsilon_3)} \sigma. \quad (5.47)$$

Ekkor az $C_\delta = \epsilon_0 \epsilon_2 / \delta$ eredményt akkor kapjuk vissza, ha $\epsilon_1 = \epsilon_2$. Ebben az esetben viszont nem fémelektródunk van, hanem egy olyan elektródunk, aminek a dielektromos állandója a belső rétegével egyezik meg.

A GCS-elmélet egyik feltételezése, hogy a diffúzréteg tulajdonságai nem függenek ϵ_2 -től, azaz úgy kezelhető, mintha a belső réteg jelen sem volna. Nézzük meg, mennyire helytálló ez a feltételezés. Az rögtön látszik az 5.24b ábrán, hogy $1/C_d$ nem konstans, a diffúzrétegkapacitás tehát függ ϵ_2 -től. A függés érzékenyebb a 2:1 elektrolitra. Nézzük meg, mi áll ennek a hátterében.

Az 5.26 ábrán a koncentráció- ($g_i(x) = c_i(x)/c_{2+}^B$), a töltés-, az elektromos tér-, illetve az elektromos potenciálprofilok láthatók 2:1 elektrolitra egy pozitív és egy negatív elektródtöltésre és az ϵ_2 különböző értékeire. Míg a $\sigma > 0$ esetben ϵ_2 természetesen hatással van a



5.26. ábra. A normált koncentrációprofilok, a töltésprofilok, valamint az elektromos tér és potenciálprofilok (a) pozitív és (b) negatív elektródtöltésnél 2:1 elektrolitra különböző ϵ_2 értékek mellett (forrás: [NHB11]).

koncentrációprofilokra külön-külön, a töltésprofilra már kicsi a hatása. Emiatt a diffúzrétegben a potenciálprofilok sem függenek érzékenyen ϵ_2 -től (1:1 elektrolit esetén hasonló a helyzet, ld. az [NHB11] publikáció 8. ábráját).

Negatív elektródtöltés esetén, amikor a divalens ionok az ellenionok, azonban teljesen más a helyzet. Ebben az esetben a két egymással versengő hatás, az elektród vonzó és az indukált töltések taszító hatása együtt befolyásolja a divalens kationok viselkedését, és az, hogy a két hatás közül melyik erősebb, függ ϵ_2 -től (az első hatás nem függ ϵ_2 -től, a második igen). Kis ϵ_2 -nél (pl. $\epsilon_2 = 6$) az indukált töltések taszító hatása erős, ezért az $x = \delta + R$ sík mellett „száradás” figyelhető meg. Ez mindkét ionra hat, de a divalens ionra jobban. Nagy ϵ_2 -nél (pl. $\epsilon_2 = 80$) az $\epsilon_1|\epsilon_2$ határfelületen indukált töltések vonzó hatása dominál. Ez a vonzás erősebben hat a kationra. Emiatt az aszimmetria miatt a kation- és anionprofilok teljesen máshogy viselkednek különböző ϵ_2 -értékek mellett, és ekkor a töltésprofilok (és így a potenciálprofilok) is erősen függenek ϵ_2 -től. Az ábrákon az is megfigyelhető, hogy a belső rétegben az elektromos tér értéke és a potenciál meredeksége függ ϵ_2 -től, míg a kontaktrétegben nem, mert az csak ϵ_3 -tól függ.

Megmutattuk tehát [NHB11], hogy a belső réteg dielektromos állandójának illesztésére az irodalomban használt eljárás csak fenntartásokkal használható, és az illesztett dielektromos

állandó akkor sem a belső réteg dielektromos állandóját jelenti, hanem $(\epsilon_2 + \epsilon_3)/2$ -t. A jövőben a 2.4 szakaszban leírt módszer segítségével meg szeretnénk vizsgálni azt az esetet, amikor az ionok behatolhatnak a belső rétegbe. Váramozásaink szerint érdekes jelenségeknek leszünk tanúi; az ionok méretének és a belső réteg dielektromos állandójának függvényében például PZC potenciál alakul ki, mert a nagyobb ionok könnyebben hatolnak be a kis dielektromos állandójú tartományba (kisebb a Born-energiából származó IW sajátenergiájuk).

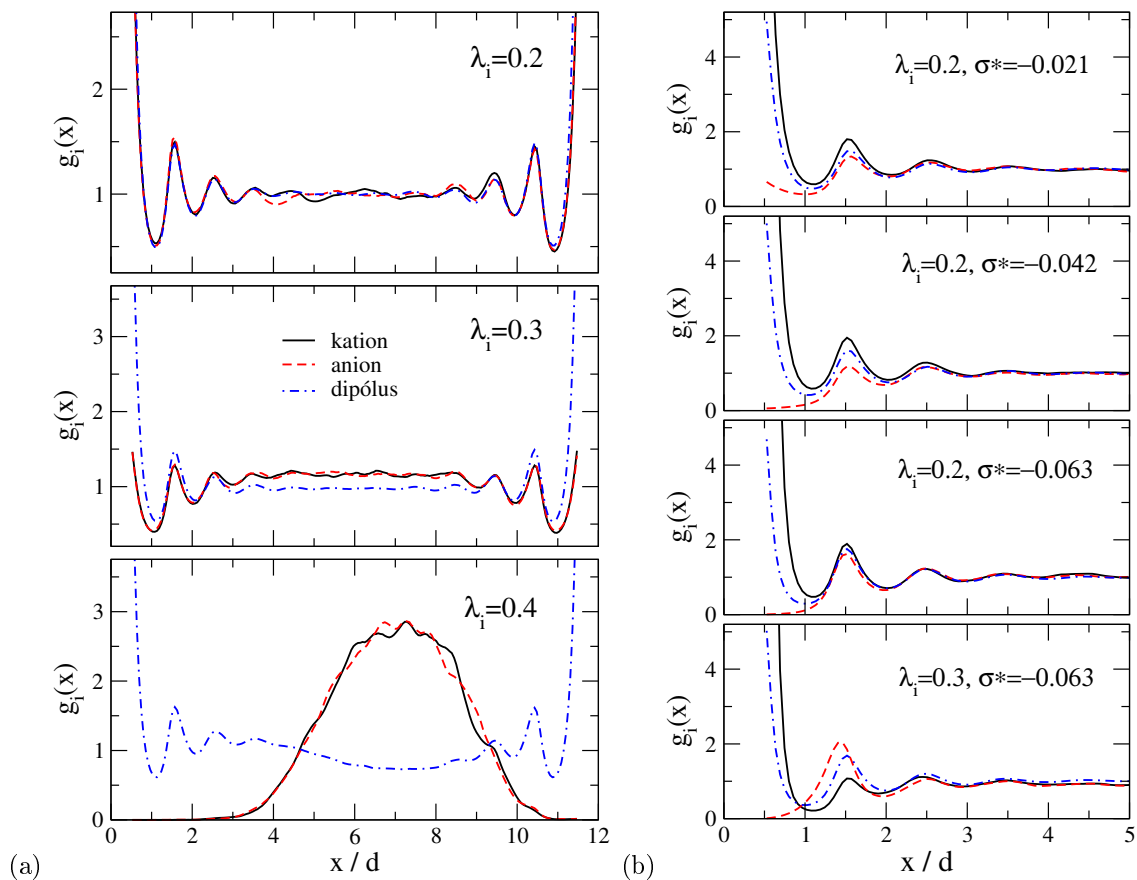
5.8. Az ion-dipólus modell kettősrétege

Ez a szakasz az egyetlen olyan kalandozásunkról szól, amikor az oldószert explicit módon, egy poláros molekuláris modell segítségével próbáltuk modellezni, azaz nem egy dielektromos közeg formájában. A már említett SPM modell ilyen szempontból egy öszvér megoldás: a vízmolekulák korpuszkuláris természetét merevgömbökkel, míg azok poláros természetét továbbra is az általuk adott dielektromos válasz alapján veszi figyelembe (az ionok között továbbra is az ϵ -nal árnyékolt CHS potenciál hat). Az SPM modellt számos tanulmányban használták, először tudtommal Davis és *mtsai*. [267, 268, 313] alkalmazták, akiktől a nevét is kapta. Ők a kettősréteg tanulmányozására használták DFT-vel [267, 268] és MC szimulációval [313]. Mi egy membránmodell vizsgálatára használtuk [BHPS00, BPS⁺00, BHPS01], miután a PM segítségével ugyanezt a membránmodellt már megvizsgáltuk [BHRS99]. Ezek az eredmények sajnos helyhiány miatt nem kerültek bele a dolgozatba. Azt már említettem, hogy a kapacitás anomális hőmérsékletfüggését is vizsgáltuk erre a modellre [BH00]. Végül, de nem utolsósorban, Dirk Gillespie ezt az elektrolitmodellt használta a RyR kalciumcsatornára vonatkozó DFT vizsgálatainál [103, 105, 108]. Az SPM modell nagy előnye az volt, hogy a CHS potenciál ϵ -nal való osztása miatt a Coulomb-kölcsönhatások továbbra is árnyékoltak voltak, mint a PM esetén, így elkerülhetőek voltak az ergodicitási problémák.

Az ion-dipólus modell esetében viszont ezt az árnyékolást a dipoláris merevgömbökkel modellezett oldószermolekulák hivatottak elvégezni. Ahogy azt a sóolvadék esetében már említettem, erős Coulomb-kölcsönhatások esetén a rendszer hajlamos a befagyásra, azaz gyakorlatilag nem-ergodikusnak bizonyulhat [164]. Az ion-dipólus elegy esetében is ezzel a jelenséggel van dolgunk (persze, megint csak, nem lehetünk biztosak benne, hogy nem valódi fázisátmenettel találkozunk). Láncok, rétegek, meg mindenféle fura rendeződések alakultak ki, amikor az ionok töltésére $\pm e$ -t, a dipólusok dipólusmomentumára 1.8 Debye értéket, a dielektromos állandóra 1-et, a hőmérsékletre 300 K-t használtunk (a töltött és dipoláris merevgömbök átmérője 3 Å volt). A szimulációkban kanonikus sokaságot használtunk, a részecskék száma tehát állandó volt, a konkrét értékeket, a cellaméreteket és az ezek eredményeként előálló sűrűségeket a [BCH98] publikáció 1. táblázata tartalmazza. Az ionok redukált sűrűsége mindenesetre 0.06 körül, a dipólusoké pedig 0.6 körül alakult.

Az ergodicitási problémákat elkerülendő ezért kénytelen voltunk egy-egy λ_i és λ_μ paraméterrel szorozni és így csökkenteni ($\lambda_i < 1$, $\lambda_\mu < 1$) az ionok töltését illetve az oldószermolekulák dipólusmomentumát. Ahogy az az 5.27a ábrán látható, a szimulációk $\lambda_\mu = 0.5$ mellett a $\lambda_i = 0.2$ és 0.3 értékekre még normális viselkedést szolgáltatottak, a $\lambda_i = 0.4$ esetben azonban már az ionok egy klaszterbe rendeződtek a cella közepén. Ezeken az ábrákon mindegyik koncentrácioprofil a $\lambda_i = 0.2$ értéknél kapott tömbfázisbeli koncentrációval normáltunk. A $\lambda_i = 0.3$ értéknél látszik, hogy az ionok sűrűsége a tömbfázisban megnőtt, mert a közöttük lévő erősebb kölcsönhatás miatt jobban elhúzódtak a töltetlen faltól.

Az 5.27b ábra különböző elektródtöltések mellett kapott eredményeket mutatja. A réteg-



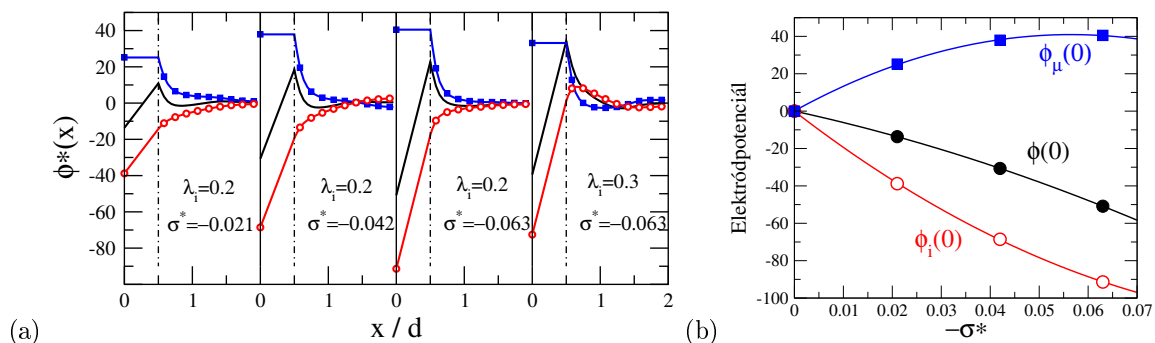
5.27. ábra. (a) Az ion-dipólus-modell normált koncentrácioprofiljai különböző λ_i paraméterek és zérus elektródpotenciál mellett ($\lambda_\mu = 0.5$). Mindegyik koncentrácioprofil a $\lambda_i = 0.2$ eset megfelelő speciesre vonatkozó tömbfázisbeli koncentrációjával lett normálva. A redukált sűrűségek: $\rho_i^* \approx 0.06$ illetve $\rho_\mu^* \approx 0.6$. (b) Ugyanezek a koncentrácioprofilok különböző elektródtöltéseknél (forrás: [BCH98]).

ződés, ami már az SPM modell esetén is megfigyelhető volt (ld. [267, 268, 313] és a [BCH98] publikáció 1. ábráját), itt is megjelenik. Ez természetes, mert ez elsősorban egy HS effektus. A rétegződés az SPC/E és egyéb vízmodelleket használó MD szimulációkban is látható [262], de korántsem olyan mérvű, mint az SPM és az ion-dipólus modellek esetében. Ez nyilván annak köszönhető, hogy azokban a szimulációkban lágy Lennard-Jones potenciálokat használtak magpotenciálként a merevgömbök helyett.

Ami érdekesebb az az, hogy a $\lambda_i = 0.3$ iontöltés esetén töltésinverzió jelentkezik, ami az 5.28a ábrán a $\phi_i(x)$ potenciálban egy pozitív fluktuációt okoz. Az ionok által keltett $\phi_i(x)$ elektromos potenciált a konvolúciós integrál (ld. 5.27 egyenlet), míg a dipólusok által keltett elektromos potenciált a

$$\phi_\mu(x) = -\frac{1}{\epsilon_0} \int_x^{x_R} P(x') dx', \quad (5.48)$$

egyenlet segítségével számítottuk [39, 51], ahol a $P(x)$ polarizációt a dipólusmomentumok x -komponensének x -függő sokaságátlagából kaptuk. A teljes potenciál a kettő összegeként áll elő: $\phi(x) = \phi_i(x) + \phi_\mu(x)$.

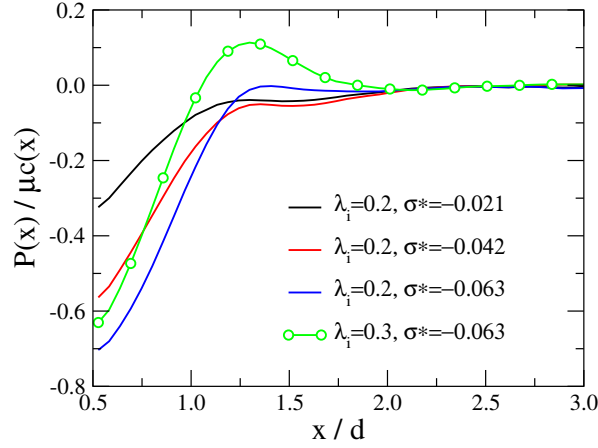


5.28. ábra. (a) Az elektromos potenciálprofil (fekete vonal) és komponensei az ion-dipólus-modellre különböző λ_i paraméterek és redukált elektródtöltések mellett (a többi paraméter megegyezik az 5.27 ábránál megadottakkal). A telek négyzetek a dipoláris, míg az üres piros körök az ionos komponenst jelölik. (b) Ezeknek a potenciáloknak az értéke $x = 0$ -ban (az elektródpotenciálok) az elektródtöltés függvényében ($\lambda_i = 0.2$, forrás: [BCH98]).

Az 5.28a ábra néhány érdekes következtetés levonására ad lehetőséget. Először is, míg a ϕ_i potenciál negatív, addig a ϕ_μ potenciál pozitív. A ϕ_i potenciál negatív volta az elektródtöltés negatív előjelének köszönhető. A dipólusok potenciálja ezzel általában ellentétes előjelű (jelen esetben pozitív). Ez a pozitív potenciál gyakorlatilag a dipólusok árnyékoló hatásának eredménye, és megfelel az implicit-oldószeres modellben az $(1/\epsilon - 1)q$ indukált töltés potenciáljának. A két potenciál összegeként áll elő a teljes, árnyékolt potenciál, aminek az implicit-oldószeres modellben a q/ϵ effektív töltés potenciálja felel meg. Az 5.28b ábra ezeknek a potenciáloknak az $x = 0$ -ban, azaz az elektródnál felvett értékét mutatja σ^* függvényében.

Látható, hogy $\phi_i(0)$ abszolút értékben jóval nagyobb, mint $\phi_\mu(0)$, a DHS fluidum tehát nem képes olyan mértékű árnyékolásra, mint a víz. Ennek az lehet az oka, hogy a 0.5×1.8 Debye dipólusmomentumú DHS fluidumnak kicsi a dielektromos állandója, legalábbis kisebb, mint a vízé. Azonkívül nyilván közrejátszik az is, hogy ez az árnyékoló, azaz szolvatáló képesség kisebb nagy koncentrációjú elektrolitban (ld. 4. fejezet), illetve hogy ez az árnyékoló képesség kisebb az elektród mellett (ld. 5.7 szakasz). Ezek miatt a dielektromos állandó még a tiszta tömbfázisbeli DHS fluidum dielektromos állandójánál is kisebb a vizsgált rendszerben. Végül ne felejtjük el, hogy a DHS fluidum a legkevésbé sem megfelelő modellje a víznek: a vízmolekulának aszimmetrikus alakja, dipólus- és kvadrupólus momentuma is van [273, 274] és hidrogénhidas szerkezetet alkot. Eredményeink ezért csak kvalitatív konklúziók levonására alkalmasak.

Az 5.28a ábrán az is látható, hogy nem csak $\phi_i(x)$, hanem a $\phi_\mu(x)$ is fluktuáló viselkedést mutat a $\lambda_i = 0.3$ esetben a töltésinverzió miatt. Ez a viselkedés jobban látszik, ha ábrázoljuk a polarizációt magát. Mivel a polarizációban nem csak az van benne, hogy a dipólusok milyen valószínűséggel hajlamosak x -irányba forogni, hanem az is, hogy mennyi van belőlük, indokolt a $P(x)$ függvény helyett a $P(x)/\mu c_\mu(x)$ függvényt ábrázolni, ahol mind a dipólusmomentummal, mind a dipólusok sűrűségével normalunk. Ezt a függvényt mutatja az 5.29 ábra. Látszik, hogy a negatívan töltött fal mellett a dipólusok iránya negatív (balra mutatnak), és annál inkább, minél mélyebb az elektródpotenciál.



5.29. ábra. A dipólusmomentummal és a sűrűséggel normált polarizációprofilok különböző λ_i és σ^* paraméterek mellett (forrás: [BCH98]).

5.9. Összefoglalás

A kettősrétegre vonatkozó vizsgálataink többféle modellet, többféle jelenséget és többféle módszert öleltek fel az utóbbi 16 évben. Egy hirtelen számolás szerint az eredményeket 32 cikkben publikáltuk. Ebben a fejezetben igyekeztem csak a lényeges eredményekre koncentrálni, és azok közül is csak azokra, amelyek a dolgozat fősodrával (polarizáció, indukált töltések, ionkorrelációk a PB-elméleten túl, stb.) valamilyen kapcsolatban vannak.

Kutatásainknak két központi elemét tudnám kiemelni.

(1) Mi van, ha az ionok mérete és töltése különböző? Milyen hatással van ez a PZC potenciálra? Milyen hatással van ez a negatívan töltött elektródnál versengő kationok szelektív adszorpciójára? Hogy viselkednek ilyen esetekben az elméletek különös tekintettel a GC-elméletre? Az MF megközelítésen (a GC-elmélet szintje) túli ionkorrelációk (a HS tag az ionok mérete, az SC tag az elektrosztatikai korrelációk miatt jelenik meg) játsszák a főszerepet ezekben a jelenségekben, amik közül a töltésinverzió a legismertebb és legtöbbet tanulmányozott.

(2) Az inhomogén dielektrikumok szerepe a dolgozat egésze szempontjából az egyik legérdekesebb kutatási irány. A háromrétegű modellre kapott eredményeinket különösen fontosnak tartom. Ezt a rendszert először csak zérus elektródtöltés mellett tanulmányoztuk 2005-ben [HGNB05]. Emlékszem az álmatlan éjszakákra, amikor sehogy se akart töltésemleges tömbfázis kijönni a cella közepén. Nyilvánvaló volt, hogy valahonnan hiányzik valamennyi töltés.

Az inhomogén dielektrikumokkal eltöltött évek munkája kellett ahhoz, hogy a 2.23 egyenletben lévő korrekció szükségessége és nagysága világossá váljon számomra [NHB11]. Ez azért jó példa, mert a két évszám (2005 és 2011) közötti időszakban olyan munkát végeztem, aminek során az indukált töltések számítására és szimulációban való figyelembevételére napi szinten fejlesztettem programokat, főként az ioncsatornák témakörében (ld. következő fejezet). A háromrétegű modell esetében a zérus és nem-zérus elektródtöltés két minőségileg különböző esetet jelent módszertani szempontból. A tanulóidőre szükség volt, hogy a problémára megtaláljam a megoldást, ami mindig csak utólag triviális.

Ugyanez mondható el arról az esetről, amikor az ionok behatolhatnak a kis dielektro-

mos tartományú belső rétegbe, azaz az ionok áthatolhatnak a dielektromos határfelületen. Ebbe a problémába is belebotlottunk már 2004-ben [BVH⁺04] (ebben a publikációban egy intuitív interpolációval álltunk elő, ami csak a tükörtöltés-módszer keretein belül használható). A probléma megoldása azóta napirenden volt, és csak 2010-ben érkezett meg az „isteni szikra” [BHEG11]. A sok töprengés eredményként előálló megoldást (ld. 2.4 szakasz) annyira fontosnak érzem, hogy külön tézispontként szerepeltetem annak ellenére, hogy csak az ioncsatornák esetében áll rendelkezésre a használatával kapott néhány publikálatlan eredmény. A háromrétegű modell esetében a kutatásokat tehát feltétlenül folytatni fogjuk abban az irányban, amikor az ionok a kis dielektromos állandójú belső rétegbe adszorbeálódhatnak.

6. fejezet

Ioncsatornák szelektivitása

Az ioncsatornák az ionoknak a sejtmembránon keresztül való transzportját szelektív módon megvalósító fehérjék. Ezen fejezet célja, hogy egy statisztikus termodinamikai leírásmód és MC szimulációk, mint metodika segítségével megvizsgálja, hogy az ioncsatornák szelektív szűrőjének szerkezete milyen módon határozza meg azok ionszelektivitását. Egy rövid, az ioncsatornák élettani jelentőségét, szerkezetét, és az alapvető elektrofiziológiai kísérleteket bemutató áttekintés után vázolom a különböző, mások és általunk használt modelleket, és bemutatom a kalcium- és nátriumcsatornák szelektivitására vonatkozó eredményeinket.

6.1. Kísérleti háttér

Az ioncsatornák élettani jelentősége. A sejtet határoló lipid kettősréteg, azon túl, hogy definiálja a sejt határait, védi azt a külső behatásoktól és mechanikai stabilitást biztosít neki. A közepén elhelyezkedő hidrofób réteg révén az ionokra és nagyobb poláros molekulákra nézve ez a lipidréteg nem áteresztő. Ahhoz, hogy élő sejtről beszélhessünk, szükség van a sejt és környezete kölcsönhatására: információcserére, anyagtranszportra. Az olyan részecskék transzportjára, amelyeket a lipidréteg nem ereszt át, a természet ún. membránfehérjéket alkotott. Ezek a lipidrétegen keresztültüremkedő óriásmolekulák felelősek sok más funkció mellett a különböző fiziológiailag fontos szerves ionok (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^-) sejtmembránon keresztül való transzportjáért.

Szigorúan véve a sejtmembránt a lipidréteg és a membránfehérjék együtteseként definiálják. A sejtmembrán tömegének mintegy 50 %-át a membránfehérjék teszik ki. A részecskék továbbítására szolgáló fehérjéket több szempont szerint lehet csoportosítani. Aszerint, hogy az illető komponens továbbítása annak elektrokémiai gradiense mentén, vagy azzal szemben történik, passzív vagy aktív transzportról beszélünk. Aktív transzport során kémiai vagy fényenergia, illetve egy másik komponens passzív transzportjának felhasználásával (csatolt transzport) történik a továbbítás.

Az ioncsatornáknak két lényeges tulajdonságát kell megemlíteni. Az egyik, hogy erősen szelektívek, azaz csak egyfajta ionra nézve áteresztőek, míg a többi ionra nézve inkább nem. Ez természetesen egy valószínűségi kijelentés, ami azt mondja, hogy a csatorna azt az iont, amelyre szelektív, nagyobb valószínűséggel engedi át, mint a többi.

Szelektivitásról természetesen csak nyitott csatorna esetében van értelme beszélni, és ez az ioncsatornák másik alapvető jellemzője: nyitott vagy zárt állapotban lehetnek, mégpedig szabályozott módon („gating”). A nyitott illetve zárt állapot valószínűleg a fehérje kétféle

Koncentráció (mM)	Sejten belül	Sejten kívül
Kationok		
Na ⁺	5-15	145
K ⁺	140	5
Ca ²⁺	10 ⁻⁷	1-2
Anionok		
Cl ⁻	5-15	110
Szerves ionok	nagy	-

6.1. táblázat. A különböző, fontosabb ionok koncentrációja a sejten belül és kívül egy tipikus állati sejtben [128].

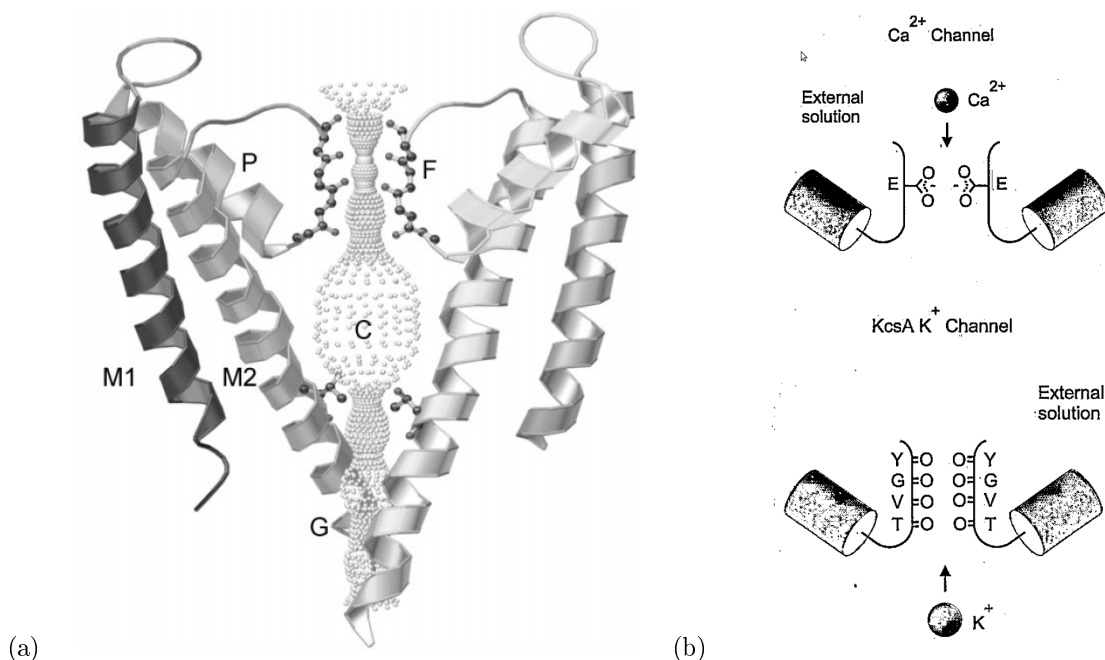
konformációját jelenti (erről vannak viták). A membrán nyugalmi állapotában a legtöbb csatorna zárt állapotban tartózkodik (kivételt képeznek pl. a szivárogtató káliumcsatornák). Ahhoz, hogy a csatorna kinyisson, valamilyen inger szükséges. Ez lehet egy kémiai jel, amikor valamilyen hírvivő molekula (ligandum) kötődik a fehérjéhez. Lehet mechanikai behatás, mint pl. a hallósejtekben.

Jelen fejezet szempontjából a feszültségvezérelt („*voltage gated*”) ioncsatornák képezik a legfontosabb csoportot, mivel ide tartoznak az itt vizsgált kalcium- és nátriumcsatornák (innen a Ca- és Na-csatornák jelölést alkalmazom). Itt egy elektromos ingerület, az ún. akciós potenciál hatására nyit a csatorna. Ez az akciós potenciál nem más, mint a membránpotenciál hirtelen megváltozása.

A Ca- és Na-csatornák az idegrendszer működésében játsszák az egyik legfontosabb és legszemléletesebb szerepet. A Na-csatornáknak az ingerületnek az idegrost (axon) mentén való továbbításában van nélkülözhetetlen szerepe. Ehhez azt kell látni, hogy hogyan keletkezik az akciós potenciál. Ha a sejtmembrán egy adott részére elektromos inger érkezik, azaz megváltozik a membránpotenciál, az ott levő Na-csatornák kinyitnak (valójában ez is egy valószínűségi kijelentés: nagyobb valószínűséggel tartózkodnak nyitott állapotban). Mivel a nátrium-ionoknak a sejten kívül sokkal nagyobb a koncentrációja (ld. 6.1 táblázat), és erre a negatív nyugalmi membránpotenciál csak „rásegít”, egy nagy befelé mutató elektrokémiai gradiens érvényesül a nátrium-ionokat illetően, ami egy nagy Na⁺-fluxust eredményez. Ez az áram viszont megváltoztatja a nátrium-ionok koncentrációarányát a membránnak a nyitott Na-csatornák melletti részén, és ezzel együtt a membránpotenciált is. Ez a potenciálváltozás viszont nyitja az ott levő Na-csatornákat. Ez a ciklus az alapja annak a folyamatnak, melynek során az elektromos ingerület a membrán felületén, azaz az idegrost mentén továbbterjed, mégpedig gyengítetlenül. A gyengítetlen tovaterjedéshez szükséges energiát a Na⁺-K⁺-pumpák által fenntartott Na⁺ és K⁺ koncentrációgradiens (ld. 6.1 táblázat) biztosítja, végeredményben kémiai energia (ATP) felhasználásával.

A Ca-csatornák akkor lépnek be a képbe, amikor az inger az idegvégződéshez ér. Ekkor az elektromos inger hatására a feszültségvezérelt Ca-csatornák kinyitnak az idegvégződésnél, avagy szinapszisnál, és az idegvégződésbe áramló kalcium-ionok az ún. szinaptikus vezikulákban tárolt hírvivő molekulák, a neurotranszmitterek felszabadulását okozzák. Ily módon az elektromos ingerület kémiai ingerületté alakul át. A kémiai ingerület a neurotranszmitter-vezérelt ioncsatornák nyitásával alakul vissza elektromos ingerületté, de már egy másik idegsejten.

A másik, élettanilag fontos terület, ahol a Ca-csatornáknak kritikus szerep jut, az az izom-

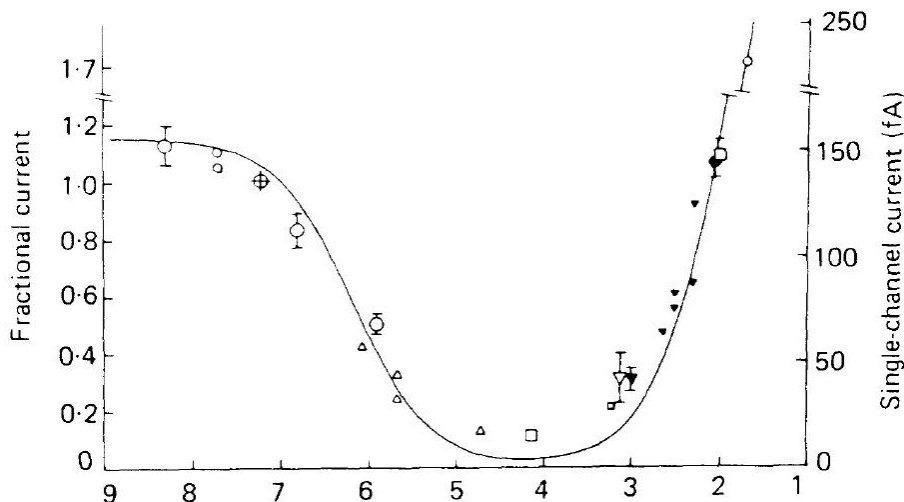


6.1. ábra. (a) A KcsA K-csatorna sematikus szerkezete Doyle és *mtsai*. [84] röntgendiffrakciós mérései alapján (forrás: Tieleman és *mtsai*. [270]). A betűk jelentése a következő: F: szelektív szűrő, C: vízzel töltött üreg, P: a szűrőt határoló leágazás („P-loop”), G: „gate”, M1, M2: α -hélixek. (b) Sematikus vázlat arról, hogy a Ca-csatornában az oldalláncok „belógnak” a szelektív szűrőbe, míg a K-csatorna esetében a karbonil-csoportok oxigénjei határolják a szűrőt (forrás: Sather és McCleskey [244]).

összehúzódás (akár szívizomról, akár vázizomról beszélünk). Az izomösszehúzódást kalcium-ionok generálják, amik egy biológiai „tárolórekeszből”, a szarkoplazmatikus retikulumból (SR) szabadulnak fel a megfelelő ioncsatornákon (a Dirk Gillespie által vizsgált RyR Ca-csatornákon) keresztül. Az izomösszehúzódásra utasító parancs az izomsejt felszínén érkezik az agyból akciós potenciál formájában, ami nyitja a sejtfalban elhelyezkedő L-típusú Ca-csatornákat (a Na-csatornák mellett ezek a csatornák képezik vizsgálatunk fő tárgyát). Ezeken keresztül Ca^{2+} -ionok áramolnak a sejtbe, de csak kis mennyiségben, mert az L-típusú Ca-csatorna rendkívül szelektív és nem szolgáltat megfelelő Ca^{2+} -fluxust. Ezek a Ca^{2+} -ionok viszont az RyR „calcium release” csatornák nyitását okozzák, amik már nagy átmérőjű, kevésbé szelektív pórusok, és az SR-ből megfelelő mennyiségű Ca^{2+} -fluxus biztosítására képesek, amik aztán az izomkontrakciót generálják.

Az ioncsatornákról Hille klasszikus könyvét ajánlom az olvasó figyelmébe [128], míg kezdők sokat tanulhatnak (ezt tanúsíthatom) Albert és *mtsai*. [7] színes-szélesvásznú tankönyv-jellegű munkájából.

Az ioncsatornák szerkezete. A membránfehérjék pontos szerkezetéről a tudásunk korlátozott. Egy fehérjemolekula szerkezetét az öt felépítő aminosavak sorrendje határozza meg. Ezt az aminosavszekvenciát nagy (sok aminosavból álló) fehérjék esetében is meg lehet határozni, annak visszafejtése azonban, hogy a polipeptid lánc miféle háromdimenziós szerkezetbe fog feltekeredni, csak viszonylag kicsi fehérjék esetében lehetséges. A membránfehérjék azonban



6.2. ábra. Almers és McCleskey [12, 13] AMFE kísérlete. A sejtbe irányuló maximum-áram a $-\lg[\text{Ca}^{2+}]$, azaz a sejtben kívüli térrészhez adagolt Ca^{2+} koncentrációjának függvényében (forrás: [12]). A sejtben belül a Ca^{2+} -koncentráció elhanyagolható, míg $[\text{Na}^+] = 32 \text{ mM}$ a sejtben belül és kívül egyaránt. Az alkalmazott feszültség -20 mV .

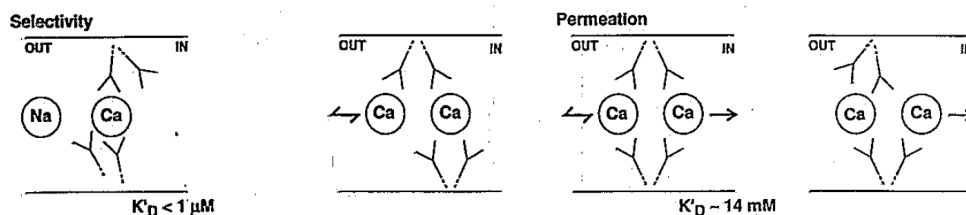
többnyire igen nagy molekulák.

A fehérjék szerkezetének meghatározására használt legfőbb közvetlen módszer a röntgen-diffrakció. Ehhez azonban, és ebben rejlik a fő nehézség, először kristályosítani kell az adott fehérjemolekulát. Ez nem könnyű feladat. A membránfehérjék esetében kiváltképp nem az, mivel ezek a fehérjék egy speciális környezetben helyezkednek el, középső részüket a lipid kettősréteg hidrofób része veszi körül, míg a két végük vizes közegben helyezkedik el. Erről tanúskodik az, hogy míg összesen több ezer fehérje szerkezetét sikerült megmérni, az ismert szerkezetű membránfehérjék száma csupán kb. 300 (legalábbis a dolgozat beadásának pillanatában, ld. <http://blanco.biomol.uci.edu/mpstruc/listAll/list>).

Direkt és indirekt módszerek segítségével azonban viszonylag átfogó képpel rendelkezünk az ioncsatornák szerkezetéről. Ezek a fehérjék ún. α -hélix kötegek formájában járnak keresztül a membránt, kialakítva így egy hidrofíl pórust, ami az ionok transzportját lehetővé teszi. A KcsA bakteriális feszültségvezérelt káliumcsatorna azon kevés ioncsatornák közé tartozik, amelyek szerkezetét röntgendiffrakciós mérésekből ismerjük (Roderick MacKinnon nem véletlenül kapott kémiai Nobel díjat érte [84]). A csatorna átfogó szerkezete a 6.1a ábrán látható. Úgy tartják, hogy a lényegét tekintve a Ca-csatornák és Na-csatornák szerkezete ehhez nagyon hasonló. Egy fontos különbség egy, a póruson belüli szűk térrész, a szelektivitást meghatározó (az ábrán F-fel jelzett) szelektív szűrő szerkezetében rejlik.

A KcsA csatorna esetében a szűrőt a polipeptid vázhoz tartozó oxigénatomok határolják, és az oldalláncok kifele állnak (ld. 6.1b alsó ábra). Ezzel szemben a Na- és Ca-csatornák esetében az aminosav-oldalláncok befele állnak (ld. 6.1b felső ábra), és az ioncsatorna szelektivitását éppen az határozza meg, hogy a szelektív szűrőt miféle aminosav-oldalláncok határolják.

A Ca-csatornák esetében ezek az oldalláncok glutaminsavak (jelük: E), mégpedig négy darab (EEEE lokusz, ld. [244] 1. ábráját). Ezek végén karboxilcsoportok helyezkednek el, pH-tól függően deprotonált formában (COO^-). A szelektív szűrőben így $-4e$ töltés van jelen,



6.3. ábra. Az L-típusú Ca-csatorna szelektivitására illetve vezetési mechanizmusára vonatkozó közkeletű elképzelés illusztrációja (forrás: Sather és McCleskey [244], illetve Yang és mtsai. [308]).

ami a csatornát kationszelektívvé teszi.

A kalcium- és nátriumcsatornára vonatkozó kísérletek. Azt, hogy pont ezek az aminosavak helyezkednek el a szelektív szűrőben úgy lehet megmutatni, hogy pontmutációs módszerekkel egy-egy kiválasztott aminosavat egy másikra cserélnek, majd úgy is megméri a csatorna vezetési tulajdonságait. Azt találták, hogy ezen négy glutaminsav bármelyikének a kicsi és semleges alaninra (A) való cseréje nagy mértékben megváltoztatja a csatorna szelektivitási tulajdonságait (ld. Sather és McCleskey [244] összefoglaló cikkének 4. ábráját¹). Ha mindegyik glutaminsavat lecseréljük, akkor a csatorna teljesen elveszti korábbi erős szelektivitási tulajdonságait (ld. [244] 2. ábráját).

Milyen kísérletekről van itt szó? Alapvetően az ioncsatornákon átfolyó elektromos áramot mérik úgy, hogy változtatják a membrán két oldalán az elektrolit összetételét valamint a feszültséget (általában áram-feszültség karakterisztikákat vesznek fel). A mérési elrendezés lehet in-situ, amikor a sejtbe mikroelektrodát dugnak („*patch-clamp*” módszer, szintén egy Nobel-díjat hozó eredmény Erwin Neher and Bert Sakmann számára, 1991), vagy elvégezhető egy mérőcellában. Lehetséges az, hogy két térfelet elválasztó falon lévő lyukra egy (általában mesterséges) lipid-kettősréteg membránt „festenek”, majd ebbe a membránba ioncsatornákat helyeznek el. Így mérhetik az egy csatornán átfolyó áramot (ez általában pA nagyságrendű).

Az L-típusú Ca-csatornára az alapvető mérési eredmény, aminek reprodukálására számításaink többségében törekszünk, az ún. anomális móltörtfüggés („*Anomalous Mole Fraction Effect*”, AMFE) jelensége [12, 13, 127, 151]. A számos mérési eredmény közül mi Almers és McCleskey [12, 13] eredményeit szeretnénk értelmezni, a mögöttük álló mechanizmust megismerni, és lehetőség szerint reprodukálni. Ebben a kísérletben mindkét oldalon 32 mM NaCl helyezkedik el, a sejten belül a Ca^{2+} gyakorlatilag nincs jelen (erre sajnos szükség van, mivel nagy mennyiségű Ca^{2+} -ion a csatorna sejten belüli felén deaktiválja a csatornát², a sejten kívül fokozatosan CaCl_2 -ot adagolnak a rendszerhez és mérik az áramot a $[\text{Ca}^{2+}]$ függvényében (ebben a fejezetben többször fogom a [...] jelet használni a tömbfázis-beli koncentráció megjelölésére). A kapott görbe a 6.2 ábrán látható. Kezdetben, nagyon kicsi Ca^{2+} -koncentrációknál van egy adott áram, ami nyilván Na^+ -áram. Amikor a $[\text{Ca}^{2+}]$ eléri a mikromólos nagyságrendet, az áram leesik, ezt nevezik a Na^+ -áram Ca^{2+} -ionok által történt blokkolásának, vagy

¹Engedtessek meg nekem, hogy ilyen esetekben Sather és McCleskey összefoglaló művére [244] hivatkozzak. Az eredeti cikkek referenciáit, amelyekben a szóbanforgó kísérletek eredményeit publikálták, az olvasó itt megtalálja.

²Rengeteg ilyen apróságra kell figyelni. A korábban már ismertetett szintetikus nanopórusok többek között ezért vonzóbb kísérleti alanyok.

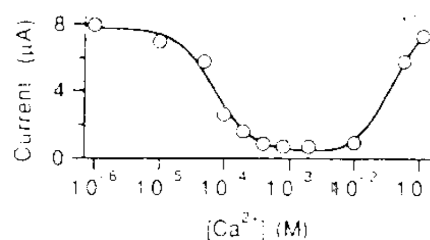
röviden csak Ca^{2+} -blokknak. Azt a $[\text{Ca}^{2+}]$ értéket, amikor az áram fele a Ca^{2+} -mentes esetben tapasztaltnak, IC_{50} -nek nevezik. Amikor a Ca^{2+} -koncentráció eléri a millimólos tartományt, az áram növekedni kezd: ekkor feltehetően a Ca^{2+} -ionok vezetnek. Ez a fiziológiai szituáció: a sejten kívüli térrészben ilyen mennyiségben vannak jelen a Ca^{2+} -ionok (ld. 6.1 táblázat).

Ezt a jelenséget képregény-szinten a 6.3 ábra magyarázza. Kétféle $[\text{Ca}^{2+}]$ -tartományt különböztet meg: a mikromólosnál kisebb tartományban (a Ca^{2+} -blokk tartománya) a szelektív szűrő a Ca^{2+} -ionra szelektív a Na^+ -ionnal szemben még úgy is, hogy az utóbbi nagyságrendekkel nagyobb számban van jelen a tömbfázisban. A szűrőben ülő Ca^{2+} -ion nem engedi be a Na^+ -ionokat a szűrőbe, mert a Na^+ -ionok által gyakorolt taszítás nem elég nagy, hogy kibilientse a Ca^{2+} -ionokat a szűrőből. Nagy $[\text{Ca}^{2+}]$ -tartományban ellenben a csatorna vezet, mert nagy számban vannak jelen Ca^{2+} ionok, amelyeknek a taszítása a dupla töltés miatt már elég erős, hogy a szűrőben ülő Ca^{2+} -ot kiüsse onnan, és beüljön a helyére. A mechanizmusnak még nevet is adtak: „kick-off”. Ahogy az ábra, a magyarázat is képregény-szerű. Van értelme, de hiányzik belőle a jól definiált fizikai modellen és a rá alkalmazott statisztikus mechanikai módszeren nyugvó tudományos (fizikai) módszertan. Mint látni fogjuk, az általunk javasolt modell összhangban van ezzel az intuitív magyarázattal.

Az idegsejtek membránjában lévő feszültségvezérelt Na-csatornák szelektív szűrőjében ezzel szemben egy DEKA lokusz helyezkedik el. Ezek az aminosavak: aszparaginsav (D), glutaminsav (E), lizin (K) és alanin (A). Az első kettő savas (COO^- csoportokkal az oldalláncok végén), a lizin bázikus (aminocsoport), míg az alanin apoláros. Ez összesen $-1e$ össztöltést jelent a szelektív szűrőben.

Megjegyzem, hogy míg az EEEE-lokuszt (az E D-vel helyettesíthető) általánosan jellemző a Ca-csatornákra (a RyR kalciumcsatornának pl. szintén COO^- csoportok vannak a szűrőjében, de pl. a Ca^{2+} -kötő fehérjék kötőhelyei is COO^- -ban gazdag tartományok), addig a Na-csatornák (illetve annak nevezett jószágok – sokszor a funkciójuk alapján nevezik el őket, és nem mindig világos, hogy ezek mennyire szelektívek a Na^+ -ra) sokkal gazdagabb képet mutatnak. A NvaAb Na-csatornának, amelynek szerkezetét nemrég határozták meg [210], pl. teljesen más aminosavak vannak a szelektív szűrőjében. Hangsúlyozom, hogy mi csak a DEKA-lokuszt tanulmányoztuk.

A DEKA Na-csatornára a legismertebb kísérletben Heinemann és mtsai. [122] a DEKA lokuszt módosították pontmutációs kísérletekkel, és azt találták, hogy ha a K lizint E glutaminsavra cserélik, akkor a csatorna a Ca-csatornákra jellemző viselkedést mutat. Ha tehát az Almers-McCleskey-kísérlethez hasonlóan Ca^{2+} -ot adagolunk a rendszerhez, a Ca-csatorna esetében észlelhetőhöz hasonló blokkot, majd felívelő szakaszt kapunk, csak nem 10^{-6} M-nál, hanem 10^{-4} M-nál. Ezen nem csodálkozunk, hiszen a DEEA szűrő össztöltése csak $-3e$, tehát kisebb Ca^{2+} vs. Na^+ szelektivitást várunk. A kísérlet mindamellett rávilágított arra, hogy a Ca- és Na-csatornák szelektivitási mechanizmusaiban lehet valami közös vonás (arra, hogy a szerkezetükben van közös vonás, már korábban rávilágítottak, az aminosav-szekvencia ismeretében homológia alapján). A mi eredményeink rámutatnak ennek a közös vonásnak az eredetére.



6.4. ábra. Heinemann és mtsai. [122] mérési eredményei a DEKA Na-csatorna DEEA mutációjára. A mérés folyamán a Ca^{2+} és Na^+ -ionok összkoncentrációját tartották 115 mM értéken a sejten kívül.

6.2. Egyensúlyi és dinamikai szelektivitás

A 6.3 ábra a szelektivitást illetően rávilágít egy kérdésre, amit feltétlenül tisztázni kell már itt az elején. Ez pedig az, hogy a szelektivitás jelenségét kétféleképpen lehet megközelíteni: (1) egyensúlyi és (2) dinamikai nézőpontból.

6.2.1. Egyensúlyi szelektivitás

Az egyensúlyi szelektivitás alatt azt értem, hogy két versengő ionfajta közül melyik milyen valószínűséggel kötődik meg egy kötőhelyen. Angolban ezt a „*binding selectivity*” (BS) vagy „*binding affinity*” kifejezésekkel jelöljük, magyarul maradok az „egyensúlyi” jelző mellett abból a célból, hogy világosan megkülönböztessem a dinamikai szelektivitástól.

A kötőhely fogalma némi magyarázatra szorul. Szokás ez alatt egy molekula olyan részét érteni, ahova a másik molekula valamilyen kémiai kötéssel kötődik. Ekkor a kötőhely egyértelműen lokalizálható a térben, és a kötődés eseménye is egy elég jól definiált esemény. Az ilyen kémiai reakciók gyakorlatilag az asszociációval illetve a disszociációval analóg módon tárgyalhatók, az egyensúlyra vezető kémiai reakció pedig egy K_D egyensúlyi állandóval jellemezhető. Amennyiben fizikai erők vonzzák a részecskéket a kötőhelyre³, akkor a kötőhely nem egy jól definiált térrész. Mi a magunk részéről azt a térrészt nevezzük kötőhelynek, ahol az ion koncentrációja a tömbfázisbelinél sokkal nagyobb. Hogy mit értünk „szokás” alatt, az természetesen szubjektív, a kötőhely végső megadása tehát rajtunk áll.

A kötőhely affinitása az adott ionra éppen e két koncentráció arányával, illetve annak logaritmusával jellemezhető, ami a 3.67 egyenlet szerint egyértelmű kapcsolatban áll a többlet kémiai potenciálok különbségével:

$$\ln \left(\frac{c_i(\mathbf{r})}{c_i(\text{B})} \right) = -\frac{\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r}) - \mu_i^{\text{EX}}(\text{B})}{kT} = -\frac{\Delta\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})}{kT}. \quad (6.1)$$

Amikor két ionnak (a példa kedvéért Ca^{2+} és Na^{+} -ionnak) a kötőhelyért való versenyéről van szó, egyensúlyi szelektivitásról beszélünk, ami a

$$\ln \left(\frac{c_{\text{Ca}^{2+}}(\mathbf{r})}{c_{\text{Na}^{+}}(\mathbf{r})} \right) = \ln \left(\frac{c_{\text{Ca}^{2+}}(\text{B})}{c_{\text{Na}^{+}}(\text{B})} \right) + \frac{\Delta\Delta\mu^{\text{EX}}(\mathbf{r})}{kT} \quad (6.2)$$

kifejezéssel jellemezhető (BS-sel jelölöm). A 6.2 egyenletet úgy kaptuk, hogy a 6.1 egyenletet felírtuk Ca^{2+} -ra is és Na^{+} -ra is, és kivontuk őket egymásból. A két, tömbfázishoz viszonyított többlet kémiai potenciál különbségére Dirk Gillespie [103] a következő jelölést vezette be:

$$\Delta\Delta\mu^{\text{EX}}(\mathbf{r}) = \Delta\mu_{\text{Na}^{+}}^{\text{EX}}(\mathbf{r}) - \Delta\mu_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{EX}}(\mathbf{r}). \quad (6.3)$$

Amennyiben az $\mathbf{r}$ pozíció Ca^{2+} -ra szelektív Na^{+} -mal szemben, akkor $c_{\text{Ca}^{2+}}(\mathbf{r})/c_{\text{Na}^{+}}(\mathbf{r}) > 1$ és a logaritmus pozitív. Ez a szelektivitás a jobb oldalon lévő két tag eredményeként áll elő. Az elsőt Dirk „*numerical advantage*”-nek (NA) nevezte el jelezvén, hogy ha ez pozitív, akkor a számlálóban lévő ionnak számbeli fölénye van a nevezőben lévő ionnal szemben a tömbfázisban. Én a számbeli fölény kifejezést fogom használni a szövegben, az ábrákon pedig az NA rövidítést, de tartsuk észben, hogy itt a tömbfázisbeli mennyiségekről van szó. A Ca-csatorna

³Az ioncsatornák szelektív szűrői ebbe a kategóriába tartoznak: ha kémiai kötéssel kötődne egy ion a kötőhelyre, nem tudna olyan mértékű elektromos áramot vezetni, mint amit a mérések mutatnak.

esetében a Na^+ koncentrációja általában jelentősen meghaladja a Ca^{2+} -ionok koncentrációját, az NA tag tehát negatív. Szükség van hát egy energetikai tagra, amely ezt a számbeli fölényt egyensúlyozza. A $\Delta\mu^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ tag éppen ezt a szerepet játssza. Vegyük észre, hogy ezt a mennyiséget úgy kaptuk, hogy a Na^+ relatív többlet kémiai potenciáljából vontuk ki a Ca^{2+} -ét. Ha tehát a kötőhely energetikailag a Ca^{2+} -nak kedvez, akkor ott $\Delta\mu_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{EX}}(\mathbf{r}) < \Delta\mu_{\text{Na}^+}^{\text{EX}}(\mathbf{r})$, a különbség tehát pozitív. Ezért ezt nevezhetjük az EX kémiai potenciálból származó előnynek (EX-előny). Ez tulajdonképpen az a szabadenergia-előny, aminek számítására számos publikáció törekedett [31, 199–202, 229, 234, 295, 296].

Mivel az EX tag különböző tagok (HS, MFI, MFD, SCI, SCD, ES, ION, DIEL, SELF, attól függően hogy csoportosítjuk őket, ld. a 3.64 egyenletet) összegére bontható, ezen tagokra is definiálhatók a tömbfázishoz viszonyított különbséget kifejező tagok (pl. $\Delta\mu_i^{\text{HS}}(\mathbf{r}) = \mu_i^{\text{HS}}(\mathbf{r}) - \mu_i^{\text{HS}}(\mathbf{B})$), illetve a két ion versengését kifejező tagok (pl. $\Delta\Delta\mu^{\text{HS}}(\mathbf{r}) = \Delta\mu_{\text{Na}^+}^{\text{HS}}(\mathbf{r}) - \Delta\mu_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{HS}}(\mathbf{r})$). A teljes $\Delta\Delta\mu^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ tag (azaz az EX-előny) tehát szétbontható a különböző energetikai tagokból eredő előnyök összegére. Ily módon elemezni tudjuk azt, hogy az ionszelektivitásban melyik energetikai tag milyen szerepet játszik, azaz energetikailag jellemezni tudjuk a szelektivitást.

Hangsúlyoznám, hogy a formalizmus ebben a formában Dirk Gillespie érdeme [103], az én szerepem a dielektromos határfelületekre való kiterjesztésben és a különböző tagok GCMC szimulációval való meghatározásának kifejtésében érhető tetten [BGH⁺11].

Bár a 3.5 szakaszban már volt szó róla részletesen, azért itt is hangsúlyoznám, hogy a fenti mennyiségek $\mathbf{r}$ -függőek, azaz az energetikai jellemzés függvényekkel történik, nem számokkal (ezt a következő szakaszban bemutatott kinetikai megközelítés miatt érdemes fejben tartani). A dolgozatban több helyen mutatok betöltöttségi számokat („*occupancy*”), ami nem más, mint az adott ionnak az átlagos száma a kötőhelyen, azaz a koncentrációprofil integrálja a kötőhelyre. Ez egy alkalmas definíció, de nem szabad elfelejteni a kötőhely szubjektív voltát. Egyensúlyi szelektivitáson sokszor (ez a szövegből mindig kiderül) a két ionra vonatkozó betöltöttségi számoknak az arányát értem.

6.2.2. Dinamikai szelektivitás

Dinamikai szelektivitás alatt egyszerűen a két ionfluxus hányadosát értjük. Az ioncsatornák esetében végső soron ez az, ami számít, azonkívül a kísérletek is erről adnak információt. Fontos azonban hangsúlyozni, hogy a kísérletek a teljes ionáramra adnak eredményt, arról nem számolnak be, hogy ebben a két ion külön-külön mekkora hányadot képvisel. A modellezés szerepe tehát emiatt sem elhanyagolható: számításokban a két komponens fluxusa szétválasztható.

A fluxusok közvetlen szimulációja nem tárgya ennek a dolgozatnak, de megjegyzem, hogy Kristóf Tamásnak és csoportjának köszönhetően már vannak eredményeink Ca- és Na-csatornákra [RBK10, CBGK12] a DMC módszer használatával. Ezekről a szimulációról a megfelelő helyeken még tesztek említést, de ezek az eredmények nem tartoznak a tézispontok közé.

Ha viszont nem használunk dinamikai szimulációkat, és ragaszkodunk az egyensúlyi MC-hez (az egyensúlyi MC-nek a DMC-n kívül is van alternatívája, a már említett LEMC módszer [BG12]), akkor valahogy következtetést kéne levonni az egyensúlyi szimulációk eredményeiből (azaz az egyensúlyi koncentrációprofilokból) a fluxusokra vonatkozóan. Erre a következő megoldást javasoltuk [GB08, BVH⁺09a].

Tegyük fel, hogy az ioncsatornán keresztül folyó iontranszport diffúzióval történik (ez a K-csatorna esetében valószínűleg nem igaz, de a Ca- és Na-csatornák esetében igen, ld. később).

Ekkor az empirikus Nernst-Planck-egyenletet (NP) használhatjuk kiindulási pontként:

$$-kT\mathbf{j}_i(\mathbf{r}) = D_i(\mathbf{r})c_i(\mathbf{r})\nabla\tilde{\mu}_i(\mathbf{r}), \quad (6.4)$$

ahol

$$\tilde{\mu}_i(\mathbf{r}) = \mu_i(\mathbf{r}) + z_ie\phi(\mathbf{r}) \quad (6.5)$$

az elektrokémiai potenciál, ami a már tárgyalt $\mu_i(\mathbf{r})$ kémiai potenciál (ld. 3.8 egyenlet) mellett tartalmazza a külső térrel való kölcsönhatást. Ez a két tag tulajdonképpen megfelel annak a kémiai és elektromos munkának, ami ahhoz szükséges, hogy az iont vákuumból az adott $\mathbf{r}$ pozícióba hozzuk. Ez a két tag kísérletileg nem szétválasztható, az elektrokémiai potenciált, mint egészet kell használni a számításokban [BG12], ahol a formális szétválasztás lehetséges, mivel $\phi(\mathbf{r})$ számítható.

Ahol a két tag egyértelműen szétválasztható, az a membrán két oldalán lévő tömbfázis. Itt ugyanis mind az elektrolit összetétele (azaz a μ_i értékek), mind az elektromos potenciálok (ϕ_L és ϕ_R) ismertek. Az összetételből a μ_i kémiai potenciálokat pl. az A-GCMC módszerrel [MGB08, MB10] tudjuk meghatározni (ld. 3.4 szakasz). Az elektromos potenciálok különbsége (a feszültség) kísérletileg könnyen beállítható paraméter: $\Delta\phi = \phi_R - \phi_L$. A külső térrel való kölcsönhatás felfogható úgy, mint a mérőcellába helyezett elektródokon lévő elektródtöltésekkel való kölcsönhatás.

Feltesszük, hogy a hajtóerő kicsi, azaz az egyensúlytól nem vagyunk nagyon messze. Ekkor az ioncsatorna vezetőképességének számítása a cél a $\Delta\phi = 0$ határesetben („*slope conductance*”) a

$$g = - \left. \frac{\partial I}{\partial(\Delta\phi)} \right|_{\Delta\phi=0}, \quad (6.6)$$

egyenlet alapján, ahol

$$I = \sum_i z_i e J_i \quad (6.7)$$

a csatornán át folyó teljes elektromos áram,

$$J_i = \int_{A(x)} \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{n}_x da == \int_{A(x)} (j_i)_x dx \quad (6.8)$$

pedig az i . ionfajta teljes fluxusa x irányban az $A(x)$ keresztmetszeten keresztül. Ez az anyagmegmaradás miatt a csatornában konstans. A 6.6 egyenletben az előjelet az indokolja, hogy ha csökken a potenciál, akkor a kationok árama abban az irányban pozitív; a vezetőképességet viszont pozitív mennyiségként szeretnénk definiálni.

Definiálható hát a pórusnak az adott ionfajta vonatkoztatott ellenállása illetve vezetőképessége: $R_i = 1/g_i$. Az NP egyenlet értelmében a különböző ionok által hordozott fluxusok összeadódnak, a különböző ionokra vonatkoztatott ellenállások tehát párhuzamosan kapcsolt ellenállásokként viselkednek:

$$g = \sum_i g_i = \sum_i \frac{1}{R_i}. \quad (6.9)$$

Mivel a transzport x irányban zajlik, feltesszük, hogy az elektrokémiai potenciál sugárirányban konstans, azaz $\nabla\tilde{\mu}_i(\mathbf{r})$ csak x -től függ. Ha feltesszük továbbá, hogy a diffúziós együttható sem függ r -től, akkor az NP egyenletnek a keresztmetszet felett való integrálásával a teljes fluxust kapjuk:

$$-kT J_i = D_i(x) \frac{d\tilde{\mu}_i(x)}{dx} \int_0^{R(x)} c_i(r, x) 2\pi r dr = D_i(x) \frac{d\tilde{\mu}_i(x)}{dx} n_i(x), \quad (6.10)$$

ahol $R(x)$ a csatorna sugara x -ben, és bevezettük az ionok tengely-menti vonalsűrűségét ($n_i(x)$, az egységnyi x szakaszra eső ionok száma). Kihasználtuk továbbá, hogy a csatornamodellünk forgásszimmetrikus. A következő lépésben osszunk $D_i(x)n_i(x)$ -szel és integráljunk a bal oldali tömbfázistól a jobb oldali tömbfázisig:

$$-kTJ_i \int_{x_L}^{x_R} \frac{dx}{D_i(x)n_i(x)} = \int_{x_L}^{x_R} d\tilde{\mu}_i(x) = \tilde{\mu}_i(x_R) - \tilde{\mu}_i(x_L) = z_i e \Delta\phi. \quad (6.11)$$

Az utolsó átalakításnál feltettük, hogy a membrán két oldalán ugyanolyan összetételű elektrolit van, tehát a μ_i kémiai potenciálok ugyanazok x_L -ben és x_R -ben (ahogy a szimulációinkban ez a helyzet). Az ionok áramát tehát csak a $\Delta\phi$ feszültség „hajtja”. Ekkor az ellenállás egyszerűen adódik:

$$R_i = \frac{1}{g_i} = -\frac{\Delta\phi}{z_i e J_i} = \frac{kT}{z_i^2 e^2} \int_{x_L}^{x_R} \frac{dx}{D_i(x)n_i(x)}. \quad (6.12)$$

Ez az integrált NP (INP) egyenlet, amit az ioncsatorna vezetőképességének számítására javasoltunk⁴. Az egyenlet alapján felállítottuk a szemléletes sorba-kapcsolt-ellenállások („*resistors-in-series*”) modellt. Ez alapján az x -szerinti integrálás során a csatorna hossz tengelye mentén az ioncsatorna egymás után következő „rétegei” sorba kötött ellenállásoknak tekinthetők (pl. a szimulációban alkalmazott Δx szélességű rétegek a koncentrációprofilok numerikus számítására). Egy-egy ilyen rétegben az ellenállás annál nagyobb, minél kisebb ott a koncentráció (ennek az integrálásával kapjuk $n_i(x)$ -et), minél kisebb a keresztmetszet ($n_i(x)$ számításánál az integrál felső határa), illetve minél kisebb $D_i(x)$ (az ionok mozgékonyasága). Ha egy ilyen réteg a fenti három tényező valamelyike miatt nagy értéket ad, akkor a teljes pórus ellenállása is nagy lesz. Ez az elképzelés nem új [194, 195], a kis ionkoncentrációjú régiók pl. analóg módon tárgyalhatók a félvezetők kiüresedési zónáival („*depletion zones*”) [86–88].

A keresztmetszet miatt az ioncsatorna ellenállása sokkal nagyobb, mint a tömbfázis, ezért a következő lépésben a tömbfázis ellenállását elhanyagoljuk: a tömbfázis az ekvivalens kapcsolási modell értelmében „drótként” viselkedik. Sőt, az 1.3 ábrán látható csatornamodell $5 < |x| < 10$ Å tartományát (ezen túl ezt a térrészt előszobának – „*vestibules*” – nevezem) is elhanyagoljuk és csak a szelektív szűrőre integrálunk. Hogy ezzel mekkora hibát vétünk, azt később megmutatom. Itt csak annyit jegyzek meg, hogy mivel a szelektivitás kvalitatív értelmezése a célunk és a szelektív szűrő a legszelektívebb tartomány, ez a közelítés jól működik.

Látható, hogy az egyenletnek csak a diffúziós együtthatók a külső paraméterei. A tömbfázisban ismertek az ionok diffúziós együtthatói, a csatornában, ahol nyilván kevésbé mozgékonyak a csatorna falával való frikció és a struktúrális ionokkal való erős elektrosztatikus kölcsönhatás miatt, viszont nem. Ezért feltesszük, hogy a szelektív szűrőben az ionok diffúziós együtthatói konstans értékkel bíró illeszthető paraméterek. A dolgozatban az értékeket vagy kísérleti adatokhoz való illesztésből kapjuk meg, vagy változtatjuk őket, és elemezzük a hatásukat. Az INP egyenlet tehát a következő alakra egyszerűsödik:

$$R_i = \frac{1}{g_i} = \frac{kT}{D_i z_i^2 e^2} \int_{-H/2}^{H/2} \frac{dx}{n_i(x)}, \quad (6.13)$$

⁴Nem vagyunk benne biztosak, hogy ezt az egyenletet más nem vezette le előttünk. Bob Eisenberg, aki „rég motoros” a szakmában, esküszik rá, hogy már látta valahol, de nem találtuk a referenciát. Ioncsatornák vezetőképességének szimulációkból kapott egyensúlyi profilokból történő számítására mindenesetre, legalábbis legjobb tudomásunk szerint, mi javasoltuk először.

ahol H a szelektív szűrő hossza. Számításaink során legtöbbször normált vezetőképességi (ill. áram) adatokat mutatunk. Az Almers-McCleskey-kísérletben pl. az áramot osztjuk azzal az árammal, amit Ca^{2+} jelenléte nélkül mérünk:

$$g_i^* = \frac{g_i}{g_{\text{Na}^+}^0} = \frac{D_i}{D_{\text{Na}^+}} \left(\frac{z_i}{z_{\text{Na}^+}} \right)^2 \frac{\eta_i}{\eta_{\text{Na}^+}^0}, \quad (6.14)$$

ahol bevezettem az

$$\eta_i = \left(\int_{-H/2}^{H/2} \frac{dx}{n_i(x)} \right)^{-1} \quad (6.15)$$

mennyiséget, ami csak az adott ionnak a szimulációból kapott koncentrácioprofiljától függ. Ezzel kettő helyett csak egy illeszthető paraméterünk van, a két ion szűrő-beli diffúziós állandóinak aránya. Vegyük észre, hogy (bár a dolgozatban pont ezt nem ábrázolom), a dinamikai szelektivitás kifejezhető a

$$\frac{J_i}{J_k} = \frac{D_i}{D_k} \frac{\eta_i}{\eta_k} \quad (6.16)$$

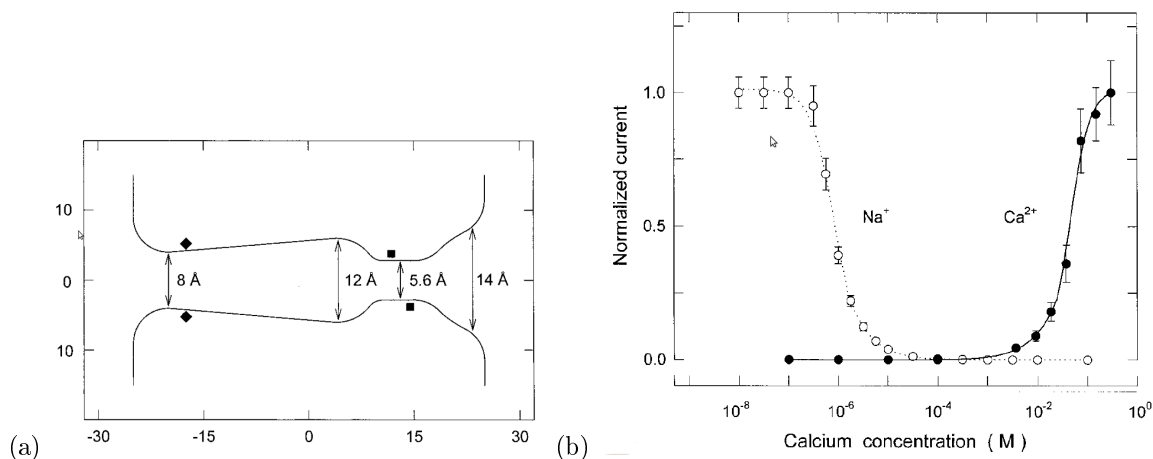
egyenlettel.

6.3. Ioncsatorna-modellek

Az első elméleti megközelítés, amivel az ioncsatornákon keresztül folyó áramot és annak az ionkoncentrációktól való függését értelmezni próbálták, a reakciókinetika klasszikus differenciálegyenletein nyugodott („*rate theory*”). A csatornában felrajzoltak egy feltételezett szabadenergia-profil völgyekkel (kötőhelyek) és dombokkal (energiagát). A völgyekhez ($\Delta G = kT \ln K_D \sim -14kT$) és dombokhoz ($8kT$) tartozó energiaértékeket úgy illesztették, hogy visszakapják a kísérleti eredményeket [12]. Az így legyőzendő $22kT$ energiagát magyarázattal szolgált a Ca-csatornán keresztül folyó nagyon kicsi, pA nagyságrendű áramra. A részletek magyarázatához számos spekulatív feltételezés volt szükséges: egyszerre két Ca^{2+} a csatornában („*kick-off*” mechanizmus), másodlagos kötőhelyek, stb. [127, 154]. A részletekről Sather és McCleskey összefoglaló munkájában [244] lehet olvasni, itt most csak néhány szubjektív megjegyzésre szorítkozom.

Először is, Nonner és Eisenberg [195] mindig is keményen bíralták ezt a megközelítést. Az Arrhenius-egyenlet illetve különböző módosításai (pl. Eyring), amikkel az aktiválási energiából sebességi állandót lehet gyártani, klasszikusan gázfázisú reakciókra lettek kitalálva. Az ioncsatornában az elvi alkalmazhatóságuk megkérdőjelezhető az esetleg velük elérhető jó eredmények dacára: „adatok nekem elegendő illeszthető paramétert és reprodukálok bármit” (ld. 4. fejezet). A másik megjegyzés a szabadenergia-profilra vonatkozik. A dolgozatban több ilyen profilt is mutatok, ezek azonban nem bemenetei, hanem kimenetei a számításoknak. Azonkívül ezek a profilok függenek az elektrolit összetételétől, ami ellentmond a kinetikai számításokban használt rögzített energiaértékeknek. Mindezen ellentmondások dacára ezek az elméletek a maguk idejében feltehetően elősegítették az ioncsatornában zajló folyamatok megértését.

A számítógépek fejlődésével lehetővé vált az, hogy az ioncsatornát egy mikroszkopikus modellel reprezentáljuk és a statisztikus mechanika eszköztárával tanulmányozzuk. Az egyik legnépszerűbb statisztikus mechanikai módszer a PB és az NP egyenletek összekapcsolásából keletkezett PNP egyenlet [63, 67, 68, 110, 196, 199, 314]. A legtöbbet használt szimulációs módszer a Brown-dinamika [11, 57–59, 66, 67, 191, 199], ami az ionok mozgását részben véletlen



6.5. ábra. (a) A Corry és *mtsai*. [64] által használt modell az L-típusú Ca-csatornára. A kontúr a csatorna falát mutatja, ami egy lágy potenciállal hat kölcsön az ionokkal. A diektromos állandó a fehérje belsejében 2. A szimbólumok a falon túl fix pozíciókban elhelyezett ponttöltéseket jelölnek, a szűrő körül ezek negatív, a csatorna bal bejáratánál ezek dipólusokat alkotó pozitív/negatív töltések. A modellt Brown-dinamikai szimulációkkal vizsgálták. (b) Az Almers-McCleskey-kísérlet reprodukálásának megkísérlése az (a) ábrán mutatott modell segítségével. A modellre direkt szimulációs eredményeket a 18 mM-nál nagyobb koncentrációknál hibavonalakkal ábrázolt pontok jelölik. Az ennél kisebb koncentrációkra kapott adatok egy közelebből nem meghatározott extrapoláció eredményei (forrás: [64]).

mozgásnak feltételezi a vízmolekulákkal való ütközések következtében. A szimulációs módszer jól dokumentált és megfelelően működik, amennyiben a feltételezések (pl. hogy a rendszer „over-damped”) helytállóak.

A Brown-dinamikai szimulációk többségét a Ca- és Na-csatornákra tulajdonképpen egyetlen kutatócsoport publikálta. Chung és *mtsai*. [11, 57–62, 64–69, 155, 191, 298] 1998 és 2006 között számos cikket és összefoglaló művet produkáltak, amikben gyakorlatilag ugyanazt a csatornamodellt használták kisebb-nagyobb módosításokkal. Az eredeti modellt a KcsA káliumcsatorna szerkezete alapján készült [11, 57], amit aztán a Ca-csatornára adaptáltak [64] elsősorban úgy, hogy a szelektív szűrő köré, a fehérjébe (tehát a fal mögé) ponttöltéseket helyeztek (ld. 6.5a ábra). Mivel később részletezem az erre a modellre kapott eredményeinket, itt csak a Corry és *mtsai*. által az AMFE-re kapott eredményeket mutatom meg, mert ez, mint csepp a tengerben, jellemzi az egész csoport hozzáállását. Erre a modellre Brown-dinamikai szimulációkkal csak nagy Ca^{2+} -koncentrációk ($> 18 \text{ mM}$) esetében lehetett statisztikailag értékelhető eredményeket kapni. Ezek a szimulációk a 6.5b ábrán azoknak a pontoknak felelnek meg, amiken hibavonalak („error bar”) vannak. Ebben a tartományban a csatorna, nem meglepő módon, Ca^{2+} -ionokat vezet, a Ca^{2+} -blokk koncentrációtartományára ezek a szimulációk azonban semmiféle közvetlen információval nem szolgálnak. Ez az apróság nem zavarta Corryt és munkatársait, mivel egy közelebből nem meghatározott extrapoláció segítségével simán extrapoláltak a mikromólos tartományra és, láss csodát, azt kapták, hogy a Ca^{2+} -ionok 10^{-6} M Ca^{2+} -koncentrációnál blokkolják felére a Na^{+} -ionok áramát⁵.

⁵Egy értekezésnek elsősorban a saját eredmények bemutatására kéne koncentrálnia, de a Chung-csoport olyan, a tudományos erkölcsre fittyet hányó módszereket használt, hogy kinyílik az ember zsebében a bicska. Hozzáállásuk fényesen bizonyítja, hogy a mennyiség minőségbe csap át elve a tudományban is működik: számos összefoglaló cikkben és könyvfejezetben sikerült a 6.5 ábra „eredményét” elhelyezni és mivel sokszor mondták,

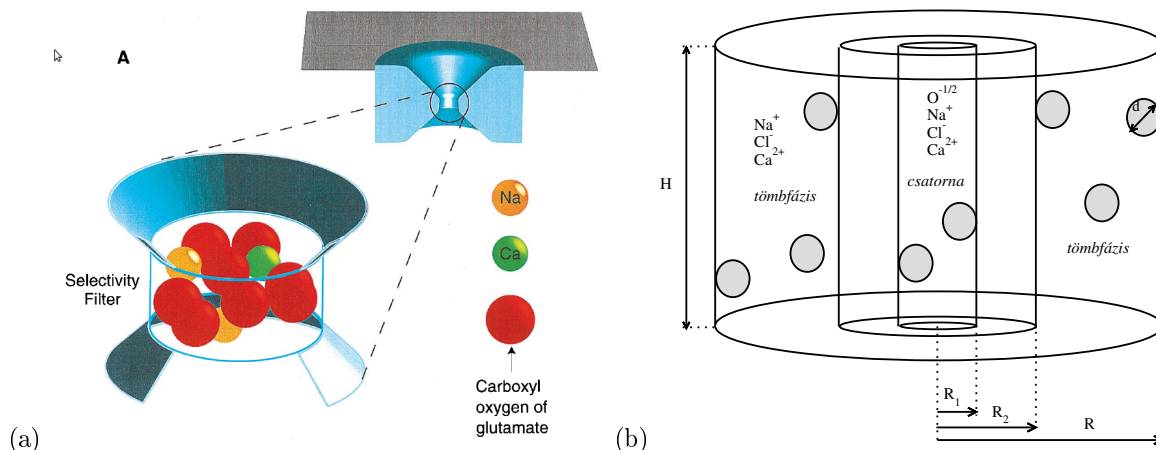
Később Na-csatornákra is alkottak egy modellt [298]. Ennek meg a Ca-csatornára tervezett modelljüknek közös tulajdonsága, hogy az ionok méretéből származó effektusokat nem veszi figyelembe (a szelektív szűrő „üres”). Saját maguk is azt állítják [65,69], hogy a szelektivitásnak csak elektrosztatikai okai vannak, ami a különböző töltésű ionok versengését illeti. Ez még igaz is lehetne (nem az), de pl. egyáltalán nem produkáltak eredményeket különböző méretű ionok versengésére. Márpedig a kísérletek szerint is fontos tulajdonsága a Ca- és Na-csatornáknak, hogy diszkriminálnak a különböző méretű, de azonos töltésű ionok között (erről később részletesen írok). Ellensúlyozandó a Chung-csoport véleményünk szerint káros tevékenységét, megvizsgáltuk az ő Ca-csatorna modelljüket a saját szimulációs eszköztárunkkal (GCMC) és 2008-ban publikáltuk [BNH⁺08] az eredményeket, amik nem igazolták az állításait (különös tekintettel a 6.5b ábra extrapolációjára). Nem tudom, ennek köszönhető-e, hogy az utóbbi években a csoport aktivitása ezen a területen alábbhagyott.

Az L-típusú Ca és DEKA Na-csatornák pontos háromdimenziós szerkezete nem ismert, mivel nem sikerült ezeket a fehérjéket kristályosítani. A K-csatorna szerkezetének felfedezése (1998) előtt a szerkezetre vonatkozóan csak találgatások születtek [83,115], azóta azonban a Ca és Na-csatornák szerkezetére való találgatások már a KcsA-szerkezettel való homológián alapulnak [22,23,170–172,225,294]. Mindezen modellekben közös pont, hogy a glutaminsav-oldalláncok végén fityegő COO[−] csoportokat mozgékonyak feltételezik, amik képesek a különböző nagyságú ionokhoz akkomodálódni (már ez önmagában minősíti a Chung-modellt, ahol a COO[−] csoportok negatív töltései el vannak bújtatva fixált pozíciókban a fehérje „testében”). Lipkind és Fozzard [170–172] nem szimuláltak, egy-egy pillanatfelvétel alapján próbáltak meg következtetéseket levonni a csatorna működéséről. Barreiro és *mtsai*. [22,23] egy kis lépéssel tovább mentek: 200 ps-os MD szimulációkat futtattak, és abból próbáltak meg messzemenő következtetéseket levonni.

A strukturális predikciók alapján történő számolások mindenesetre azt a nézetet erősítik, hogy a szelektív szűrő tartalma flexibilis. Találtak továbbá kötőhelyeket, amik be bírtak fogadni akár három Ca²⁺-iont is egyszerre; arról persze nem szólt a fáma, hogy milyen valószínűséggel kötődik be három Ca²⁺-ion egyszerre egy 1 mM-os oldatból. A számítások mindenesetre a „kick-off” mechanizmust valószínűsítik: egy szorosan kötött Ca²⁺-ion egy bejövő Ca²⁺ hatására tud kiszabadulni a csapdából. A mi eredményeink ezt a mechanizmust részben megerősítik, de egy különböző (valószínűségi) szemléletmód alapján. Fel kell hívnom a figyelmet arra, hogy a fenti számítások csupán találgatások. Természetesen, a mi modellünk is csak találgatás, de a kísérletekkel kvalitatíve egyező eredményeket produkál megfelelő mintavételezést nyújtó szimulációs módszert használva.

Végezetül szót kell ejtenem azokról a részben klasszikus erőtereken, részben ab-initio számításokon alapú vizsgálatokról, amik az ioncsatorna (főleg az ismert szerkezetű KcsA csatorna) szelektív szűrőjébe, mint kötőhelyére kötődő ion szabadentalpia-változását (ΔG) határozták meg [199–201,239,240,295,296]. A közös szépséghibája ezeknek a számításoknak az, hogy az ionok tiszta vízből érkeznek a kötőhelyre, a koncentrációfüggésről (amik a kísérletek lényegi elemét képezik) ezek a számítások nem adnak számot. A mi energetikai számításaink [BGH⁺11] viszont arra mutatnak rá, hogy $\Delta\Delta\mu^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ egyrészt nem szám, hanem függvény, másrészt függ az állapotjelzőktől.

egy idő után sokan elhitték, hogy ennek az egésznek van bármi értelme.

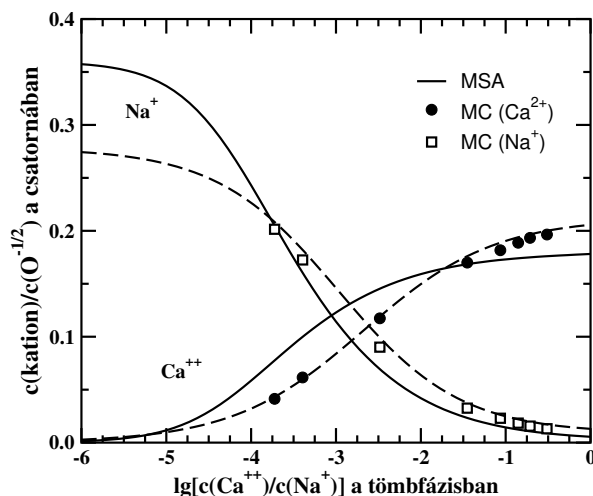


6.6. ábra. (a) Nonner és mtsai. [193] rajza a CSC mechanizmus illusztrációjára. (b) Kezdetleges ioncsatorna-modellünk [BBHS00, BHB01], ahol a középső henger ($< R_1$) modellezi a csatornát, ami a külső ($> R_2$) tartományban lévő tömbfázissal egyensúlyban van.

6.4. A CSC-modell

A szakasz címében lévő CSC azt jelenti, hogy „*Charge-Space Competition Mechanism*”. Mint annyi mindenre, erre az egymás után hányt szavakból összetákolt angol kifejezésre sem merek magyar fordítást eszközölni, úgyhogy maradok a CSC rövidítésnél. Az alapötlet Nonnertől és Eisenbergtől [193] származik, akik a PNP kudarcát látva a Ca-csatorna erős (mikromólos Ca^{2+} -blokk) szelektivitásának megmagyarázásában új utakat kerestek. Az már az előző szakaszokban világossá vált, hogy a Ca-csatorna szelektív szűrőjébe „belógnak” a glutaminsavak oldalláncai, és a végükön fityegő karboxilcsoportok. Ha a ponttöltés-moddellen alapuló PNP-elmélet képtelen a szelektivitás reprodukálására, adódott a lehetőség, hogy pontosan azok a korrelációk felelősek a jelenségért, amelyek a PNP-elméletből hiányoznak, azaz a HS és az SC korrelációk. Ezek közül is az ionok véges méretéből adódó HS tag látszott meghatározónak, és az a valószínűsíthető tény, hogy a szelektív szűrőben zsúfoltság uralkodik a belógó COO^- csoportok miatt (itt a vízmolekulákat nem számítjuk, mert mobilisak: az oldalláncok, habár flexibilisek, rögzítettek, és így akadályt képeznek a diffundáló ionok számára). Ezek szerint tehát a versengő ionok a szűrőben szűkösen rendelkezésre álló helyért versenyeznek. Ez vezetett a javasolt mechanizmushoz, ami csak a mi szimulációs tanulmányunk [BBHS00] után nyerte el a nevét David Busath javaslatára. Az alapötlet szerint az erős Ca^{2+} vs. Na^+ szelektivitás (itt végig egyensúlyi szelektivitásról beszélek) oka az, hogy a Ca^{2+} -ionok hatékonyabban semlegesítik a COO^- csoportok negatív töltését, mint a Na^+ -ionok, mivel ugyanannyi kizárt térfogatot elfoglalva (hasonló a sugaruk) kétszer annyi töltést szolgáltatnak, mint a Na^+ -ionok.

A mechanizmust szemléltetendő Wolfgang Nonner a 6.6a ábrán látható illusztrációt gyártotta: a piros gömbök a szűrőben lévő COO^- csoportok oxigénatomjait reprezentálják. A szándék tehát az volt, hogy csak a szelektivitási mechanizmusban szerepet játszó legfontosabb fizikai erőket vegyük figyelembe, és hanyagoljuk el a jelentéktelen részleteket. Hogy azok az atomi részletek, amikkel Lipkind és Fozzard [170–172] illetve Barreiro és mtsai. [22, 23] elbíbelődtek, tényleg jelentéktelenek-e, vagy éppen azokban rejlik a lényeg, az egyik legfontosabb kérdés véleményem szerint. Az előbbi felfogás inkább a fizikusokra jellemző, míg az



6.7. ábra. A Nonner és *mtsai*. [193] által a tömbfázisú MSA használatával és az általunk a 6.6b ábrán látható modellre MC szimulációkkal kapott eredmények összehasonlítása. A két számolásban az $O^{1/2-}$ ionok sűrűsége ugyanaz volt (forrás: [BBHS00]).

utóbbi felfogás inkább a strukturális biológusokra jellemző. Hogy kinek van igaza, azt végső soron a számításokból kapott eredményeknek a valósággal való összevetése dönti el. Ebből a szempontból a mi modellünk nem áll rosszul, ahogy azt látni fogjuk.

Persze rengeteg eset van, amikor a részletek igenis számítanak. A K-csatorna minden jel szerint ebbe a kategóriába tartozik. A tény, hogy a csatorna a nagyobb K^+ -iont részesíti előnyben a kicsi Na^+ helyett, arra utal, hogy sokkal kisebb energiaértékek kifinomult balanszáról van szó: a szűrőben a karbonilcsoportok oxigénjeivel való kölcsönhatás pont akkora, hogy éppen a K^+ -ionnak a dehidratációból való energiavesztését egyensúlyozza ki megfelelően [84, 199–201, 239, 240, 295, 296].

A munkahipotézis tehát az, hogy a Ca- és Na-csatornáknak a szelektivitás fő hajtóereje a HS és ES tagok összjátéka. Ennek ellenőrzésére a lehető legegyszerűbb, redukált modelleket érdemes felállítani. Ez részben azért ésszerű, mert ezeket tudjuk a statisztikus mechanika eszközeivel hatékonyan tanulmányozni, részben azért, mert részletek nem állnak rendelkezésünkre. A Ca-csatornákra vonatkozóan a pórus sugarára vonatkozó hozzávetőleges becslésen kívül (a tetrametilammóniumot pl. még átengedi) csak az a betonbiztos strukturális információ áll rendelkezésre, hogy a szelektív szűrőben 4 COO^- csoport foglal helyet. A HS és ES tagok szempontjából a lényeg: van ott 8 oxigénatomnak (ha a C és H atomoktól most eltekintünk) megfelelő térfogatot kizáró részecske illetve $-4e$ töltés. Nonner és *mtsai*. azt javasolták, hogy modellezzük a 4 COO^- csoportot 8 db $-1/2e$ töltésű oxigénionnal ($O^{1/2-}$). Ezeket pakoljuk be egy kis térfogatba, ami a szelektív szűrőt reprezentálja, és hagyjuk őket a szűrőben szabadon mozogni, de ne engedjük meg nekik, hogy a szűrőt elhagyják. Az $O^{1/2-}$, Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- stb. ionokat a ponttöltésen túli lehető legegyszerűbb modellel, töltött merevgömbökkel (CHS) modellezzük. A kérdés tehát az, hogy ha megkonstruálunk egy ilyen szelektív szűrőt, ami egyensúlyban van egy adott összetételű tömbfázissal, akkor a két versengő kation közül melyikből lesz több a szűrőben.

Az ötlet felmerülése idején Nonner és *mtsai*. a legegyszerűbb, a PM-et kezelni tudó elméletet, az MSA-t választották [193]. Első közelítésben a szelektív szűrőt is egy tömbfázisú

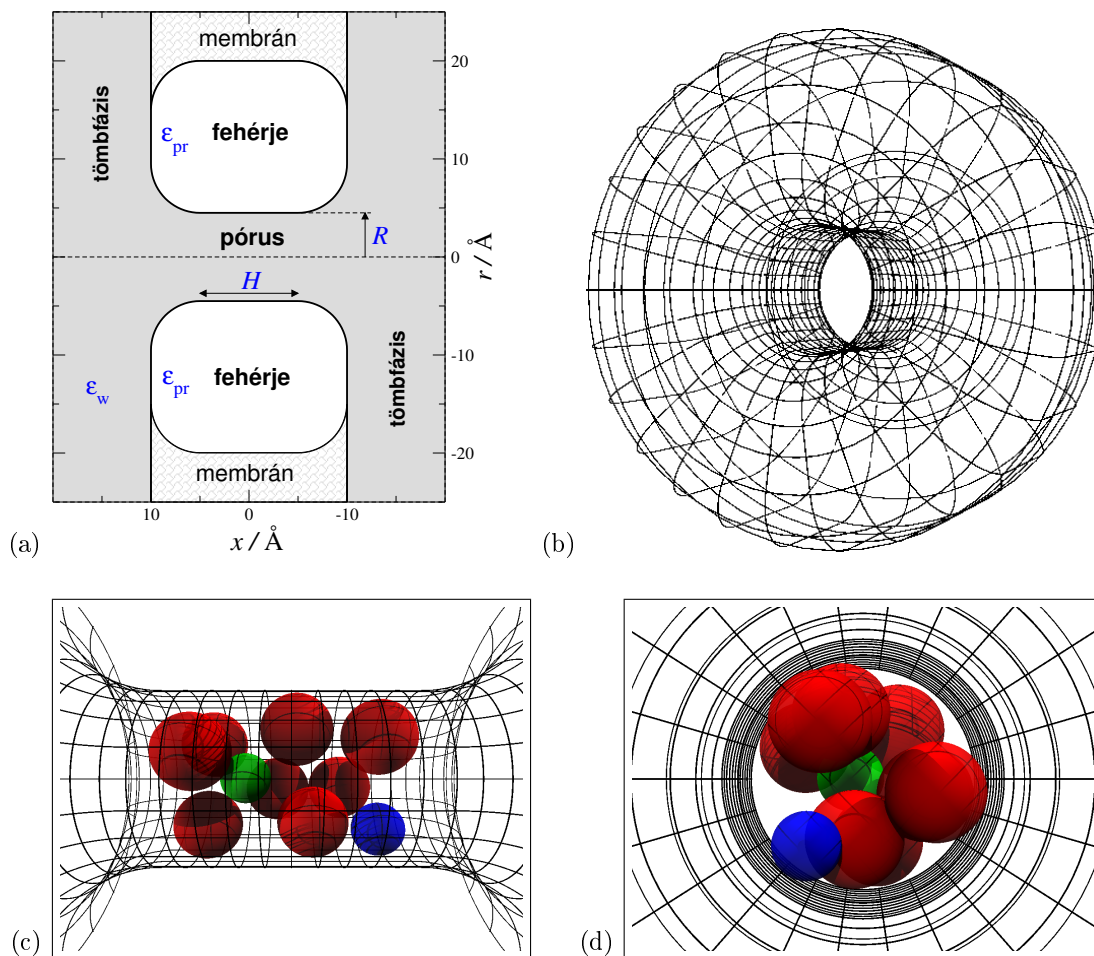
elektrolittal modellezték. Én úgy jöttem a képbe, hogy amikor Bob Eisenberg előadást tartott a Brigham Young Universityn erről a modellről, Doug Henderson, aki a közönség soraiban foglalt helyet, felugrott és felkiáltott: „You can’t do that!”. Bob válasza az volt, hogy nyilvánvaló, de akkor mutassa meg nekik, hogy kell. Nyilván egy inhomogén elektrolitrendszer tartalmazó modellt kellett felállítani, ami tartalmaz legalább egy csatornát meg egy tömbfázist. Össze is ütöttek egy modellt a vörös sziklák tövében, kirándulás közben, aminek a beprogramozása viszonylag gyorsan ment (a membrán-rendszerre [BHRS99, BHPS00] akkor már rendelkezésre álló programomat kellett némiképp átalakítani). A modellt, ami a 6.6b ábrán látható, két publikációban használtuk [BBHS00, BHB01]. Itt most csak egy ábrát citálok (ld. 6.7), ami azt mutatja, hogy az inhomogén rendszerre kapott MC és a tömbfázisra kapott MSA-eredmények egész jó egyezést mutatnak, ha ugyanazt az $O^{1/2}$ -sűrűséget használjuk a két esetben. A tömbfázisú MSA használata ezek szerint mégsem volt teljesen ésszerűtlen. Megjegyzem, hogy Peng és Yua [211] egy sűrűségfukcionál-elméleti tanulmányban vizsgálat alá vették ezt a modellünket, és a szelektivitási görbét jó pontossággal reprodukálták.

Ennek a túlegyszerűsített modellnek egy realiztikusabb változata 2002-ben készült el. Ez már az 1.3 ábrán mutatott modellhez nagyon hasonló: a pórus egy membránban helyezkedik el, és két tömbfázist köt össze, csak az előszobák hiányoznak, mechanizmus talaján áll és a dielektromos állandó mindenhol ugyanaz. A modellt mind Ca-csatornákra [BHB02], mind Na-csatornákra [BBE⁺02] alkalmaztuk. Ezeket az eredményeket nem részletezem, mert gyakorlatilag speciális esetét ($\epsilon_{pr} = \epsilon_w$) képezik a későbbi, dielektromos határfelületet tartalmazó modellünknek.

Az ioncsatornákra vonatkozó kutatásaim akkor kaptak lendületet, amikor 2006-ban munkát kaptam Bob Eisenberg tanszékén Chicagóban a Rush Universityn. Ekkor vázoltuk fel a 6.8 ábrán látható modellt. Ez abban különbözik az 1.3 ábrától, hogy itt $\epsilon_{ch} = \epsilon_w$ (fejezet nagy részében erről az esetről lesz szó). Az (a) ábra mutatja azt a kétdimenziós geometriát, amit a pórus hossz tengelye körül megforgatva a (b) ábrán látható farsangi fánkot kapjuk (a modellre a „*doughnut*” elnevezést használjuk egymás között).

Az $O^{1/2}$ - ionokat 2.8 Å átmérőjű merevgömbökkel modelleztük, amik a H hosszúságú szelektív szűrőbe vannak zárva, a középpontjukra tehát az $|x| < H/2 - 1.4$ Å feltétel érvényes. A többi iont a 4.1 táblázatban felsorolt Pauling-sugarakkal rendelkező merevgömbökkel modelleztük. A víz dielektromos állandójára az egyszerűség kedvéért az $\epsilon_w = 80$ értéket választottuk: az elején még nem gondoltuk, hogy bármilyen kísérleti adatot is kvantitatíve reprodukálni fogunk, csak modellszámításokra készültünk. A teljes szimulációs cella egy henger, a rendszer tehát véges: hosszú távú korrekciókkal nem számoltunk. A rendszerméretfüggést természetesen mindig ellenőriztük, és nem találtuk számottevőnek. A csatorna sugarát (R) és a fehérje dielektromos állandóját (ϵ_{pr}) változtattuk, de végül az $R = 3.5$ Å és $\epsilon_{pr} = 10$ értékeknél kötöttünk ki: ezeknél végeztük a legtöbb szimulációt (ld. 6.5 és 6.8 szakaszokat). A szimulációk hosszára és a mintavételezés egyéb részleteire vonatkozóan az olvasót a megfelelő publikációkhoz irányítom, a dolgozatban csak az eredményekre koncentrálok.

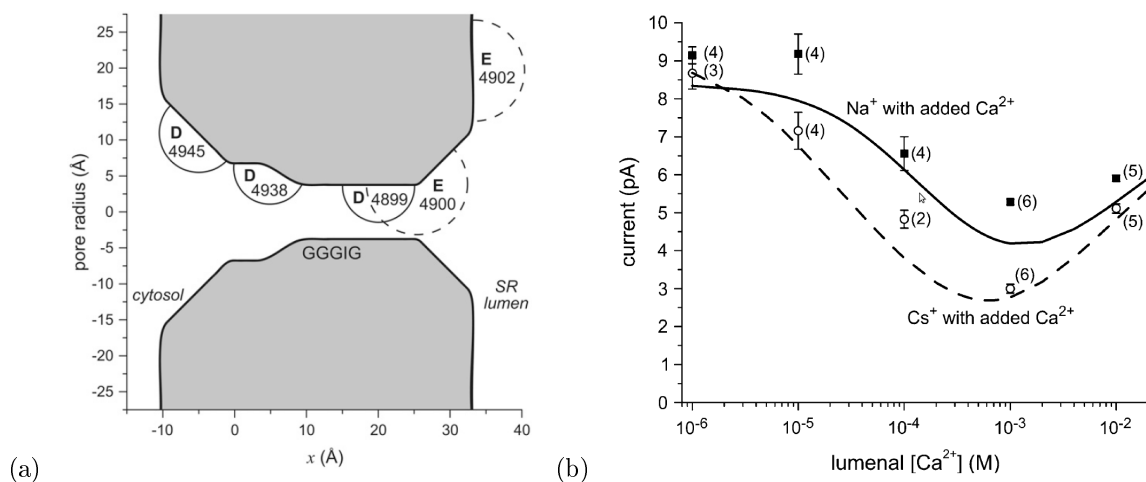
Az ioncsatorna-modellünk fenn vázolt fejlődése jól mutatja a modellezési filozófiánkat: a lehető legegyszerűbb modelltől indulunk ki, amely a lehető legkevesebb paramétert tartalmazza, de ugyanakkor lehetőség szerint magában foglalja a legfontosabb fizikai kölcsönhatásokat/erőket, amik a vizsgálni kívánt jelenség (legalább kvalitatív) reprodukálásához szükségesek. Ha az egyszerű modell nem bizonyul elég jónak, akkor lépésről lépésre adjuk hozzá a részleteket és növeljük a leírás komplexitását. Ugyanezt a filozófiát követtük a tömbfázisú elektrolitok (4. fejezet) és a kettősrétegek (5. fejezet) esetében. Így a modell bonyolítását kontrollált módon tudjuk megoldani, míg ha rögtön egy sokparaméteres összetett modellel kezdünk, akkor adott



6.8. ábra. (a) Az ioncsatorna általunk legtöbb esetben használt modellje, az 1.3 ábrán látható modell speciális esete ($\epsilon_{ch} = \epsilon_w$). A központi H hosszúságú, R sugarú rész reprezentálja a szelektív szűrőt. Ezt a forgástengely körül megforgatva kapjuk a (b) ábrán látható farsangi fánkot („doughnut model”), amiben az $O^{1/2-}$ ionokat elhelyezve a (c) és (d) ábrákon látható pillanatfelvételeket kapunk.

esetben nehéz lehet eldönteni, hogy a modell kudarcáért éppen melyik paraméter a felelős.

Feltétlenül említésre érdemes Dirk Gillespie modellje a RyR Ca-csatornára [103, 105, 108]. Ez a modell szintén a CSC mechanizmus talaján áll, és egy viszonylag egyszerű geometriával rendelkezik. A modell némileg bonyolultabb, mint a mi „doughnut” modellünk: a szelektív szűrő aminosav-oldalláncai mellett az előszobákban lévő aminosavakat is figyelembe veszi (ld. 6.9a ábra). Ezt az tette lehetővé, hogy erre az ioncsatornára nagyságrendekkel több kísérleti eredmény áll rendelkezésre, mint az L-típusú Ca-csatornára. A modellre a DFT-hez csatolt NP egyenletet [106, 107] alkalmazta. A modell segítségével több száz feszültség-áram görbét reprodukált nagy pontossággal. Kutatásainak legnagyobb fegyverténye az volt, hogy megjósolta az AMFE jelenlétét a RyR Ca-csatornában. A kísérleteket végző munkatársa, Gerhard Meissner, nem akarta elhinni a dolgot, mert addig az volt a közkeletű vélekedés, hogy az AMFE együtt jár a „single filing” jelenségével, azaz amikor az ionok egy szűk pórusban csak egymás után, libasorban tudnak haladni. Mi az L-típusú Ca-csatornára is megmutattuk [GB08], hogy ez



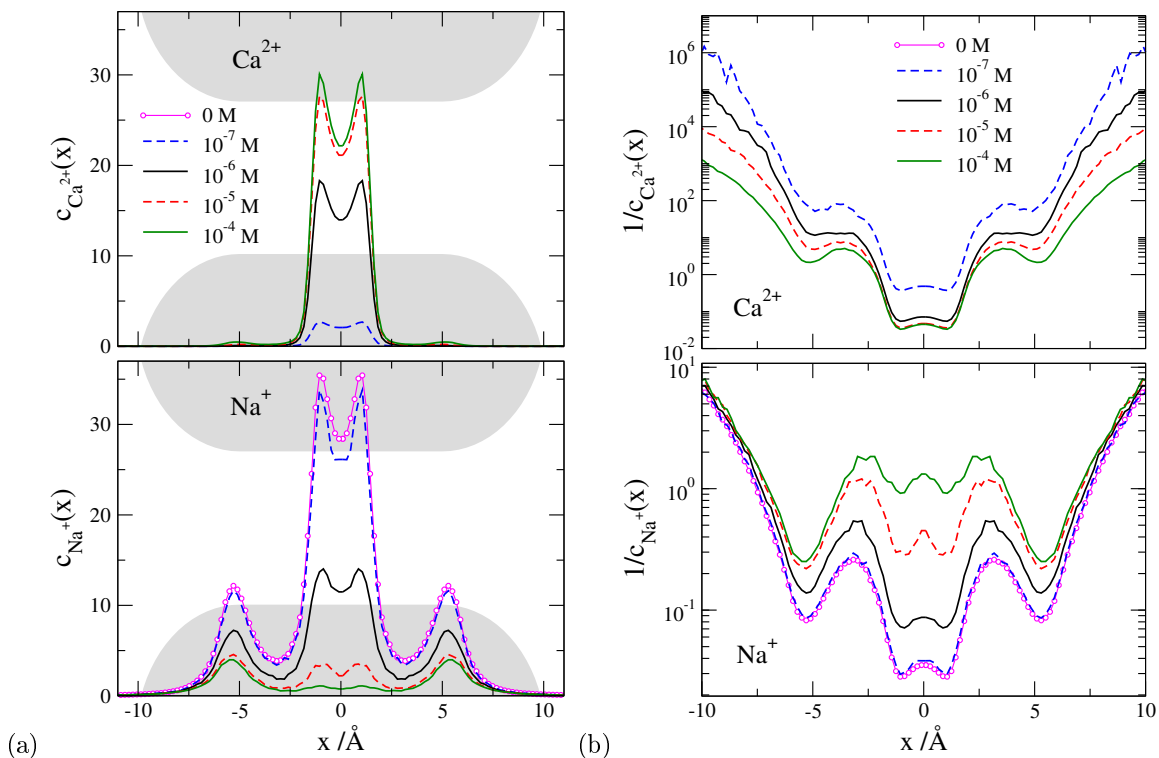
6.9. ábra. (a) Dirk Gillespienek a CSC mechanizmusra épülő modellje a RyR Ca-csatornára [103, 105, 108]. A körökkel jelzett térrészek $O^{1/2-}$ ionban gazdag térrészeket jelölnek. (b) A modell alapján NP+DFT-módszerrel [106, 107] számolt AMFE-eredmények. A kísérletben Ca^{2+} -ot adagoltak 10 mM NaCl-hoz illetve CsCl-hoz. Az elméleti görbék predikciók, a kísérletek előtt keletkeztek.

nem így van (ld. 6.5 szakasz), sőt egy szintetikus nanopórus esetében is megtaláltuk a jelenséget [GBH⁺08], márpedig az a pórus nem szűk: a legszűkebb részén is kb. 50 Å átmérőjű (ld. 5.5.1 szakasz). Meissner úgy gondolta, hogy mivel a RyR Ca-csatorna sem szűk, nem létezhet benne AMFE. Végül több kísérletet is végrehajtottak egy-egy pontra (a 6.9b ábrán a pontok melletti számok a kísérletek számát jelzik), hogy biztosak legyenek a dologban. Mindezt azért citálom ilyen részletességgel, mert Dirk eredményei talán még a mi L-típusú Ca-csatornára kapott eredményeinknél is jobban alátámasztják a CSC mechanizmus létjogosultságát.

Végül röviden ismertetek egy kísérleti eredményt, ami a CSC mechanizmust támasztja alá. Miedema és mtsai. [188, 189, 299] az OmpF porin nevű ioncsatornát vizsgálták, ami egy nem szelektív, nagy átmérőjű pórus. Génmutációs eszközökkel a pórus falát úgy módosították (Nonner, Eisenberg és Gillespie javaslatára), hogy negatív lett a pórus össztöltése, aminek következményeképpen a csatorna a Ca-csatornákra jellemző tulajdonságokat mutatott. Vrouenraets és mtsai. [299] ráadásul kémiai eszközökkel megváltoztatták a pórus térfogatát, ami a csatorna Ca^{2+} -szelektivitásának javulásához vezetett.

6.5. Az Almers-McCleskey-kísérlet reprodukálása

Sok morfondírozás után úgy döntöttem, hogy az eredményeket nem keletkezésük sorrendjében mutatom be. Abban az esetben a fehérje dielektromos állandójának (ϵ_{pr}) [BVE⁺06] illetve a szelektív szűrő sugarának (R) [BVE⁺07] hatásával kellett volna kezdenem. Ezek modellszámítások voltak, ahol még tapogatóztunk, hogy mik is lehetnek a csatorna alkalmas paraméterei. A következő szakaszokban megmutatandó okok miatt végül az $\epsilon_{pr} = 10$, $R = 3.5$ Å és $H = 10$ Å értékek mellett döntöttünk. A [BVE⁺06, BVE⁺07] modellszámításokban $[NaCl] = 100$ M koncentrációt használtunk, mivel ekkor még nem törekedtünk az Almers-McCleskey-kísérlet reprodukálására: a 100 mM érték olyan szép kerek szám és közel van a fiziológiai értékhez (ld. 6.1 táblázat). Ennél a Na^{+} -koncentrációnál nem sikerült reprodukálni a mikromólos Ca^{2+} -



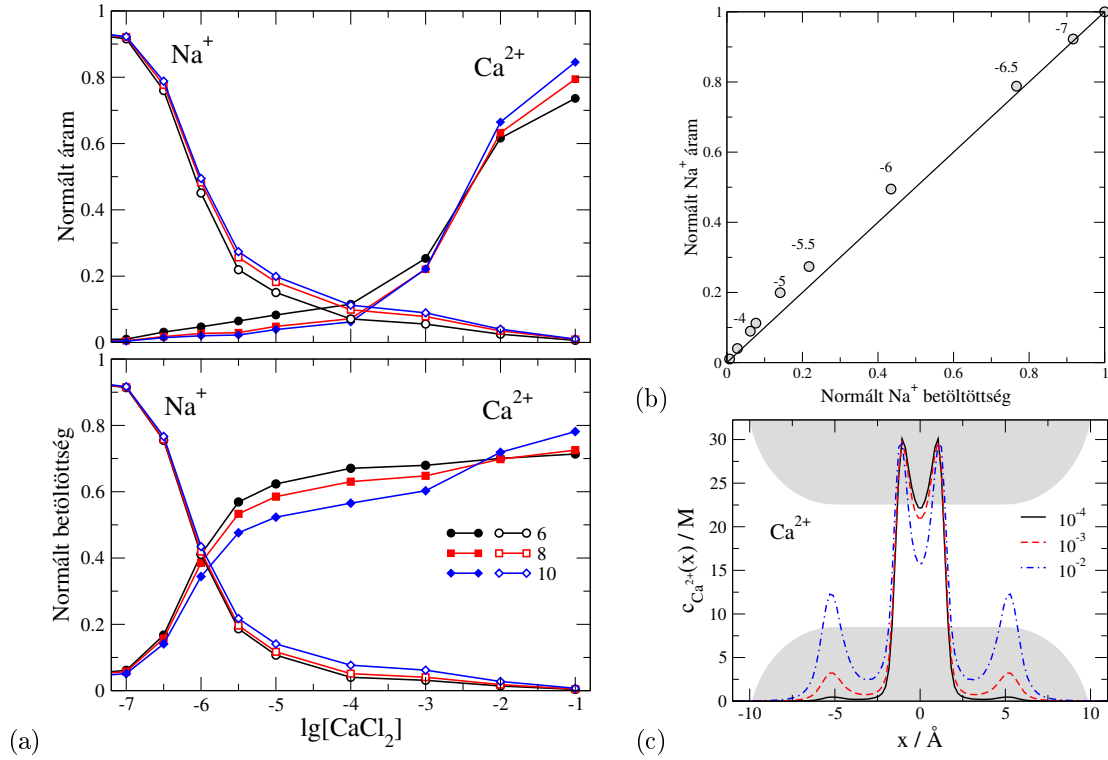
6.10. ábra. Az Almers-McCleskey-kísérletre vonatkozó szimulációkból kapott (a) koncentrácioprofilok illetve (b) ugyanezek reciprokai logaritmikus skálán különböző $[CaCl_2]$ értékekre. Az egyéb paraméterek: $\epsilon_{pr} = 10$, $R = 3.5$ Å, $H = 10$ Å illetve $[NaCl] = 30$ mM (forrás: [GB08,BVH⁺09a]).

blokkot (bár közel jártunk hozzá). Később egy sugallat hatására kipróbáltuk a $[NaCl] = 30$ mM értéket és legnagyobb megrökönyödésünkre kijött a mikromólos szelektivitás. Mivel a legtöbb analízisünk az Almers-McCleskey-kísérleten alapszik, először megmutatom és részletesen elemzem az erre vonatkozó eredményeinket főként a [GB08,BGH⁺11] publikációk alapján. A csatorna-paraméterek hatásának vizsgálatára ezután térek rá.

A kísérlet lényege tehát az, hogy 30 mM-os NaCl-hoz $CaCl_2$ -ot adagolunk és vizsgáljuk a koncentrácioprofilokat, a csatorna betöltöttségét (az ionok átlagos számát a szűrőben), a csatorna vezetőképességét (a 6.13-6.15 INP egyenletek segítségével), illetve az energetikát (a 6.2 egyenlet segítségével). Nézzük először a koncentrácioprofilokat, amik a 6.10a ábrán láthatók. Látható, hogy a $[CaCl_2]$ növelésével a Ca^{2+} -ionok sűrűsége nő, míg a Na^+ -ionoké csökken a szűrőben. Az is látszik, hogy $[CaCl_2] = 10^{-6}$ M értéknél a Na^+ -koncentráció (fekete vonal) a szűrőben feleannyi, mint a Ca^{2+} -ionok hiányában (szimbólumok). Tovább növelve a Ca^{2+} tömbfázisbeli mennyiségét, a Ca^{2+} fokozatosan lecseréli a Na^+ -ot a szűrőben.

A másik fontos észrevétel, hogy míg a Ca^{2+} -ionok inkább csak a szelektív szűrőben helyezkednek el, addig a Na^+ -ionok a szűrő bejáratainál, az előszobákban is. Ez a térrész kevésbé szelektív, az ábrázolt Ca^{2+} -koncentrációnál ott mindig több Na^+ van, mint Ca^{2+} . Azért van ott szükség rájuk, hogy semlegesítsék a szűrőben lévő negatív $O^{1/2-}$ ionokat. Ezt a feladatot, csak a szűrőn kívülről tudják ellátni, mivel a szűrőben nincs elég hely.

A betöltöttség, mint a $\lg[CaCl_2]$ függvénye a 6.11a ábra alsó paneljén látható. Az össze-

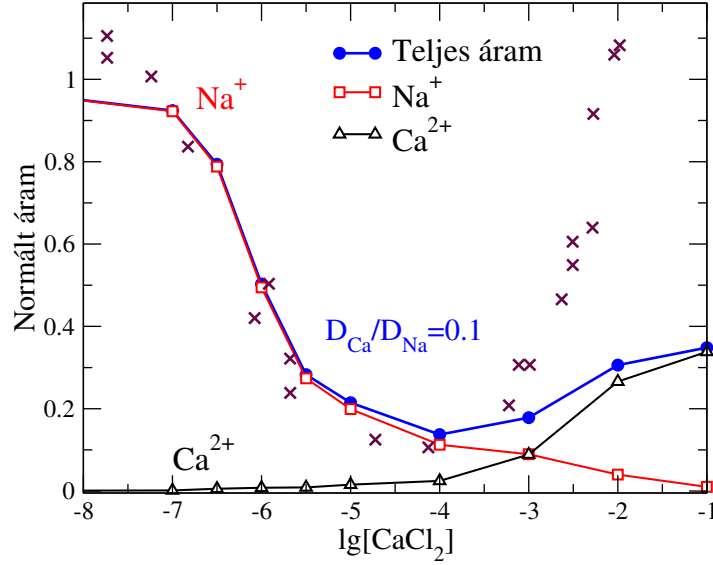


6.11. ábra. (a) Normált betöltöttségek és áramok a $\lg[\text{CaCl}_2]$ függvényében különböző integrálási tartományokra (10 az egész csatornát ($|x| < 10 \text{ \AA}$) jelenti, 6 ($|x| < 6 \text{ \AA}$) csak a szűrőt). A betöltöttséget a koncentrácioprofil adott tartományra vett integráljával számítottuk és a Ca^{2+} -mentes esetben kapott értékkel normáltunk. A felső panelen a 6.15 egyenletben definiált η_{Na^+} és $\eta_{\text{Ca}^{2+}}$ mennyiségeket számítottuk és az η_{Na^+} Ca^{2+} -mentes esetben számított értékével normáltunk. (b) A Na^+ normált betöltöttségének és áramának korrelációja. A számok a pontok mellett a $\lg[\text{CaCl}_2]$ értékeket jelölik. (c) A Ca^{2+} koncentrácioprofiljai nagy tömbfázisbeli Ca^{2+} -koncentrációknál.

hasonlíthatóság kedvéért az átlagos ionszámokat a Ca^{2+} -mentes esetben kapott értékkel normáltuk. Látható, hogy mindegy, hogy az egész csatornára, vagy csak a szűrőre integrálunk, a görbék hasonlóak: $[\text{CaCl}_2]$ változtatásával a Na^+ -koncentráció egyenletesen változik a teljes csatornában. Ezen az ábrán jól látszik, hogy $[\text{CaCl}_2] = 10^{-6} \text{ M}$ értéknél a szűrőben feleannyi Na^+ van, mint Ca^{2+} -mentes esetben, és ugyanannyi Ca^{2+} (annyi fér be).

Ez eddig az egyensúlyi szelektivitást jellemzi csak. A dinamikai szelektivitást az INP egyenlettel vizsgáljuk (ld. 6.13-6.15 egyenletek). A 6.11a ábra felső panelje a 6.14 egyenlettel definiált, az adott ionra vonatkozó normált vezetőképességet mutatja. Az integrálást itt is a csatorna különböző hosszúságú tartományaira végeztük. Látszik, hogy ennek ebben az esetben sincs sok hatása, a dolgozat további részében tehát a szelektív szűrőre fogunk integrálni.

Ami legelőször feltűnik, hogy a Na^+ -ra vonatkozó vezetőképesség ugyanolyan ütemben csökken, mint a betöltöttség, és 10^{-6} M Ca^{2+} -koncentrációnál esik le felére. Ez arra utal, hogy a Na^+ eloszlása a csatornában elég egyenletes, nincsenek kiüresedési zónái, a vezetés tehát első rendben a Na^+ mennyiségétől függ (mindegy, hogy a Na^+ -koncentrációt vagy a reciprokát integráljuk). A tényt, hogy ez a két mennyiség szépen korrelál, a 6.11b ábra szemléletesen mutatja.



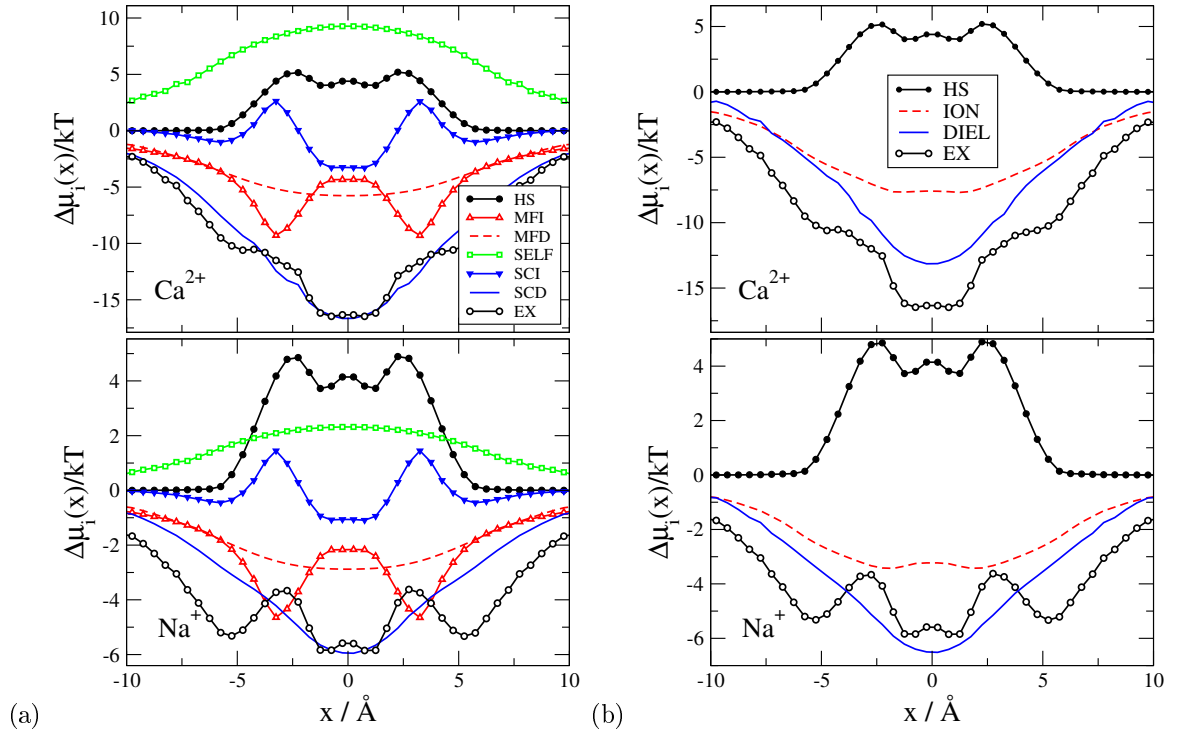
6.12. ábra. A Na^+ és Ca^{2+} -ionokra vonatkozó normált áram (vezetőképesség) illetve ezek összege $D_{\text{Ca}^{2+}}/D_{\text{Na}^+} = 0.1$ csatorna-beli diffúziós együttható arány mellett Almers és McCleskey-kísérleti eredményeihez [12,13] hasonlítva (a $D_{\text{Ca}^{2+}}/D_{\text{Na}^+}$ aránynak az eredményekre gyakorolt hatását a 6.18 ábrán fogom elemezni). Forrás: [GB08]

Ugyanez nem mondható el a Ca^{2+} -ionokról. Míg a betöltöttség meredeken emelkedik a mikromólos Ca^{2+} -koncentrációk környékén, az általuk hordozott áram csak egészen nagy koncentrációknál ér el számottevő értéket. Ennek az az oka, hogy az előszobákban kis tömbfázisbeli Ca^{2+} -koncentrációnál kicsi a Ca^{2+} -koncentráció (ld. a 6.10a ábrán a $2.5 < |x| < 10$ Å tartományokat). Ha a koncentráció kicsi, a reciproka nagy (ld. a 6.10b ábrát), és így a 6.13 egyenlet-beli integrál, azaz az ellenállás is nagy lesz.

A Ca^{2+} -koncentráció az előszobákban csak akkor éri el a vezetéshez szükséges értékeket, amikor a tömbfázis-beli Ca^{2+} -koncentrációt 10^{-3} M fölé emeljük (ld. 6.11c ábra). Ekkor a Ca-csatorna újra elkezd vezetni, de ekkor már Ca^{2+} -ot. Az AMFE magyarázatához ennyi is elég lenne, de nézzük meg, hogy kvantitatíve tudjuk-e reprodukálni az Almers és McCleskey által mért adatokat [12,13]. Ehhez a 6.14 egyenletből számolt, Na^+ -ra és a Ca^{2+} -ra vonatkozó normált áramokat megfelelően súlyozva összegezni kell:

$$g_{\text{tot}}^* = \frac{\eta_{\text{Na}^+}}{\eta_{\text{Na}^+}^0} + \left(\frac{D_{\text{Ca}^{2+}}}{D_{\text{Na}^+}} \right) \left(\frac{z_{\text{Ca}^{2+}}}{z_{\text{Na}^+}} \right)^2 \frac{\eta_{\text{Ca}^{2+}}}{\eta_{\text{Na}^+}^0}, \quad (6.17)$$

ahol g_{tot}^* a számlálókban lévő η_{Na^+} és $\eta_{\text{Ca}^{2+}}$ integrálokon keresztül függ $[\text{CaCl}_2]$ -től, ezeket az integrálokat ugyanis a megfelelő Ca^{2+} -koncentráción szimulált profilokból kaptuk (a 0 felső indexszel jelzett értékeket Ca^{2+} hiányában kaptuk). Az egyetlen illeszthető paraméter a csatorna-beli diffúziós együtthatók aránya. Ez az érték minden bizonnyal jóval kisebb Ca^{2+} -ra, mint Na^+ -ra, mivel a Ca^{2+} -ot jobban vonzzák a szűrő negatív töltései, ezért jobban ragaszkodik a szűrőhöz. Valójában mindenféle dinamikai információ a diffúziós állandókban van elrejtve. Kutatásaink célja mostanában és a következő években az, hogy ezeket a dinamikai információkat közvetlen dinamikai szimulációkkal kapjuk meg. A DMC módszerrel már kaptunk eredményeket [RBK10, CBGK12], amik az itt felsorolt eredményekkel összhangban vannak. A Ca-csatornára futtatott DMC szimulációk [RBK10] azt jelezték, hogy a Ca^{2+}

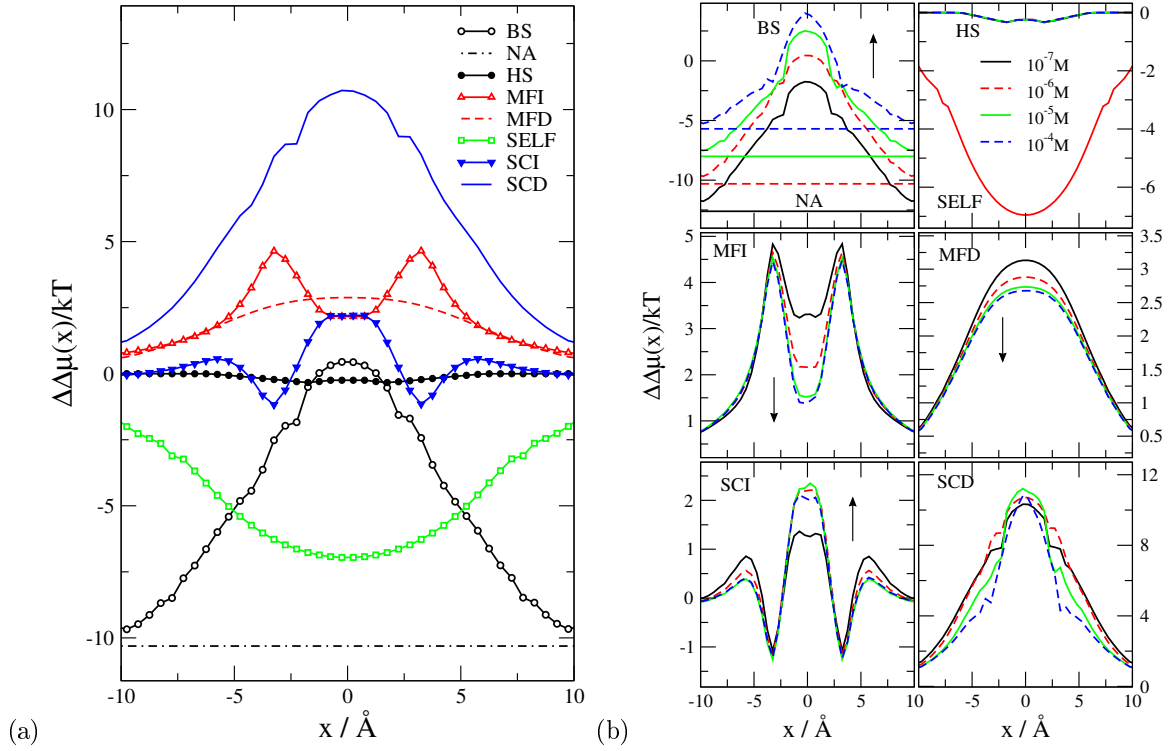


6.13. ábra. Az IC₅₀ pontban ([CaCl₂] = 10⁻⁶ M, [NaCl] = 30 mM, $R = 3.5$ Å, $\epsilon_{pr} = 10$), az EX többlet koncentrációprofilra és annak komponenseire kapott eredmények (ld. a 3.64 egyenletben vázolt felbontást) (a) EX=HS+MFI+SCI+MFD+SCD+SELF illetve (b) EX=HS+ION+DIEL felbontásban. A függvények a tömbfázisbeli értékekhez vannak viszonyítva (pl. $\Delta\mu_i^{EX}(\mathbf{r}) = \mu_i^{EX}(\mathbf{r}) - \mu_i(B)$, forrás: [BGH⁺11]).

kevésbé mozgékony a szűrőben, kisebb ott a vándorlási sebessége, több időt hajlamos ott eltölteni, mint a Na⁺.

A $D_{Ca^{2+}}/D_{Na^{+}}$ -arányra nincsenek információink. Ezt egy kísérleti értékekhez illeszthető paraméternek tekintjük. Ebben az esetben nem tudunk egy jól definiált pontot kiválasztani a koncentráció-tartomány nagy CaCl₂ értékeinél, mivel szimulációink ott nem tükrözik a kísérleti elrendezést. A kísérletekben a Ca²⁺-ot ugyanis csak az egyik oldalra adagolták, így nagy Ca²⁺-koncentrációknál kialakult egy nagy koncentráció-különbség a membrán két oldala között, ami egy extra hajtóerőként jelentkezett a Ca²⁺-ionok számára. A mi elrendezésünk szimmetrikus, ilyen extra hajtóerő nincs jelen. Ezért a görbe jobb oldali meredeken felívelő szakaszát mi nem tudjuk reprodukálni. A $D_{Ca^{2+}}/D_{Na^{+}}$ -arányra vonatkozóan csak találgatni tudunk, és a számolt eredményeket összehasonlítani a kísérleti adatokkal. Ezt a következő szakaszban fogom elvégezni, itt a $D_{Ca^{2+}}/D_{Na^{+}} = 0.1$ értékre mutatom meg az eredményeket a 6.12 ábrán (ez az érték összhangban van Nonner és mtsai. [196] PNP-ből kapott becslésével). Látható, hogy ez az érték az, ami nem csak a Ca²⁺-blokk koncentrációját (IC₅₀), hanem a minimum értékét is megfelelően becsli. Ha valamihez illeszteni kéne, a minimumhoz illesztenék, mert ott a Ca²⁺-áram még kicsi, így a Ca²⁺-hajtóerő esetében a kísérlet és a modell között fennálló eltérés még nem játszik szerepet.

Összefoglalásként elmondhatom, hogy egy rendkívül egyszerű, minimális számú illeszthető paramétert (ϵ_{pr} , R , H) tartalmazó modell segítségével reprodukáltunk és értelmeztünk egy



6.14. ábra. (a) Az IC_{50} pontban a Na^+ és Ca^{2+} -ionokra kapott EX többlet koncentrácioprofiloknak és komponenseinek ($\text{EX}=\text{HS}+\text{MFI}+\text{SCI}+\text{MFD}+\text{SCD}+\text{SELF}$ felbontásban) különbségei, azaz a különböző tagokból származó előnyök. Ha a függvény egy adott pontban pozitív, akkor ott a Ca^{2+} -nak kedvez a Na^+ -mal szemben. (b) Az egyensúlyi szelektivitás (BS), a számbeli fölény (NA) illetve az EX-előny komponensei (HS, SELF, MFI, MFD, SCI, SCD) különböző $[\text{CaCl}_2]$ értékek mellett (forrás: [BGH⁺11]).

meglehetősen összetettnek mutató jelenséget. Az eredmények tulajdonképpen összhangban vannak a 6.3 ábrán vázolt „kick-off” mechanizmussal. Az egy mechanikus elképzelésen alapult, a kép rajzolója izgó-mozgó, egymást rugdaló ionokat láttak maguk előtt. Ezzel szemben, véleményünk szerint, a folyamatot a statisztikus mechanika valószínűségi törvényei irányítják. Nagy Ca^{2+} -koncentráción a Ca^{2+} azért kezd el vezetni, mert a tömbfázisban elég nagy lesz a mennyisége ahhoz, hogy a megnövekedett kémiai potenciálja miatt nagyobb valószínűséggel legyen jelen a csatornában, és hogy így eltűnjenek a kiüresedési zónái. Lehet ezt persze egymást a kötőhelyről kirugdosó ionokkal is magyarázni, de az csak egy verbális diszkusszió marad, amire nem lehet fizikai egyenleteket és kvantitatív számolásokat alapozni.

Végezetül megmutatom, hogy mi az energetikai magyarázata a Ca^{2+} szűrőben való szelektív megkötődésének. Az analízishez először válasszuk ki az IC_{50} -pontot, azaz a $[\text{CaCl}_2] = 10^{-6}\text{M}$ koncentrációt. Az EX kémiai potenciál részletes felbontásában a $\Delta\mu_i(x)$ eredményeket (azaz a tömbfázishoz képesti értéket) a 6.13a ábra mutatja. Az EX tag egy másféle felbontásában az ionokból és az indukált töltésekből származó tagokat ábrázolom (ld. 6.13b ábra). Felsorolásszerűen minden tagról mondok pár szót:

EX: A teljes EX tag sokkal mélyebb a Ca^{2+} -ionra. Ez a tag tulajdonképpen a Ca^{2+} (szabad)energetikai előnye a Na^+ -mal szemben, ez ellensúlyozza a Na^+ -ionok számbeli fölényét (NA-tag).

HS: A merevgömbi tag mindkét ionra pozitív, mivel a szűrőben nagyobb a sűrűség, mint a tömbfázisban. A két ionra hasonló nagyságú, mivel a két ion hasonló átmérőjű.

MFI: Ez az ionok által keltett átlagos elektromos térrel való kölcsönhatás, Ca^{2+} -ra kétszer akkora, mint Na^+ -ra. Negatív, mert a szűrő negatív, és vonzást gyakorol a kationokra.

MFD: Ez az indukált töltések által keltett átlagos elektromos térrel való kölcsönhatás, Ca^{2+} -ra kétszer akkora, mint Na^+ -ra. Negatív, mert a szűrő negatív töltése negatív töltést indukál a szűrő falán.

SELF: Egy ionnak a saját maga által indukált töltéssel való kölcsönhatása, ez tulajdonképpen az a dielektromos gát, ami a töltött részecskének a kis dielektromos állandójú (hidrofób) membránon keresztül való transzportját akadályozza (emiat van szükség az ioncsatornákra úgy egyáltalán). Természetesen taszító és négyszer akkora Ca^{2+} -ra, mint Na^+ -ra.

SCI: Az MFI-tagon túli elektromos ionkorrelációknak megfelelő tag. Figyelemreméltó, hogy ez még pozitív is lehet az MFI taggal ellentétben, és ott van pozitív csúcsa, ahol az MFI tagnak negatív csúcsa van.

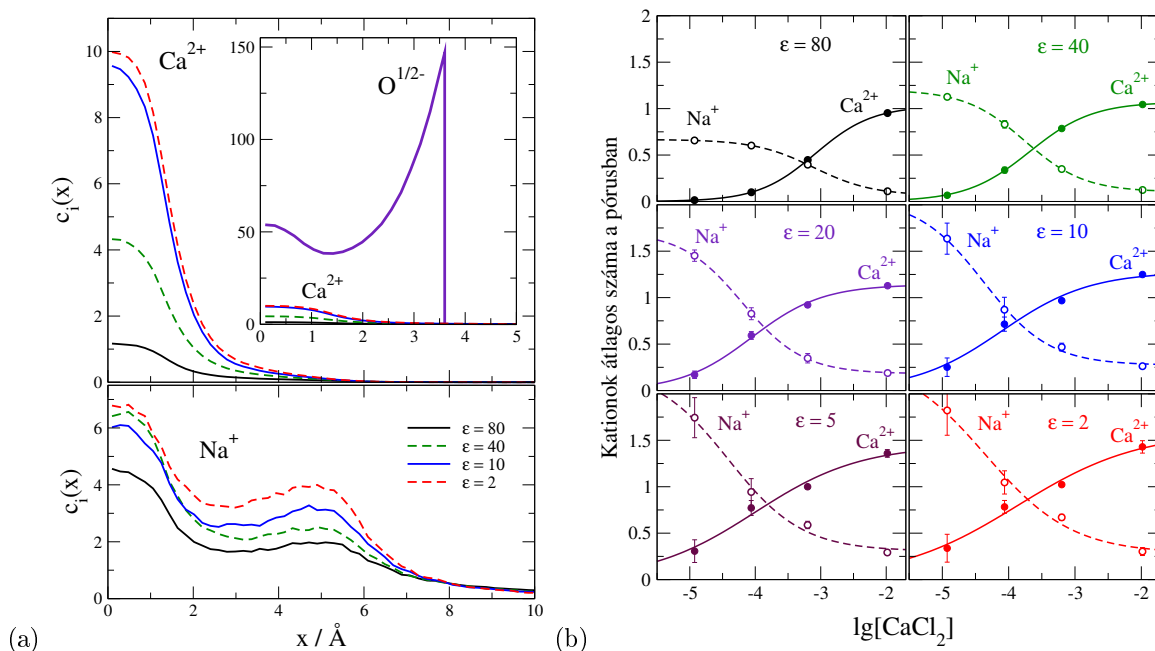
SCD: Az MFD-tagon túli, az indukált töltésekkel való kölcsönhatás korrelációiból jövő tag. Vonzóbb, mint az MFD tag. Ez azt jelzi, hogy a pillanatnyi indukált töltések jobban vonzzák a kationokat, mint az átlagos indukált töltések. Az MF megközelítés tehát gyakorlatilag alkalmatlan ennek a problémának a kezelésére.

ION: Ha az MFI és SCI tagokat összevonjuk, akkor érdekes módon egy meglehetősen sima függvényt kapunk. Vonzó jellegű és Ca^{2+} -ra kb. kétszer akkora, mint Na^+ -ra.

DIEL: Az MFD, SCD és SELF tagok összevonásával keletkezett, az indukált töltések nettó hatását mutatja. Az ϵ_{pr} itt használt értékénél mélyebb, mint az ION-tag.

Ezekből a függvényekből állítjuk össze a különböző előnyöket (vagy éppen hátrányokat) jellemző tagokat úgy, hogy a Na^+ -ra vonatkozó értékből kivonjuk a Ca^{2+} -ra vonatkozó értéket. Ha ez a szám pozitív, akkor a Ca^{2+} -nak kedvez, egyébként a Na^+ -nak. A 6.14a ábra a vizsgált IC_{50} -pontban mutatja ezeket a görbéket. Látható, hogy az NA tag $-10kT$ körül van annak megfelelően, hogy jóval több Na^+ van a tömbfázisban, mint Ca^{2+} . Ezt az EX tag ellensúlyozza: a kettő összegeként áll össze az egyensúlyi szelektivitást leíró BS tag. Ez a csatorna közepén 0 környékén van, tehát a Ca^{2+} -ionok mennyisége ebben az esetben pont eléri a Na^+ -ionok mennyiségét a szűrőben. A szűrőtől távol ez a függvény az NA értékhez csökken, azaz ott már nincs energetikai előnye a Ca^{2+} -ionoknak, nincs szelektivitás: a tömbfázisnak megfelelő sztöchiometria érvényesül. Ez a szabadenergia-előny főleg elektrosztatikus tagokból (MFI, MFD, SCD) jön, a SELF-tag a Ca^{2+} ellen dolgozik, míg a HS-tag kicsi.

Felmerülhet a kérdés, hogy ha a HS-tag nem számít, miért fontos az ionok mérete a CSC mechanizmusban. A válasz az, hogy a HS tag az ionok méretéből adódó direkt hatás, azt jellemzi, hogy mennyire nehéz a gömböket a rendszerbe inzertálni. Az indirekt hatás megjelenik az elektrosztatikus tagokban úgy, hogy a filter zsúfoltsága okozza azt, hogy nem lesz töltésszemleges (az a forrása az MFI-tagnak), az meg azt, hogy indukált töltés keletkezik a pórus falán (MFD-tag). Az SC tagokban megjelenő indirekt effektusokat pedig még csak szavakba se nagyon lehet önteni.



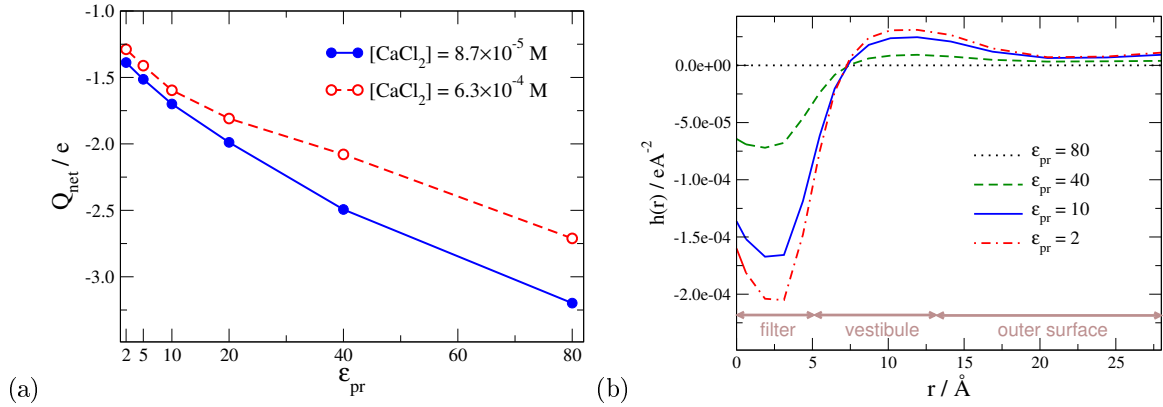
6.15. ábra. (a) A Na^+ és Ca^{2+} -ionok koncentrácioprofiljai (ezek szimmetrikusak, így csak a jobb oldalt mutatom) különböző ϵ_{pr} értékek esetén. Az egyéb paraméterek: $[\text{CaCl}_2] = 8.6 \times 10^{-5}$ M, $[\text{NaCl}] = 100$ mM és $R = 4.5$ Å. A belső panel az $\text{O}^{1/2-}$ profilt mutatja, ez gyakorlatilag minden esetben ugyanaz egy adott geometriájú (R és H) csatornára, mivel HS hatások által meghatározott. (b) Egyensúlyi szelektivitási görbék (betöltöttségek) különböző ϵ_{pr} értékekre (forrás: [BVE⁺06]).

Nézzük meg végül, hogy változnak ezek a függvények a Ca^{2+} -koncentrációval (6.14b ábra). A $[\text{CaCl}_2]$ növelésével a NA-tag folyamatosan nő, és vele együtt a szelektivitás (BS) is. A HS- és a SELF-tag nem függenek a $[\text{CaCl}_2]$ -tól. Érdekes módon, a többi tag sem nagyon. Az MFI és MFD tagok csökkennek, mivel a szűrő egyre kevésbé lesz szelektív, így a Ca^{2+} ebből származó előnye csökken. Az SCI- és SCD-tagok gyakorlatilag alig függenek a $[\text{CaCl}_2]$ -tól, és ezek közül is az utóbbi az, amelyik az összes tag közül a legnagyobb mértékben járul hozzá a szelektivitáshoz.

Az NA-tag lineárisan nő $\lg[\text{CaCl}_2]$ -vel, míg a BS tag kezdetben ugyanígy nő, majd telítésbe megy át: egy idő után a Ca^{2+} teljesen lecseréli a Na^+ -ot a szűrőben, és a $[\text{CaCl}_2]$ további növelésével a szelektivitásban javulás már nem érhető el, mivel a Ca^{2+} -ionok száma a szűrőben korlátozott (1-nél nem nagyon lehet nagyobb, ld. 6.11a ábra). Az elektrosztatikus tagok mind hozzájárulnak a szelektivitáshoz, de a legnagyobb mértékben az SCD-tag.

6.6. A fehérje dielektromos állandójának hatása a Ca-csatorna szelektivitására

Vizsgáljuk meg, hogy milyen hatással van a fehérje dielektromos állandójának értéke (ϵ_{pr}) a Ca-csatorna szelektivitására. Korábbi tanulmányainkból [BBHS00,BHB01,BHB02] világossá vált, hogy a modell nem képes a kísérletileg észlelt Ca^{2+} vs. Na^+ szelektivitást produkálni, amennyiben a dielektromos állandó értéke a rendszerben állandó. Szükségessé vált tehát

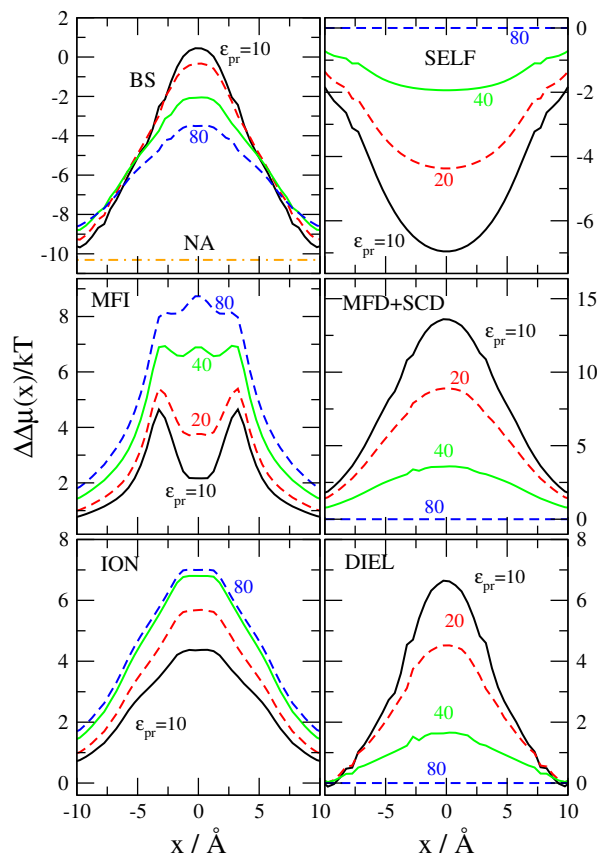


6.16. ábra. (a) A szelektív szűrőben felhalmozódó ionos töltés (kationok és $\text{O}^{1/2-}$) két különböző Ca^{2+} -koncentrációra ϵ_{pr} függvényében. (b) A csatorna falán ($\epsilon_{\text{pr}}|\epsilon_{\text{w}}$ határfelületen) indukált töltéssűrűség a szűrő közepéről kifelé megtett út függvényében különböző ϵ_{pr} értékekre ($[\text{CaCl}_2] = 8.6 \times 10^{-5} \text{ M}$, forrás: [BVE⁺06]).

egy olyan modell megalkotása, amiben a dielektromos állandó értéke különbözik a fehérje belsejében (ϵ_{pr}) és az elektrolitban (ϵ_{w}). Az ezzel megjelenő dielektromos határfelületeken megjelenő indukált töltés számítására az ICC-módszert (ld. 1.5 szakasz) 2004-ben publikáltuk [BGN⁺04, BGE⁺05]. 2006-ra a kód görbült felületekre vonatkozó változata is hibamentesen (elég hosszú folyamat volt a hibakeresés) és tesztelve rendelkezésre állt [BVE⁺06].

Ezután az Almers-McCleskey-kísérlet eljárásának megfelelően CaCl_2 -ot adagoltunk a rendszerhez. Ebben a publikációban [BVE⁺06] a szelektív szűrő sugarát $R = 4.5 \text{ \AA}$ értéken rögzítettük. Az eredmények beváltották a dielektromos állandó csökkentéséhez fűzött reményeket. A 6.15a ábra mutatja, hogy ϵ_{pr} csökkentésével mindkét ion koncentrációja nő a csatornában, de a Ca^{2+} -ionoké jobban. Ez egyértelműen a Ca^{2+} vs. Na^{+} szelektivitás javulását eredményezi. A 6.15b ábra a két kation mennyiségét mutatja a szelektív szűrőben ($|x| < 5 \text{ \AA}$) különböző ϵ_{pr} értékekre $\lg[\text{CaCl}_2]$ függvényében. Látható, hogy az a $[\text{CaCl}_2]$, aminél a Na^{+} -ionok száma a Ca^{2+} -mentes esethez képest a felére esik (az IC_{50} analógiájára ezt a koncentrációt OC_{50} -nek neveztük el – O, mint „occupancy”) egyre kisebb Ca^{2+} -koncentrációk irányába tolódik (abban az időben a szelektivitást még a Na^{+} és Ca^{2+} görbék metszéspontjával mértük, de ez nagyjából egybeesik az OC_{50} -vel). Az ábrát elemezve azt a következtetést vonhatjuk le, hogy ϵ_{pr} csökkentésével nő az ionok száma a szűrőben (a görbék tehát felfelé tolódnak), és eközben az a pont, amikor a Ca^{2+} kiszorítja a Na^{+} -ot a szűrőből, balra tolódik.

A jelenség kétféleképpen értelmezhető: a töltések szempontjából illetve energetikai szempontból. A 6.16a ábra a szűrőben lévő nettó ionos töltést (oxigének és kationok együtt) mutatja ϵ_{pr} függvényében. A töltés abszolút értékben csökken, a szűrő tehát egyre inkább töltéssemleges lesz, ahogy ϵ_{pr} csökken. Ez amiatt van, hogy a pórus falán negatív polarizációs töltés indukálódik (ld. 6.16b ábra). Ez az indukált töltés azért negatív, mert a pórus falán taszító töltések indukálódnak ($\epsilon_{\text{pr}} < \epsilon_{\text{w}}$), ha tehát a szűrő negatív, akkor az indukált töltés is negatív lesz. A szűrő azért negatív, mert a hely szűkös volta miatt a kationok nem képesek az $\text{O}^{1/2-}$ ionokat teljesen semlegesíteni, a semlegesítést az előszobákból és a csatornán kívülről oldják meg. A kérdés, hogy a megnövekedett kationmennyiség a szűrőben Ca^{2+} lesz vagy Na^{+} . Az eredmények tanúsága szerint a nyertes a Ca^{2+} a CSC mechanizmus miatt. A mechanizmus ráadásul még jobban működik kisebb ϵ_{pr} -nál, mivel ekkor a szűrő zsúfoltabb,



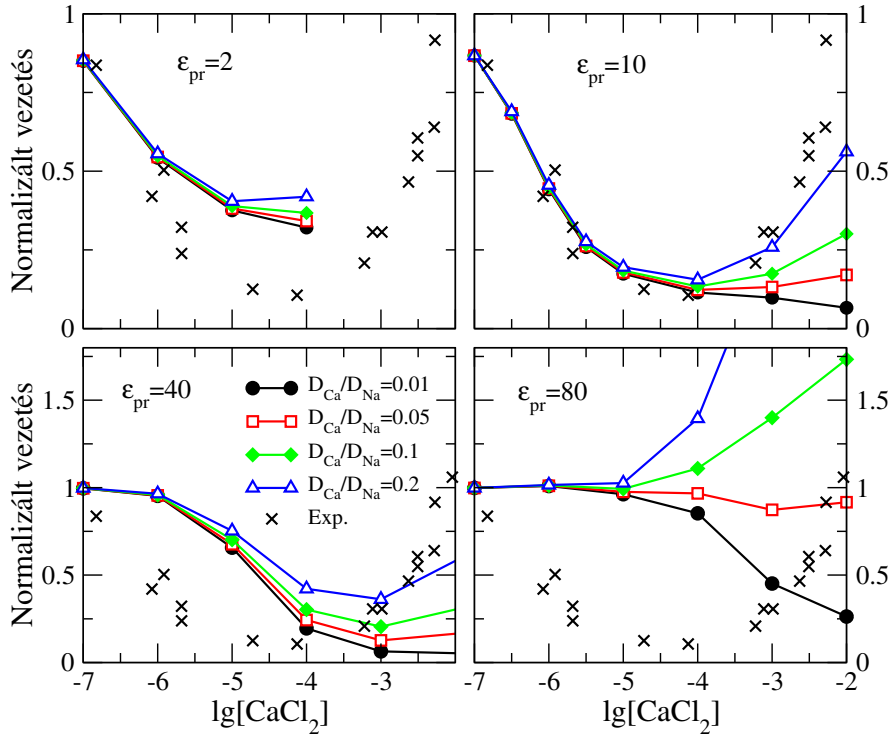
6.17. ábra. Az egyensúlyi szelektivitás (BS), a számbeli fölény (NA) illetve az EX-előny (a Na^+ és Ca^{2+} -ionokra kapott EX többlet koncentrációprofiloknak és komponenseinek különbségei; ha a függvény egy adott pontban pozitív, akkor ott a Ca^{2+} -nak kedvez a Na^+ -mal szemben) komponensei (HS, SELF, MFI, MFD+SCD, ION, DIEL) különböző ϵ_{pr} értékek mellett az IC₅₀ pontban ($[\text{CaCl}_2] = 10^{-6}$ M, $[\text{NaCl}] = 30$ mM, $R = 3.5$ Å, forrás: [BGH⁺11]).

így a Ca^{2+} előnye abban, hogy ugyanabban a térfogatban kétszer annyi töltést biztosítson, még inkább érvényesül.

A kationkoncentráció növekedésére adott energetikai magyarázat abban áll, hogy a polarizációs töltés létrehozásához munkát kell befektetni. Ezt a munkát próbálja a rendszer „megspórolni” amikor a szűrőt egyre inkább töltésemlegessé teszi.

A kémiai potenciál felbontásából adódó magyarázat a 6.17 ábrán látható [BGH⁺11]. Ez az ábra az Almers-McCleskey-kísérlet IC₅₀-pontjára vonatkozik, amikor $\text{CaCl}_2 = 10^{-6}$ M és $[\text{NaCl}] = 30$ mM. Látható, hogy a szelektivitás (BS) egyre nő ϵ_{pr} csökkentésével. Az ábra azt elemzi, hogy ez a növekedés milyen tagoknak köszönhető. A számbeli fölény (NA) konstans és negatív, tehát a Na^+ -nak kedvez. A SELF tag szintén a Na^+ -nak kedvez és csökkenő ϵ_{pr} -nal egyre inkább annak kedvez. Ez annak köszönhető, hogy a Ca^{2+} -ot a saját maga által indukált töltés jobban taszítja, mint a Na^+ -ot, csökkenő ϵ_{pr} -nal ez a töltés viszont nő (ld. 6.16b ábra).

Az ION tag a Ca^{2+} -nak kedvez (pozitív), de ϵ_{pr} csökkenésével egyre csökkenő mértékben. Ennek oka leginkább az MFI tag: az átlagos potenciál egyre kisebb, mivel a szűrő egyre inkább töltésemleges. A tagok, amik ϵ_{pr} csökkenésével a javuló Ca^{2+} vs. Na^+ szelektivitásért felelősek, egyértelműen a DIEL tagok. Ez még úgy is a Ca^{2+} -nak kedvez, hogy tartalmazza a



6.18. ábra. Normált áramok különböző ϵ_{pr} értékekre $\lg[\text{CaCl}_2]$ függvényében. Egy panelen belül különböző $D_{\text{Ca}^{2+}}/D_{\text{Na}^{+}}$ arányokra láthatók az eredmények.

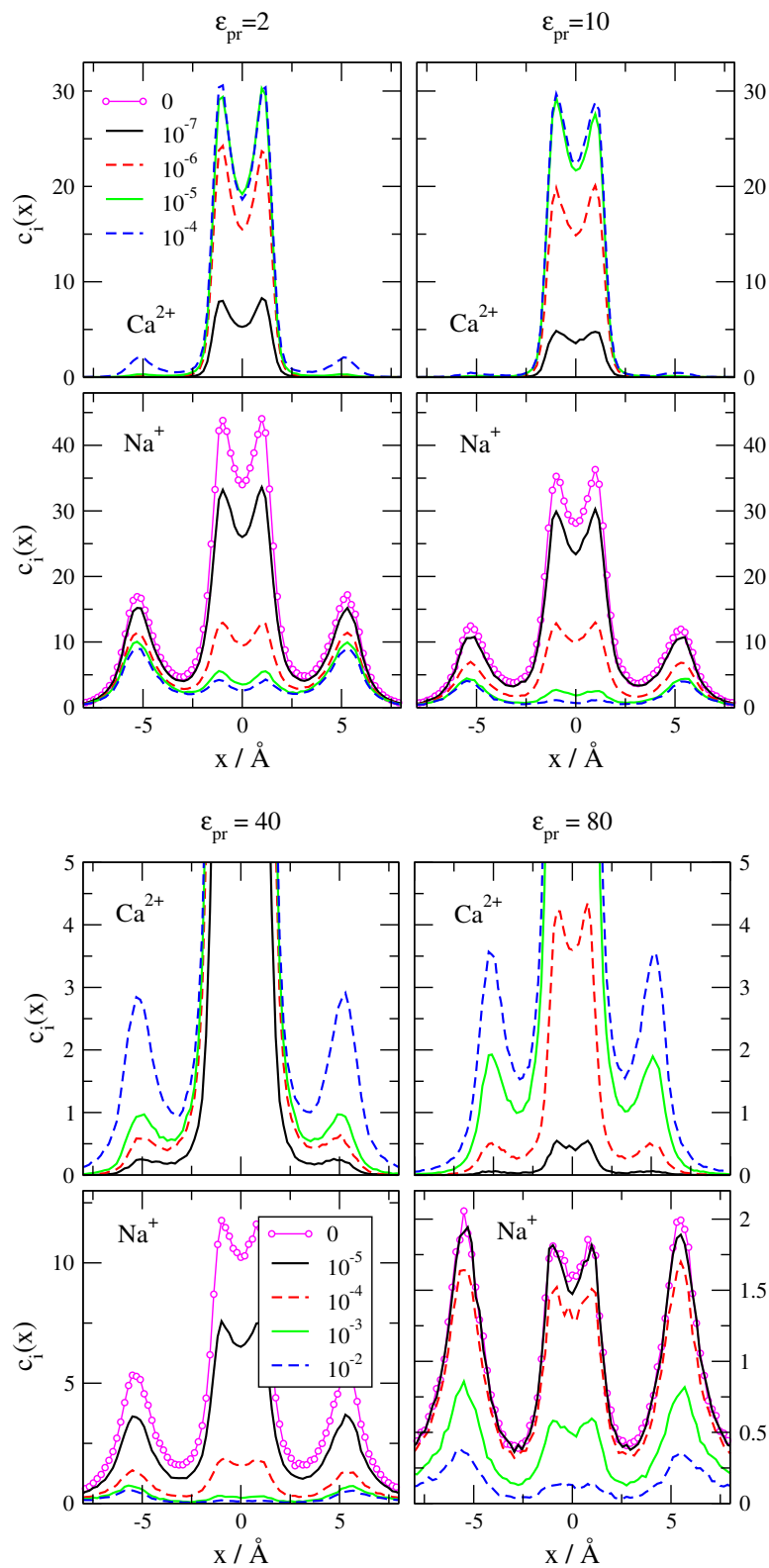
SELF tagot. A legnagyobb hatása tehát az MFD+SCD tagoknak van.

Ez az analízis egyértelműen azt erősíti meg, hogy az indukált töltésekkel való kölcsönhatás javítja a Ca^{2+} vs. Na^{+} egyensúlyi szelektivitást. De mi a helyzet a dinamikai szelektivitással? A 6.18 ábra a normált áramokat ábrázolja különböző ϵ_{pr} értékekre $\lg[\text{CaCl}_2]$ függvényében. Egy panelen belül különböző $D_{\text{Ca}^{2+}}/D_{\text{Na}^{+}}$ arányokra mutatom a görbéket.

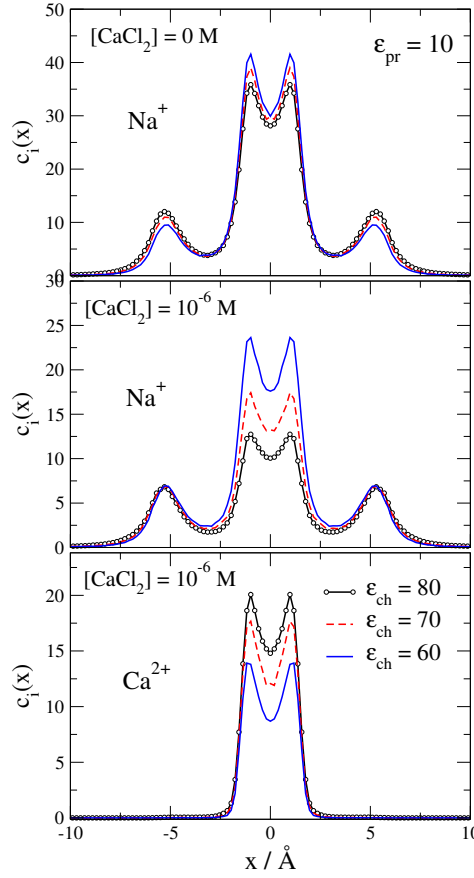
$\epsilon_{pr} = 10$ -re és $D_{\text{Ca}^{2+}}/D_{\text{Na}^{+}} = 0.1$ -re már láttuk az eredményt a 6.12 ábrán. A D -arányok a görbék nagy Ca^{2+} -koncentráción mutatott viselkedését befolyásolják: nagyobb $D_{\text{Ca}^{2+}}/D_{\text{Na}^{+}}$ arány több Ca^{2+} áramot kever be a teljes áramba, de azt is csak nagy Ca^{2+} -koncentráción. A Ca^{2+} -blokkot, azaz a görbék viselkedését kis Ca^{2+} -koncentráción a D -arány nem befolyásolja. Hasonló következtetések vonhatók le $\epsilon_{pr} = 40$ -re azzal a különbséggel, hogy a blokk és a minimum is nagyobb Ca^{2+} -koncentrációnál jelenik meg.

Érdekes az a két speciális eset, amikor a fehérje dielektromos állandója túl nagy ($\epsilon_{pr} = 80$) illetve túl kicsi ($\epsilon_{pr} = 2$). Indukált töltések hiányában ($\epsilon_{pr} = 80$) a Ca^{2+} kiüresedési zónái nincsenek jelen, mivel a Ca^{2+} csak nagy Ca^{2+} -koncentrációnál kezdi a Na^{+} -ot kiszorítani a szűrőből; ezeknél a Ca^{2+} -koncentrációnál pedig már nincsenek kiüresedési zónák (látható, hogy $[\text{CaCl}_2] = 10^{-4} - 10^{-3}$ M körül, amikor a csere megtörténik, a Ca^{2+} -koncentráció hasonló nagyságrendű az előszobában, mint a Na^{+} -koncentráció, ld. 6.19 ábra). A lényeg tehát az, hogy a Ca^{2+} nem blokkolja a Na^{+} -áramot, hanem csak átveszi tőle az áram-vezetés feladatát.

Az $\epsilon_{pr} = 2$ esetben azt látjuk, hogy a Na^{+} esése szintén kis Ca^{2+} -koncentrációnál elkezdődik, de nem tart sokáig: a minimum nem olyan mély, mint az $\epsilon_{pr} = 10$ esetben. Ennek pedig az az oka, hogy az indukált töltések olyan nagyok, hogy túl korán, túl sok Ca^{2+} -iont vonzanak a szűrőbe. A probléma csak az, hogy a Ca^{2+} -ionok száma korlátozott a szűrőben,



6.19. ábra. A Ca^{2+} és Na^+ -ionok koncentrácioprofiljai különböző ϵ_{pr} és $[\text{CaCl}_2]$ értékek mellett.



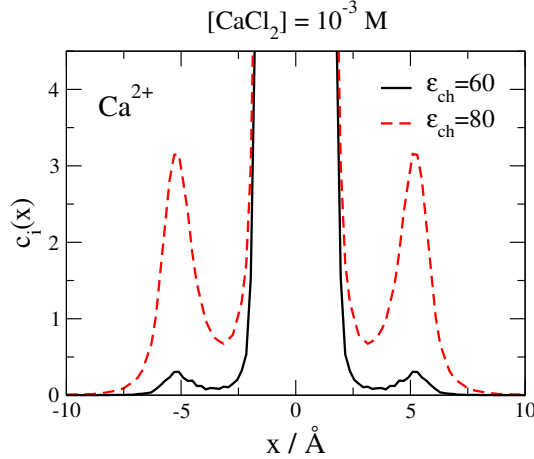
6.20. ábra. Az Almers-McCleskey-kísérlet IC₅₀-pontjában illetve Ca²⁺ hiányában kapott koncentrációprofilok különböző ϵ_{ch} értékekre ($\epsilon_{pr} = 10$, $[NaCl] = 30$ mM, $[CaCl_2] = 10^{-6}$ M illetve 0 M).

1-nél nagyobb ritkán lehet. Ennek az az oka, hogy 2 Ca²⁺ ha túl nem is töltene a szűrőt, de elveszne az az elektrosztatikai előny, ami ellensúlyozni tudná egyrészt a SELF-hátrányt, másrészt a HS-taszítást. Mivel a Ca²⁺-ionok száma telítődik, nagyobb Ca²⁺ koncentrációknál is szükség van valamennyi Na⁺-ionra a szűrőben az O^{1/2-} ionok semlegesítéséhez. Ekkor tehát a blokk azért nem működik, mert az erős elektrosztatika túl sok iont, jelesül Na⁺-iont tart a szűrőben.

Ezek a (még nem publikált) eredmények azt mutatják, hogy a fehérje dielektromos állandójának optimális értéket kell felvenni, hogy az Almers-McCleskey-kísérletet reprodukáljuk. Azonkívül ϵ_{pr} szélsőséges értékei a kiüresedési zónákon illetve azok hiányán keresztül változatos szelektivitási viselkedést produkálnak.

Végül ebben a szakaszban mutatom meg az 1.3 ábrán látható csatorna-modellre kapott néhány eredményünket. Ebben a modellben a dielektromos állandó különböző lehet a csatornában ($-10 < x < 10$ Å, ϵ_{ch}), a fehérjében ($\epsilon_{pr} = 10$) és a tömbfázisban ($|x| > 10$ Å, $\epsilon_w = 80$). Mivel az ionok áthaladhatnak a csatornát és a tömbfázist elválasztó $\epsilon_{ch}|\epsilon_w$ dielektromos határfelületen, a probléma kezeléséhez a 2.4 szakaszban bemutatott módszerre van szükség, ahol a felülettel átlapolódó ion energiáját interpoláljuk.

Modellünknek az az aspektusa, hogy a dielektromos állandó ugyanaz a csatornában és a



6.21. ábra. Különböző ϵ_{ch} értékekre kapott Ca^{2+} -koncentrácioprofilok a $[\text{CaCl}_2] = 10^{-3}$ M koncentrációra ($\epsilon_{pr} = 10$, $[\text{NaCl}] = 30$ mM).

tömbfázisban, gyakori kritika tárgya volt a tudományterület művelői részéről. Chung és *mtsai.* is [11, 57–62, 64–69, 155, 191, 298] már az elején (hozzánk hasonlóan) erőfeszítéseket tettek, hogy megoldják azt a technikai problémát, hogy a fehérjében különböző dielektromos állandót használnak (ők azt a megoldást használták, egy tabulálták a Poisson-egyenlet megoldásait egy hálón – „lookup-table”). A csatornában való különböző dielektromos állandó használatára azonban csak egy közelítő megoldást alkalmaztak, ami semmi esetre sem felel meg az 1.3 ábrán vázolt elektrosztatikai feladat megoldásának: egy, a Born-energiából származó egy-részecskés energiagátat alkalmaztak, ami a megoldásnak csak egy része, és nem ad számot a dielektromos határfelületen indukálódó töltésekről.

Egy másik kutatócsoport, amelyik megpróbálta kezelni ezt a problémát, a „*Dynamic Lattice Monte Carlo*” módszert használta [110, 111], aminek a probléma szempontjából megvan az a nagy előnye, hogy az ionok csak bizonyos rácspontokban helyezkedhetnek el. Ha a rácspontokat úgy választjuk, hogy a dielektromos határfelülettel való átlapolódás és az energia divergenciája ne merüljön fel, a probléma áthidalható. Ez azonban csak egy közelítő megoldás, mert a problémánk nem diszkrét, hanem folytonos.

Néhány előzetes szimulációs eredményt tudok mutatni a koncentrácioprofilokra az IC₅₀-pontban különböző ϵ_{ch} értékek mellett (ld. 6.20 ábra). Az előzetes várakozások szerint az ionok között a szűrőben kisebb ϵ_{ch} esetén erősebbek a kölcsönhatások (kisebb dielektromos állandóval osztjuk a CHS potenciált, ld. a 2.39 egyenletet), emiatt több ion fog a csatorna vonzani, és erősebb verseny alakul ki a Ca^{2+} és Na^{+} -ionok között, ami az előbbieknek kedvez. Ez az okoskodás azonban nem veszi figyelembe a sajátenergiát: az ionnak le kell győzni a Born-energiából származó energiagátat (ld. a 2.36 egyenletet). Ez az ionok adszorpciója ellen hat. A felső panel azt mutatja, hogy ϵ_{ch} csökkentésével egyre több Na^{+} -ion lesz a csatornában, ha csak ő van jelen, és nem kell a Ca^{2+} -mal versenyeznie. Úgy tűnik, hogy végeredményképpen ϵ_{ch} csökkentése mégiscsak a vonzást erősíti: ne feledjük, hogy a SELF-tag (2.6 egyenlet) is kisebb lesz. Sokféle energiateg játszik itt szerepet: később tervezem a rendszer energetikai elemzését a 6.2.1 szakaszban leírt módszerrel.

Ami viszont a Ca^{2+} vs. Na^{+} versenyt illeti, itt csalódás ért bennünket, mert az ϵ_{ch} csökkentése a Na^{+} -nak kedvez (ld. a két alsó panel; ϵ_{ch} csökkentésével a Na^{+} -profilok nőnek, míg

a Ca^{2+} -profilok csökkennek). Nem volt azért ez olyan nagy meglepetés, mert egy korábbi tanulmányunk egy „fapados” modell használatával ugyanezt az eredményt adta [BVH⁺04]. A magyarázat nyilván a Born-energiában rejlik, ami q_i^2 -től függ, ez a taszító tag Ca^{2+} esetében tehát négyszer akkora, mint Na^+ esetében. A vonzó tagok (pl. egy kation és egy $\text{O}^{1/2-}$ ion közötti kölcsönhatás) ugyanakkor csak kétszer olyan erősek Ca^{2+} -ra, mint Na^+ -ra. Az eredő hatás a Ca^{2+} vs. Na^+ szelektivitás romlása.

Ezzel azonban a problémának még nincs vége. A Na^+ -áram Ca^{2+} által való blokkja megvan, de míg az $\epsilon_{\text{ch}} = 80$ esetben láttuk, hogy $[\text{CaCl}_2]$ növelésével a Ca^{2+} kiüresedési zónáinak eltűnésével a Ca^{2+} elkezd vezetni, addig $\epsilon_{\text{ch}} = 60$ esetén azt tapasztaljuk, hogy a kiüresedési zónák még mindig jelen vannak, azaz a csatorna millimólos Ca^{2+} -koncentráció esetén sem vezeti a Ca^{2+} -ot (ld. a 6.21 ábrát). Ez gyakorlatilag azt jelenti, hogy a csatornamodell nem Ca -csatorna. A problémát nyilván fel lehet oldani a modell csiszolgatásával, pl. negatív csoportoknak az előszobákba történő helyezésével, de idáig idő és energia hiányában még nem jutottunk el. A kisebb dielektromos állandó használata a csatornában mindenesetre egy ígéretes kutatási irány marad, mivel ezzel a dehidratációs effektusokat is figyelembe tudjuk venni.

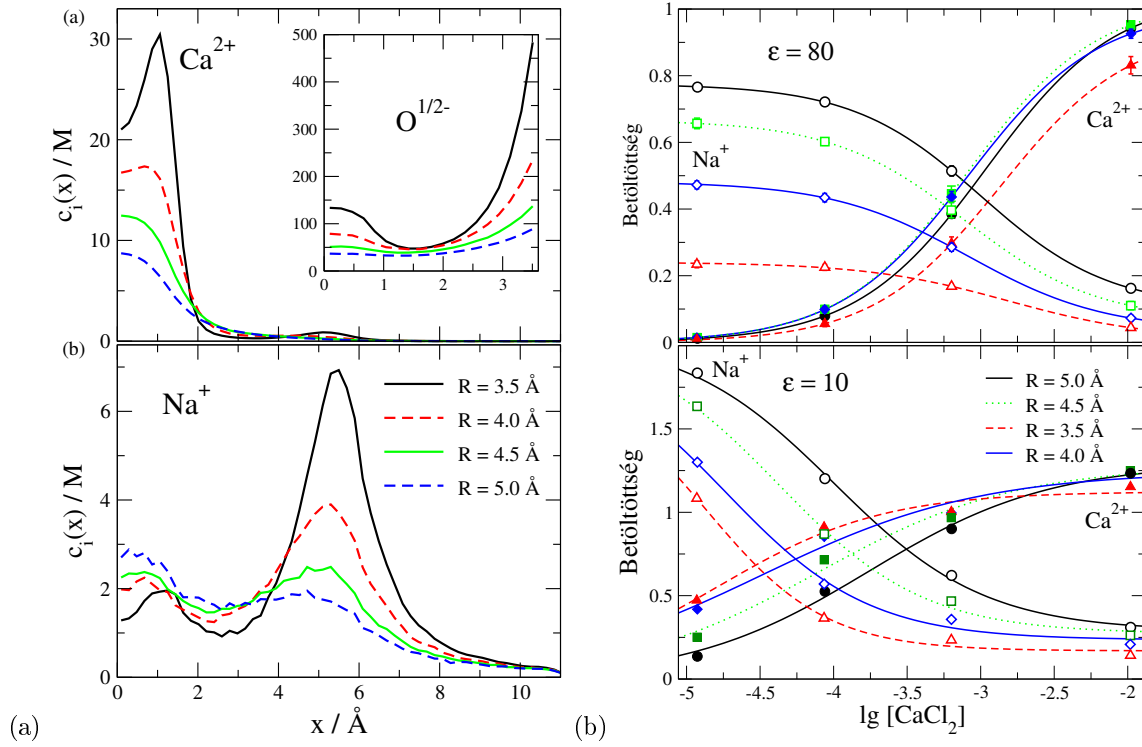
6.7. A Ca -csatorna geometriai jellemzőinek hatása a szelektivitásra

Számos publikációnkban vizsgáltuk [BHB01, BHB02, BVE⁺07, BNH⁺08, MGN⁺09, BGH⁺11, GFB⁺11] a csatorna geometriai jellemzőinek (a pórus sugara, hossza, az oxigénionok elhelyezkedése, flexibilitása) a szelektivitásra gyakorolt hatását. Ebben a szakaszban csak a főbb következtetések egy tömör összefoglalóját igyekszem megadni. Még az általunk használt egyszerű modell is számos geometriai jellemzővel rendelkezik, amiknek a változtatása kihat a modellcsatorna szelektivitására.

A CSC mechanizmus eredeti bevezetésénél Nonner és *mtsai.* megmutatták, hogy a szelektivitás érzékenyen függ az oxigénionok sűrűségétől (ld. a [193] publikáció 7-8. ábráit). Mivel az oxigénionok száma adott, a szelektív szűrő térfogata az egyik, a szelektivitást első rendben meghatározó paraméter (a dielektromos állandó a másik). A szűrő térfogatát vagy a sugarának, vagy a hosszának megváltoztatásával lehet szabályozni.

A pórus sugarának hatását már az első, kezdetleges modellünk (6.6b ábra) esetében is vizsgáltuk, és azt találtuk, hogy a sugár csökkenésével javul a Ca^{2+} vs. Na^+ szelektivitás (ld. [BHB01] publikáció 5. ábráját). Ugyanez volt a konklúzió a későbbi modell esetében $\epsilon_{\text{pr}} = 80$ mellett (ld. [BHB02] publikáció 6. ábráját). A dielektromos határfelületet tartalmazó modell esetében 2007-ben vizsgáltuk meg a sugár hatását [BVE⁺07], ahol a fehérje dielektromos állandóját $\epsilon_{\text{pr}} = 10$ illetve 80 értékeken rögzítettük. Akkor még csak az egyensúlyi szelektivitást vizsgáltuk a $[\text{NaCl}] = 100$ mM esetre. A különböző R értékek mellett kapott koncentrácioprofilokat a 6.22a ábra mutatja $[\text{CaCl}_2] = 630$ μM koncentrációra és $\epsilon_{\text{pr}} = 10$ dielektromos állandóra. Látható, hogy R csökkentésével a Ca^{2+} -ion koncentrációja nő a szelektív szűrőben, míg a Na^+ -ioné inkább csökken (ld. a [BVE⁺07] publikáció 4. ábráját). Emiatt a Ca^{2+} vs. Na^+ szelektivitás R csökkentésével javul. Vegyük észre, hogy R csökkentésével a Na^+ -koncentráció nő az előszobában, mivel a kisebb szűrőben kevesebb kation fér el, így a Na^+ -ionok inkább a szűrőn kívülről semlegesítik az $\text{O}^{1/2-}$ ionokat.

Az egyensúlyi szelektivitást a betöltöttségi görbék (ld. a 6.22b ábrát) metszéspontjával (ahol a Ca^{2+} -ionok félig helyettesítik a Na^+ -ionokat a szűrőben), illetve az OC_{50} ponttal (ahol



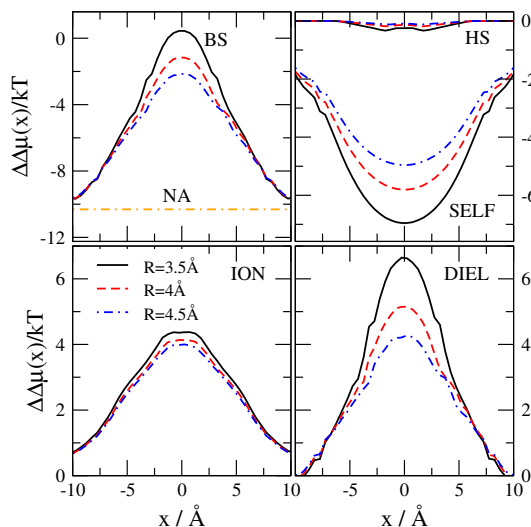
6.22. ábra. (a) Különböző R értékek mellett számított koncentrácioprofilok $[\text{NaCl}] = 30 \text{ mM}$ és $[\text{CaCl}_2] = 630 \mu\text{M}$ koncentrációk és $\epsilon_{\text{pr}} = 10$ dielektromos állandó mellett. (b) A betöltöttségi görbék különböző R értékekre 100 mM-os NaCl -hoz való CaCl_2 -adagolás esetén (forrás: [BVE⁺07]).

$R/\text{Å}$	Metszéspont		OC_{50}	
	$\epsilon_{\text{pr}} = 80$	$\epsilon_{\text{pr}} = 10$	$\epsilon_{\text{pr}} = 80$	$\epsilon_{\text{pr}} = 10$
5.0	-3.06	-3.50	-2.86	-3.83
4.5	-3.25	-3.87	-3.00	-4.22
4.0	-3.40	-4.26	-3.01	-4.19
3.5	-3.45	-4.53	-2.87	-4.78

6.2. táblázat. Azok a $\lg[\text{CaCl}_2]$ értékek, ahol a Na^+ és Ca^{2+} betöltöttségi görbék metszik egymást (Metszéspont), illetve ahol a Na^+ -ionok szűrő-beli mennyisége a Ca^{2+} -mentes esetben számolt értéknek a felére csökken (OC_{50}) a szelektív szűrő különböző sugaraira két ϵ_{pr} érték mellett. A Na^+ -ionok koncentrációja 100 mM.

a Na^+ -ionok száma a szűrőben a Ca^{2+} -mentes esetben mérthez képest felére csökken) jellemezhetjük. Ezeket a számokat a 6.2 táblázat tartalmazza. Látható, hogy míg $\epsilon_{\text{pr}} = 80$ esetében R kis hatással van a szelektivitásra, addig $\epsilon_{\text{pr}} = 10$ esetében a függés jelentős. Ennek az a magyarázata, hogy az utóbbi esetben a pórus falán indukálódó töltések is kifejtik hatásukat: az indukált töltés még több kationt vonz be a szűrőbe, ezzel még erősebb versengésre készítetve a két kationt. Ökol szabályként elmondhatjuk, hogy ennek a versengésnek az erősítése mindig a Ca^{2+} -nak kedvez, mivel a CSC mechanizmusból származó előny jobban érvényesül.

Kis R -nél ráadásul az indukált töltés nagyobb lesz a szűrő falán (ld. a [BVE⁺07] publikáció



6.23. ábra. Az egyensúlyi szelektivitás (BS), a számbeli fölény (NA) illetve az EX-előny komponensei (HS, SELF, ION, DIEL) különböző R értékek mellett az IC_{50} pontban ($[CaCl_2] = 10^{-6}$ M, $[NaCl] = 30$ mM, $\epsilon_{pr} = 10$, forrás: [BVE⁺07]).

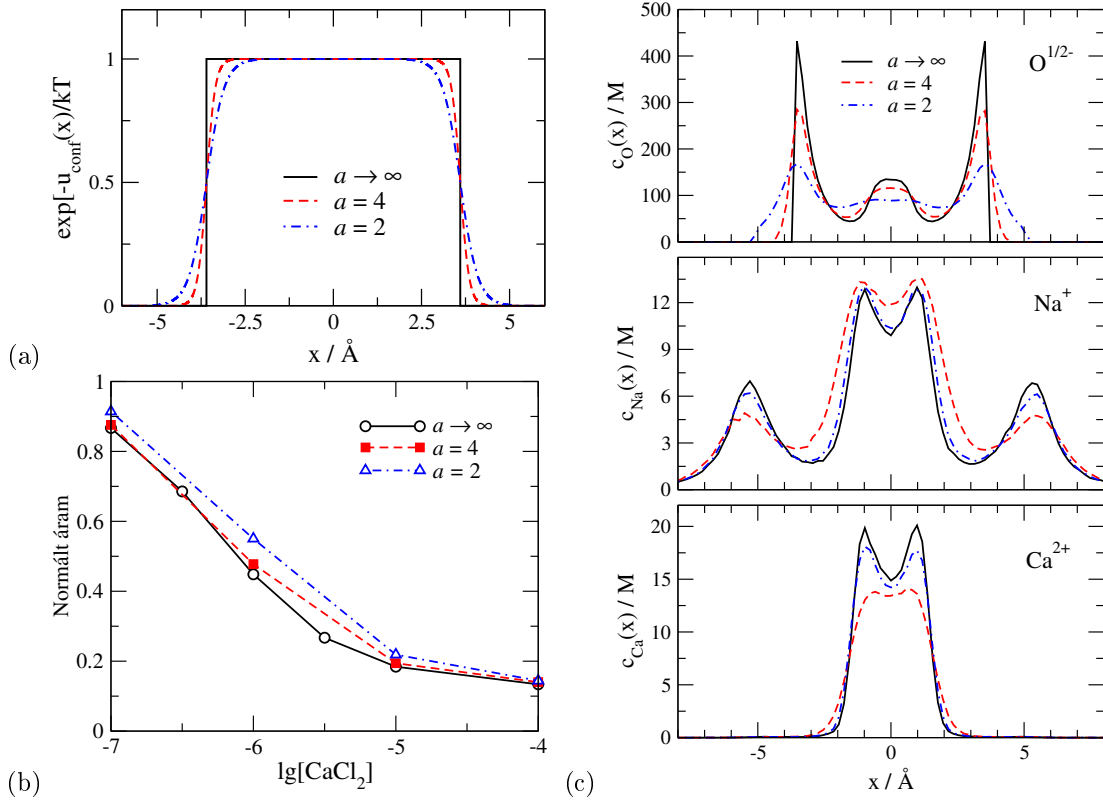
7. ábráját), mivel a dielektromos határfelület átlagosan közelebb van a forrástöltésekhez (a szűrőben lévő ionokhoz). A nagyobb indukált töltés több kationt vonz a szűrőbe, és ez az extra kation inkább Ca^{2+} , mint Na^{+} . A táblázat mutatja, hogy a szelektivitást tehát kétféleképpen is (ϵ_{pr} és R változtatásával) befolyásolhatjuk. Jelen esetben az OC_{50} például két nagyságrendet változik ha ϵ_{pr} értékét 80-ról 10-re, R értékét pedig 5 Å-ról 3.5 Å-re csökkentjük.

Mindennek az energetikai magyarázata a 6.23 ábrán látható. Az egyensúlyi szelektivitás (BS) nő R csökkentésével. Ez főleg a DIEL-tagnak köszönhető (összhangban a fenti analízissel), ami a Ca^{2+} -nak leginkább kedvező tagot adja még úgy is, hogy a SELF-tag a Ca^{2+} -ra nézve egyre kedvezőtlenebbé válik R csökkentésével. A HS tag alig függ R -től, mivel a két ionnak hasonló a sugara.

A betöltöttségi görbék (6.22b ábra) azt mutatják, hogy R növelésével a kationok száma nő a szűrőben, mivel több a hely. A szűrő sugarával tehát nyilván a csatornán át folyó áram abszolút nagyságát lehet befolyásolni. Az L-típusú Ca-csatorna pl. szűk, nagyon szelektív és kicsi ionáramot vezet, míg a RyR Ca-csatorna nagy átmérőjű, kevésbé szelektív (valójában jelentős K^{+} áram is folyik közben: Dirk Gillespie és Mike Fill rámutattak [104], hogy ennek fontos élettani jelentősége van) és nagy áramot vezet (nem véletlenül hívják „*Ca-release*” Ca-csatornának is). Mindez összhangban van a fenn bemutatott eredményekkel.

Egy másik publikációnkban [MGN⁺09] megvizsgáltuk, hogy milyen hatása van annak, ha a szűrő hosszát illetve a hosszát és a sugarát egyidejűleg megváltoztatjuk. Nem meglepő módon, a szűrő hosszának növelése (az $O^{1/2-}$ ionok rendelkezésére álló térrész) a Ca^{2+} vs. Na^{+} szelektivitás ellen hat (ld. az [MGN⁺09] publikáció 4-6. ábráit). Ha azonban úgy változtatjuk a H és R paramétereket, hogy az $R^2\pi H$ szorzat (a szűrő térfogata) változatlan marad, akkor a szelektivitás csak kismértékben változik (ld. az [MGN⁺09] publikáció 7-8. ábráit). Ez is azt támasztja alá, hogy a szelektivitás meghatározója első rendben a szűrő térfogata (ld. még, Vrouenraets és mtsai. [299]), de kisebb mértékben a szűrő alakjának (R/H) is van hatása (ld. az [MGN⁺09] publikáció 4. ábráját).

Látható, hogy az ioncsatorna szelektivitási tulajdonságait vagy elektrosztatikai (ϵ_{pr}), vagy

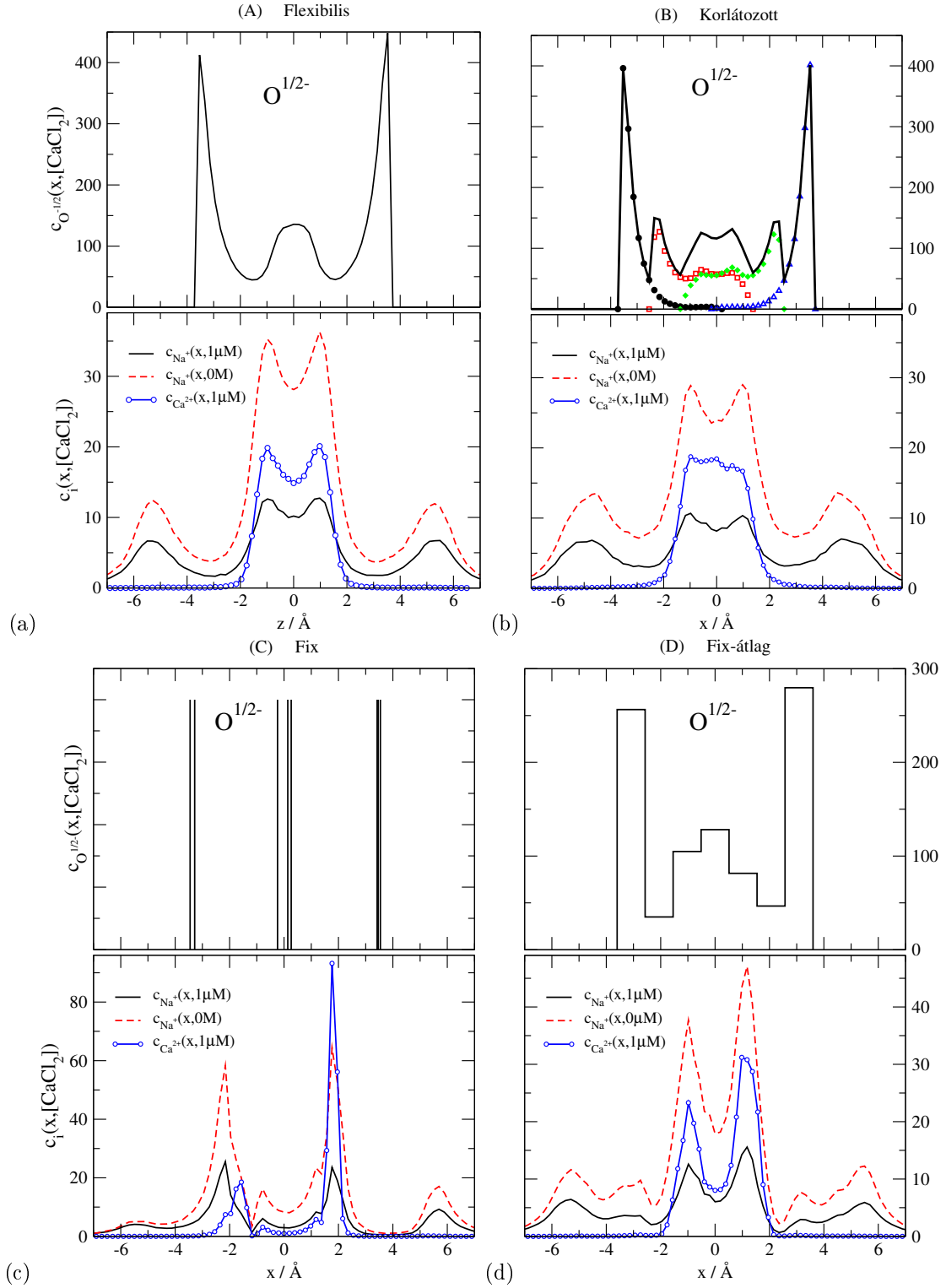


6.24. ábra. (a) Az $\text{O}^{1/2-}$ ionokat a szelektív szűrőben tartó potenciál (ld. 6.18 egyenlet). (b) A különböző „puhaságú” potenciálokkal (ezt az a paraméter jellemzi) számított normált áram görbék a 30 mM NaCl-hoz adagolt CaCl_2 esetében ($R = 3.5$ Å, $H = 10$ Å). (c) Koncentrácioprofilok a $[\text{CaCl}_2] = 10^{-6}$ M esetben különböző a paraméterek mellett (forrás: [MGN⁺09]).

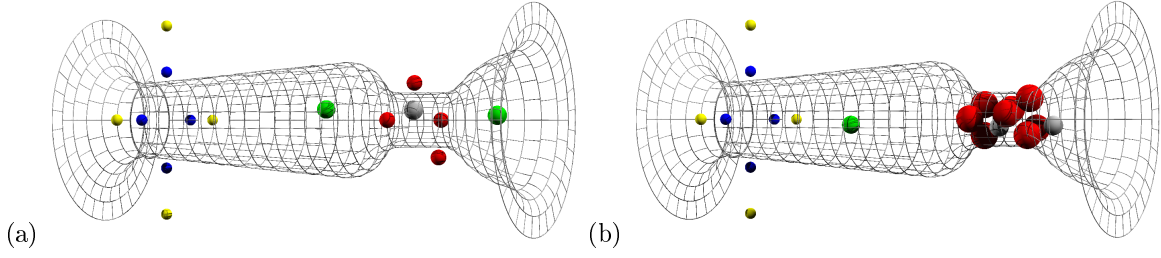
geometriai tulajdonágainak (H , R) hangolásával meg lehet változtatni. Mindkettő olyan tulajdonság, amit a fehérje szerkezete, tehát végső soron a genetikai kód határoz meg. Az evolúciónak tehát rendelkezésére áll néhány olyan, az aminosavak „cserélgetésével” könnyen változtatható paraméter, amivel a kívánt szelektivitású és funkciójú ioncsatornát elő lehet állítani.

Az ioncsatorna-modell geometriai jellemzői közé sorolom azt a kérdést, hogy az $\text{O}^{1/2-}$ ionok miképpen helyezkednek el a szelektív szűrőben, mennyire mobilisak, stb. Ezek a kérdések általában a strukturális biológusok részéről merültek fel, akik a szerkezet apró részleteinek nagy jelentőséget tulajdonítanak. Kötelességünk volt ezeket a kérdéseket megvizsgálni, habár sejtettük, hogy az eredmény az lesz, hogy a szerkezet apró részletei nem igazán számítanak. A kapott eredmények, miszerint hogy mennyire nem számítanak, még minket is megleptek.

Az első kérdés, ami felmerült, az volt, hogy nem okoz-e az a merev fal, amivel az $\text{O}^{1/2-}$ ionokat a $-H/2 + 1.4 < x < H/2 - 1.4$ Å intervallumban tartjuk (ezek a falak a szabadon mozgó ionok számára természetesen nem léteznek) olyan strukturális hatásokat, amik komolyan befolyásolják a szelektivitást. A 6.22a ábra belső paneljén is látható, hogy az $\text{O}^{1/2-}$ ionok koncentrációja meredeken emelkedik az őket a szűrőbe bezáró merev fal mellett. A [MGN⁺09]



6.25. ábra. Az Almers-McCleskey-kísérlet reprodukálásához használt csatornamodelle $[CaCl_2] = 0$ és $[CaCl_2] = 10^{-6}$ M esetekre kapott koncentrációprofilok a szövegben felsorolt négy esetre (forrás: [GFB⁺11]).



6.26. ábra. A Chung és *mtsai.* által használt geometria (ld. 6.5a ábra [64]) úgy, (a) ahogy Chung és *mtsai.* használták, azaz a szelektív szűrő töltései a szűrőn kívül, a fehérje „testében”, a „fal mögött” rögzített pozíciókban helyezkednek el (kis piros gömbök), és úgy, (b) hogy a szelektív szűrő nyolc mozgékony $O^{1/2-}$ iont tartalmaz (nagy piros gömbök). A kék gömbök negatív, míg a sárga gömbök pozitív parciális töltéseket jelképeznek. A fehérje dielektromos állandója 2. A többi részletért ld. a [64] és [BNH⁺08] referenciákat (forrás: [BNH⁺08]).

publikációkban bevezettünk egy

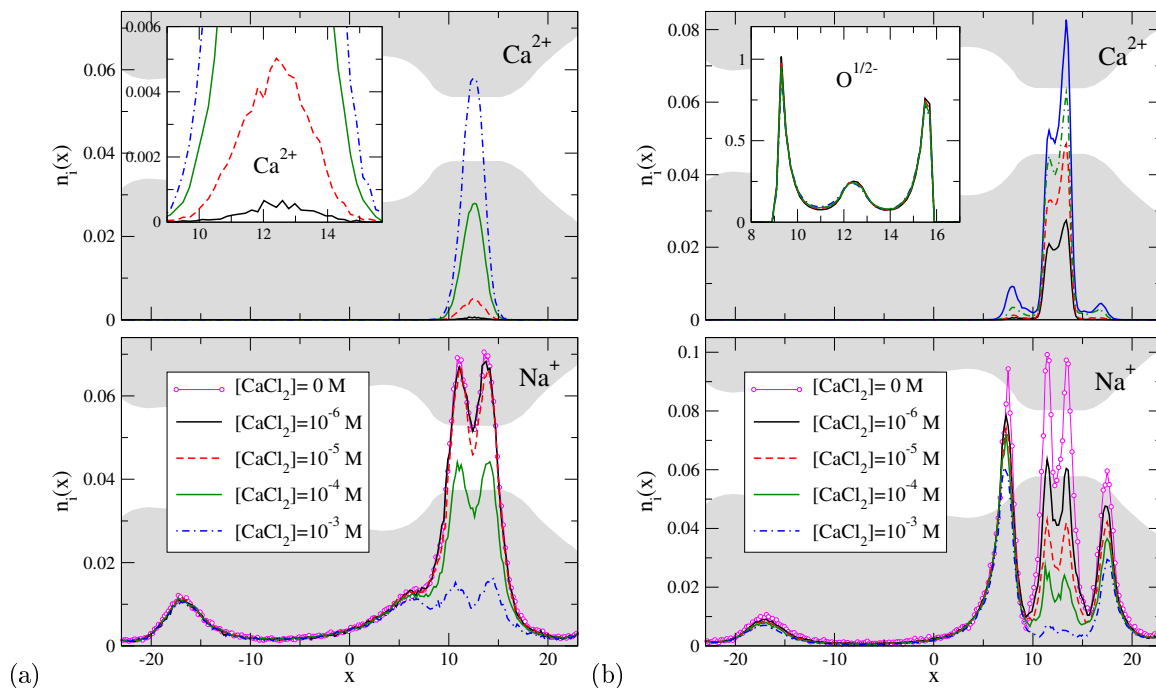
$$\exp(-u_{\text{conf}}(x)/kT) = 0.5 + 0.5 \tanh [\pm a(x \pm H_c)], \quad (6.18)$$

függvényt, ami az oxigénionokat szűrőben tartó egy-részecske potenciált ($u_{\text{conf}}(x)$) definiálja. Ez egy lágy potenciál, ahol az a -paraméter szabályozza a potenciál „lágyságát” ($H_c = H/2 - 1.4$ Å). A függvény alakja (ld. 6.24a ábra) azt mutatja, hogy az $O^{1/2-}$ ionok jelenléte ugyanolyan mértékben lesz valószínű az adott térfogaton különböző a paraméterek mellett (az ily módon értelmezett „térfogat” tehát konstans, ha H_c nem változik).

Ha ezzel a függvénnyel tartjuk az $O^{1/2-}$ ionokat a szűrőben, akkor a 6.24b ábrán látható görbéket kapjuk a szokásos Almers-McCleskey-kísérlet esetén. A Ca^{2+} és Na^{+} -ionok versengése szempontjából tehát nem nagyon számít, hogy mennyire lágy ez a potenciál. A 6.24c ábrán az látható, hogy a Ca^{2+} és Na^{+} profilok alakja nagyon hasonló a különböző értékei mellett annak ellenére, hogy az $O^{1/2-}$ -profilok jelentősen különböznek. Ez megint alátámasztja a CSC mechanizmus azon eredményét, hogy a szelektivitás legfontosabb meghatározója az $O^{1/2-}$ ionok által elfoglalt térfogat (ebben az esetben a kiterjesztett, valószínűségi értelemben).

Egy másik publikációkban [GFB⁺11] azt vizsgáltuk meg, hogy mennyire befolyásolja az eredményeket az $O^{1/2-}$ ionok flexibilitása. Az nyilvánvalónak tűnt (és egy szokásos kritika a biológusok részéről), hogy az a feltételezés miszerint az $O^{1/2-}$ ionok teljesen mozgékonyak lehetnek a rendelkezésre álló térfogaton belül, nem reális. Megvizsgáltuk tehát, hogy mi történik a következő esetekben.

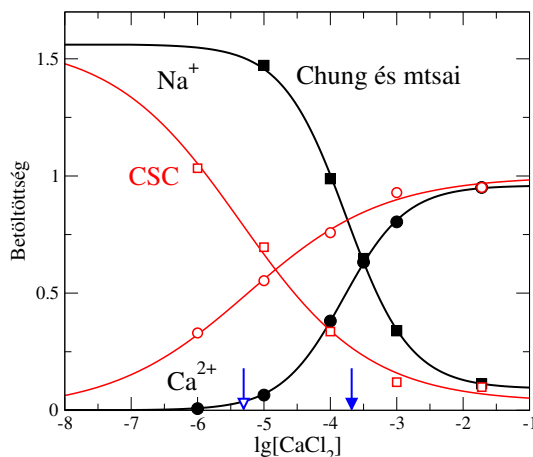
- (A) Az $O^{1/2-}$ ionok maximálisan mozgékonyak (a szokásos, „flexibilis” eset).
- (B) Négy $O^{1/2-}$ párt egymáshoz képest eltolva 3.6 Å hosszúságú tartományokba zárunk be („korlátozott” eset, ld. a [GFB⁺11] publikáció 2. ábráját).
- (C) Az $O^{1/2-}$ ionokat fix pozíciókban rögzítjük („fix” eset, a pozíciók kiválasztásáról ld. [GFB⁺11] – tulajdonképpen véletlenszerűen kiválasztott egyensúlyi konfigurációról van szó).
- (D) Tíz különböző fixált pozícióban kapott szimuláció eredményeit átlagoljuk („fix-átlag” eset).



6.27. ábra. Az ionok tengely-menti vonalsűrűsége a (a) Chung-modell esetében (ld. 6.26a ábra) illetve (b) ugyanebben a geometriában, de a szűrőben mozgó mobilis $O^{1/2-}$ ionokkal (ld. 6.26b ábra) különböző Ca^{2+} -koncentrációkra. Az (a) ábra kis panelja a Ca^{2+} -profilokat mutatja kisebb értékek esetén, míg a (b) ábra kis panelja az $O^{1/2-}$ -profilokat mutatja (forrás: [BNH⁺08]).

Azt a meglepő eredményt kaptuk, hogy a szelektivitás (akár az egyensúlyi, akár a dinamikai szelektivitást nézzük), alig függ attól, hogy hol vannak és mit csinálnak az $O^{1/2-}$ ionok. Az olvasót a részletekért a megfelelő publikációhoz [GFB⁺11] utalnám, itt csak néhány sűrűségprofil mutat meg (ld. 6.25 ábra). Az ábra fő tanulsága, hogy akárhogy is néznek ki az $O^{1/2-}$ -profilok, a Na^+ -profilok mindig $[CaCl_2] = 10^{-6}$ M koncentrációnál esnek a Ca^{2+} -mentes esetben mutatott értékük felére. Akár maximálisan mozgékonyak az $O^{1/2-}$ ionok, akár maximálisan merevek, ez az eredmény nem változik. A görbék alakja természetesen változik, ami jelentősen befolyásolja az áram nagyságát, de a Ca^{2+} vs. Na^+ versenyt alig. Az egyik legérdekesebb eredményt a 6.25d ábra mutatja, ahol a 10 fix oxigénnel futtatott szimuláció eredményeinek átlaga látható. Már 10 $O^{1/2-}$ -konfigurációra kapott átlag is a „flexibilis” esethez nagyon hasonló eredményt ad. A „flexibilis” eset nagyon sok ilyen fix $O^{1/2-}$ -konfigurációs szimuláció átlagának tekinthető.

Végezetül még azt a kérdést vizsgálom meg, hogy mekkora hatása van annak, ha az $O^{1/2-}$ ionok nem a szűrőn belülre helyezett, térfogattal rendelkező strukturális ionok, hanem Chung és mtsai. [64] modelljének megfelelően a fehérje „testében” a fal mögött fixált pozíciókban lévő ponttöltések. Ahogy azt már említettem, a Corry és mtsai. [64] által használt 18 mM-nál nagyobb Ca^{2+} -koncentrációkra futtatott BD szimulációkból kapott eredményekből az 1 μ M-os tartományra történő extrapoláció gyanús volta a Chung-modell beprogramozására és tanulmányozására sarkallt bennünket. Nem volt könnyű a modell részleteit kihüvelyezni a cikkükből, de az energia- és koncentrációprofilok esetében kapott egyezés (ld. a [BNH⁺08] publikáció 3-4. ábráit) azt jelzi, hogy ez minden bizonnyal sikerült. GCMC szimulációink azt mutatják,



6.28. ábra. A 6.27 ábrán látható profilokhoz tartozó betöltöttségi görbék (forrás: [BNH⁺08]).

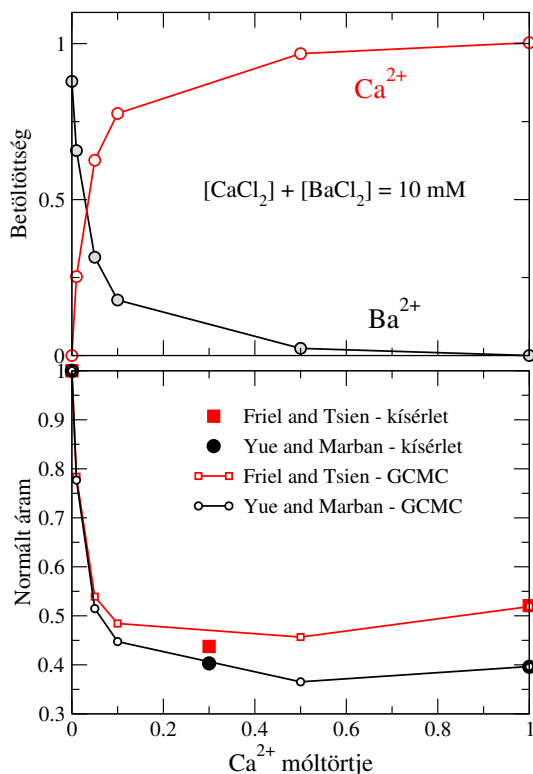
hogy a 6.26a ábrán látható modelleszatorna nem képes produkálni a Corry és mtsai. által az extrapolációval produkált mikromólos Ca^{2+} -blokkot. A 6.27a ábrán látható profilok azt mutatják, hogy több, mint 10^{-4} M Ca^{2+} -ion szükséges ahhoz, hogy kiszorítsa a Na^{+} -ionokat a szűrőből. A Ca^{2+} -profilok azt jelzik, hogy a Ca^{2+} mennyisége a szűrőben elhanyagolható $[\text{CaCl}_2] = 10^{-6}$ M-nál, és a Na^{+} -ionok mennyisége sem csökken. A betöltöttségi görbék ezt egyértelműen mutatják (ld. 6.28 ábra).

Annak ellenére, hogy a fehérje dielektromos állandója egy kis érték volt ($\epsilon_{\text{pr}} = 2$), a Ca^{2+} vs. Na^{+} szelektivitás elmaradt a várttól. Ezt véleményünk szerint főképp az okozta, hogy a Chung-modellben a strukturális töltések nem a szűrőben helyezkedtek el, hanem a fehérjében: a szűrő tehát gyakorlatilag „üres” volt (ha a kontinuum-víztől most eltekintünk). Az ionoknak nem kell a rendelkezésre álló helyért küzdeni és a CSC mechanizmus nem tudja kifejteni jótékony hatását. Ezért úgy döntöttünk, hogy „megjavítjuk” a Chung-modellt és a megszokott nyolc $\text{O}^{1/2-}$ iont elhelyezzük a modell szelektív szűrőjében (ld. 6.26b ábra). Minden mást változatlanul hagytunk, és megismételtük a szimulációkat. Ez a változtatás látványos javulást hozott a szelektivitásban: kevesebb, mint 10^{-5} M Ca^{2+} a felére csökkenti a Na^{+} -ionok számát a szűrőben (ld. 6.27b és 6.28 ábrák).

Végül fel szeretném hívni a figyelmet arra a szintén nem elhanyagolható tényre, hogy a Chung-modell nem vezeti a Ca^{2+} -ionokat, Ca-csatornának tehát bajosan nevezhető. A nagy vízzel töltött üreg a szűrőtől balra ugyanis olyan mértékű dielektromos gátat képez a Ca^{2+} -ionok számára (ez a SELF-tag), hogy ebben a tartományban gyakorlatilag nincs Ca^{2+} . Corry és mtsai. [64] az általuk használt nagy feszültség miatt voltak képesek Ca^{2+} -ionokat áthajtani a csatornán, de kísérleti tény, hogy a Ca-csatorna kis hajtóerő esetén is vezet. Ahhoz, hogy ebből a geometriából egy valódi Ca-csatornát fabrikáljunk, töltött vagy poláros csoportokat kell elhelyezni az üreg mentén (hidrofillé kell tenni).

6.8. A Ca-csatornára vonatkozó kísérleti adatok reprodukálása

Ebben a szakaszban lerögzíttem az L-típusú Ca-csatorna geometriai paramétereit: egy $R = 3.5$ Å sugarú, $H = 10$ Å hosszú és nyolc mozgékony $\text{O}^{1/2-}$ iont tartalmazó szelektív szűrőt egy

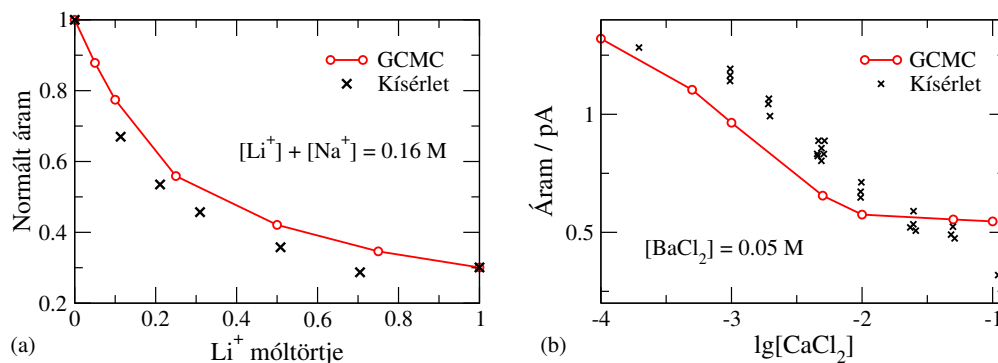


6.29. ábra. Móltört-kísérlet CaCl_2 - BaCl_2 elegyre (az összkoncentráció 10 mM). (a) A betöltöttségi görbék a Ca^{2+} -móltört ($[\text{Ca}^{2+}]/10 \text{ mM}$) függvényében (itt és ebben szakaszban az összes ábrán az $\epsilon_{\text{pr}} = 10$ és $R = 3.5 \text{ \AA}$ paraméterekkel rögzített csatornamodellünket használom). (b) Normált áram a Ca^{2+} -móltört függvényében Friel és Tsien [100] illetve Yue és Marban [310] kísérleteivel összehasonlítva. A $D_{\text{Ca}^{2+}}/D_{\text{Ba}^{2+}}$ értékeket a 0 és 1 móltörtű pontokhoz illesztettük (0.28 illetve 0.214 jött ki a két kísérlet esetében, forrás: [GB08]).

$\epsilon_{\text{pr}} = 10$ dielektromos állandójú fehérje vesz körül. Ez a modell, mint láttuk, reprodukálja az Almers-McCleskey-kísérlet mikromólos Ca^{2+} -blokkját (ld. 6.5 szakasz). Felmerül azonban a kérdés, hogy alkalmas-e más kísérletek (legalább kvalitatív) reprodukálására? Ebben a szakaszban ezt a kérdést vizsgálom meg.

Nézzük először azonos töltésű, de különböző nagyságú ionok versengését a szelektív szűrőért. A Ca^{2+} vs. Ba^{2+} szelektivitásra két kísérletet is találtunk az irodalomban. Mind Friel és Tsien [100], mind Yue és Marban [310] egy Ca^{2+} vs. Ba^{2+} móltört-kísérletet hajtottak végre, ahol a Ca^{2+} és Ba^{2+} -ionok összkoncentrációját 10 mM konstans értéken tartották, változtatták a Ca^{2+} móltörtjét, és mérték a csatornán át folyó áramot. Eredményeik kismértékben különböznek, amiket azzal magyaráztak, hogy a Ca-csatornákat különböző sejtekből vették. Mindkét mérés anomális (AMFE) de legalábbis a lineáristól nagymértékben eltérő viselkedést mutatott (ld. 6.29 ábra).

Elvégeztük a GCMC szimulációkat a fent említett modell használatával erre a móltört-kísérletre [BVH⁺09a]. A kapott koncentrácioprofilokat az INP egyenlettel elemeztük. Az áramokat a zérus móltörtű ponttal normáltuk, így csak a $D_{\text{Ca}^{2+}}/D_{\text{Ba}^{2+}}$ diffúziós együttható arány maradt, mint illeszthető paraméter. Ezeket az 1-es móltörtű pontban kapott kísérleti értékekhez illesztettük, és a 0.28 értéket kaptuk a Friel-Tsien-kísérlet, illetve a 0.214 értéket



6.30. ábra. (a) Móltört-kísérlet LiCl-NaCl elegyre (az összkoncentráció 0.16 M). A normált áram (a 0 móltörtön kapott értékkel normálva) a Li⁺-móltört ([Li⁺]/0.16 M) függvényében Prod'hom és mtsai. [223] kísérleti eredményeivel (× szimbólumok) összehasonlítva. (b) CaCl₂ adagolása konstans 50 mM-os BaCl₂ háttérhez. Az elektromos áram lg[CaCl₂] függvényében Hess és mtsai. [126] kísérleti eredményeivel (× szimbólumok) összehasonlítva (forrás: [BVH⁺09a]).

a Yue-Marban-kísérlet esetén. A 0 és 1 közötti értékek tehát a modell illetve a rá alapozott számítások predikciói. Az eredményeket a 6.29 ábra alsó panelje mutatja. A kísérleti adatokkal való egyezés kielégítő.

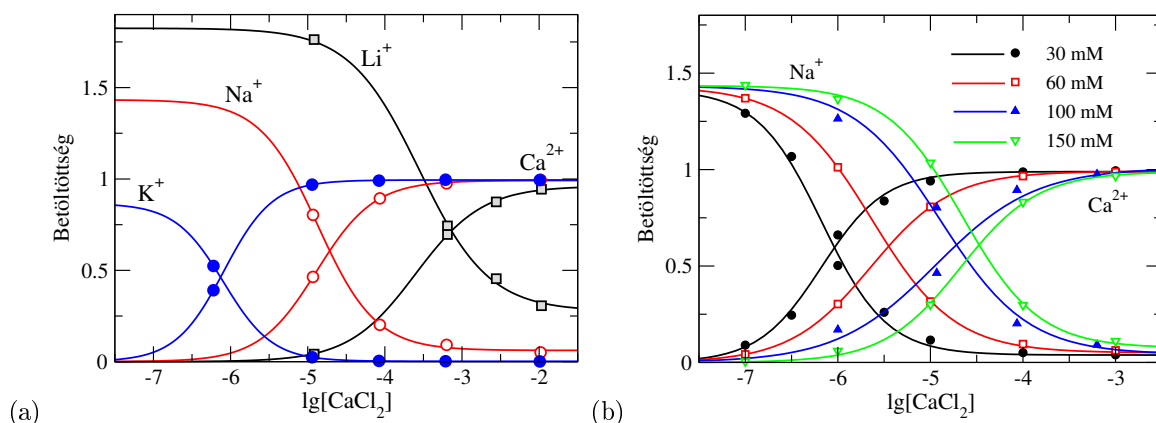
Az anomális viselkedést az okozza, hogy a Ca-csatorna szelektív a kis Ca²⁺-ionra a nagy Ba²⁺-ionnal szemben (ld. a 6.29 ábra felső panelje). Ez a fajta szelektivitás nem meglepő, mivel a CSC mechanizmusból egyenesen következik: a kis ion kisebb kizárt térfogatban képes az O^{1/2-} ionok semlegesítéséhez szükséges töltést szállítani. A jelenséget korábbi publikációinkban is kimutattuk [BHB01], de az itt bemutatott eredmények a [GB08] publikációból származnak. A szelektivitást energetikai szempontból is megvizsgáltuk, és azt találtuk, hogy annak okozója egyértelműen a HS-tag (ld. a [BGH⁺11] publikáció 11. ábráját). A koncentrációprofilok szemügyre vehetők a [GB08] publikáció 9. vagy a [BVH⁺09a] publikáció 2. ábráján. Ez utóbbi cikk a Na⁺ vs. K⁺ szelektivitásra kapott eredményeket is tartalmazza.

Később rábukkantunk két további kísérletre, ahol azonos töltésű ionok szelektivitásáról volt szó. Az egyikben Prod'hom és mtsai. [223] LiCl és NaCl elegyét használták és a teljes koncentrációt 160 mM értéken tartották. Ebben az esetben a $D_{\text{Li}^+}/D_{\text{Na}^+}$ arányt a 0 és 1 móltörtű pontokhoz illesztettük. Hess és mtsai. [126] szintén CaCl₂-BaCl₂ elegyet használtak, de ők CaCl₂-ot adagoltak 50 mM BaCl₂-hoz. Ebben az esetben a $D_{\text{Ca}^{2+}}$ -t és $D_{\text{Ba}^{2+}}$ -t olyan mérési adatokhoz illesztettük, amikor vagy csak CaCl₂ vagy csak BaCl₂ volt jelen a rendszerben. Az eredményeket a 6.30 ábra mutatja. Az egyezés a kísérletek és a modellszámítások között megint csak meggyőző.

Úgy tűnik tehát, hogy a modellünk kvalitatíve megfelelően reprodukálja a különböző töltésű ionok és a különböző méretű ionok közti versengést egyaránt. A kísérletekkel való összehasonlítást illetően azonban van egy kis probléma. Képzeljük el a következő termodinamikai ciklust:

- (1) a Na⁺-ion Ca²⁺-ionnal versenyez,
- (2) a Na⁺-ion Li⁺-ionnal versenyez, illetve
- (3) a Li⁺-ion Ca²⁺-ionnal versenyez.

Az eddigi eredmények azt jelzik, hogy az első két szelektivitást jól tudjuk reprodukálni: a három versengő ion $\Delta\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ többlet kémiai potenciál értékeit tehát nagyságrendben jól szá-



6.31. ábra. (a) Betöltöttségi görbék, amikor a Ca²⁺ különböző 100 mM koncentrációjú monovalens ionokkal versenyez, illetve amikor (b) különböző koncentrációjú Na⁺-ionokkal versenyez (forrás: [BVH⁺09a]).

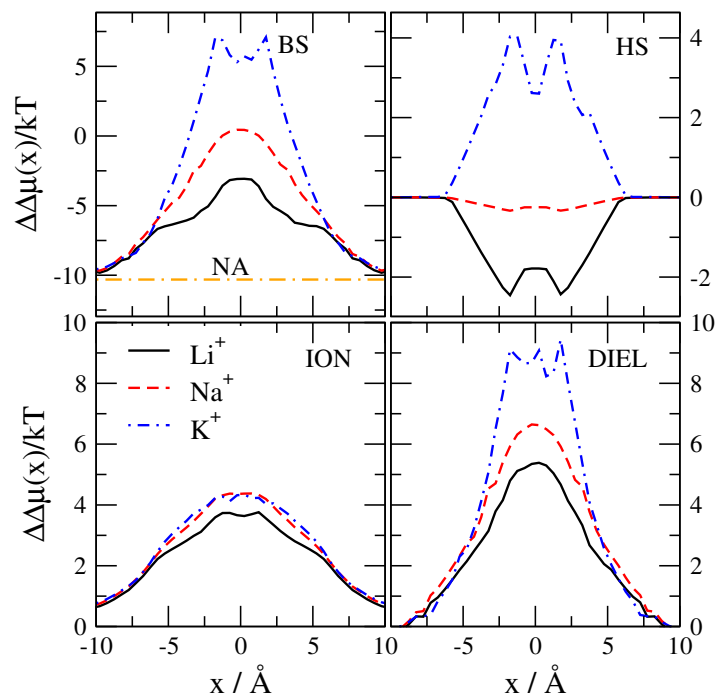
mítjuk. A termodinamikai ciklus miatt a (3) szelektivitást is jól kellene reprodukálnunk.

Felmerült tehát a kérdés, hogy mi történik, ha a monovalens iont, amivel a Ca²⁺ versenyez, kicseréljük egy másik monovalens ionra, vagy ha megváltoztatjuk a monovalens ion koncentrációját. Elvégeztük ezeket a szimulációkat és a 6.31 ábrán látható eredményeket kaptuk. Ezek azt mutatják, hogy a Ca²⁺ vs. monovalens szelektivitás függ attól, hogy a Ca²⁺-ionnak mekkora monovalens ionnal kell versenyeznie, illetve hogy ez a monovalens ion milyen koncentrációjú tömbfázisból érkezik. A Ca²⁺ pl. könnyebben szorítja ki a nagy K⁺ iont a szűrőből, mint a kisebb Na⁺-iont. A szelektivásban (OC₅₀) megjelenő változás több, mint egy nagyságrend (a lg[CaCl₂] tengely mentén való elcsúszásról beszélek). Hasonlóan, a 30 mM-os NaCl áramát a Ca²⁺ két nagyságrenddel kisebb Ca²⁺-koncentráción képes blokkolni, mint a 150 mM-os NaCl áramát.

Ha belegondolunk az energetikai analízisbe, akkor beláthatjuk, hogy ez így van rendjén. Különböző koncentrációjú NaCl esetén a Na⁺ számbeli fölénye (NA-tag) változik, ami szükségképpen a szelektivitás (BS) megváltozását vonja maga után. A különböző méretű monovalens ionok esetében a HS, ION és DIEL előnyöket a 6.32 ábra mutatja.

A probléma csak ott van, hogy a kísérletek tanúsága szerint a Ca²⁺ mindig 1 μ M-nál blokkol függetlenül attól, hogy 30, 150, vagy 200 mM-os NaCl-dal kell versenyeznie [13, 127, 151, 235]. Másrészt a LiCl-dal folytatott kísérletek [153, 154, 163] azt mutatták, hogy a Ca²⁺ a Li⁺ áramát is 1 μ M-nál blokkolja. Ebben a tekintetben tehát teljes ellentmondás van az elméleti predikciók és a kísérleti adatok között.

Véleményünk szerint ebben az ellentmondásban az elméletnek van igaza. A megoldás kulcsa abban rejlik, hogy az összes eddigi ábrán a [CaCl₂] az oldatban oldott állapotban lévő „szabad” Ca²⁺ mennyiségét jelentette. A szabad Ca²⁺ mennyiségét komplexképző kelátorokkal (általában EDTA vagy EGTA) állították be és nem mérték, hanem számolták, mégpedig Fabiato programjával [89, 90]. Ez a program egy heurisztikus leírason alapszik, ahol az ionkelátor kötést a kémiai egyensúlyok számításának eszköztárával kezelték, ahol a reagensek koncentrációit használták az aktivitásuk helyett. Ez a leírásmód nem ad számot arról, hogy a Ca²⁺-ion a kelátor kötőhelyéért ugyanolyan versenyben van a monovalens ionokkal, mint a Ca-csatorna szelektív szűrőjében lévő kötőhelyért (mindkettő COO⁻ csoportokban gazdag tartomány). Ha tehát megváltozik a monovalens kation $\Delta\mu_i^{\text{EX}}(\text{chelator})$ -je vagy a NA-tag,



6.32. ábra. Az egyensúlyi szelektivitás (BS), a számbeli fölény (NA) illetve az EX-előny HS, ION és DIEL komponensei Ca^{2+} vs. különböző monovalens ionok (Li^+ , Na^+ , K^+) versenye esetén az IC₅₀-pontban: $[\text{CaCl}_2] = 10^{-6}$ M ill. $[\text{NaCl}] = 30$ mM (forrás: [BGH⁺11]).

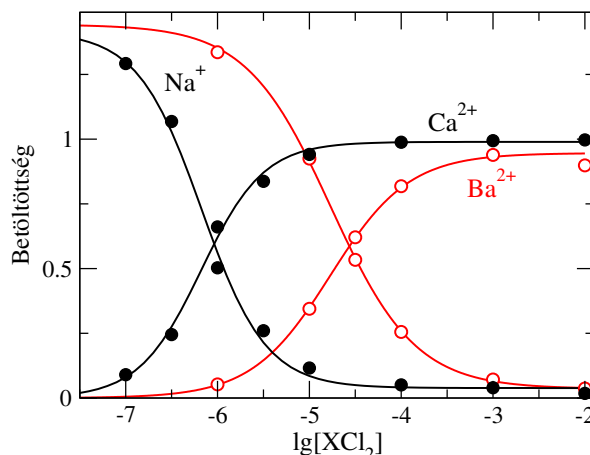
akkor szükségképpen a kelátor Ca^{2+} -kötő képességének is meg kell változni. Ez jelen pillanatban egy hipotézis, és amíg az elektrofiziológusok nem jönnek elő új kísérletekkel úgy, hogy a szabad Ca^{2+} koncentrációját közvetlenül mérik (vagy jobb elmélettel becslik), addig nem tudjuk 100 %-os biztonsággal kijelenteni, hogy ez a helyes álláspont.

Vannak mindenesetre más kísérleti eredmények, amik a mi hipotézisünket támasztják alá. Kuo és Hess [153] az Almers-McCleskey-féle kísérleti elrendezésben megváltoztatták a NaCl koncentrációját 0.1 M-ról 0.3 M-ra, és azt találták, hogy az IC₅₀ 3.5 μM -ról kétszeresére változott. Ha az IC₅₀ nagysága 100-150 mM-nál nem is egyezik a mi predikcióinkkal (ld. 6.31b ábra), a változás ténye mellettünk szól.

Egy másik kísérletben Kostyuk és mtsai. [151] Ca^{2+} -ot illetve Ba^{2+} -ot versenyeztettek 30 mM-os NaCl-dal, és azt találták, hogy a szelektivitás eltolódik mégpedig hasonló mértékben, mint ami a mi szimulációinkból következik (ld. 6.33 ábra). Mivel ebben az esetben ugyanaz a mechanizmus érvényesül, ez az eredmény a mi elképzelésünk egyik legerősebb alátámasztása, már csak azért is, mivel a kísérletben a Ca^{2+} és Ba^{2+} esetében is ugyanaz a monovalens háttér, így a Fabiato-egyenlet által a monovalens ionok nem megfelelő kezelése miatt bevitt hibák kioltják egymást.

Fontos rámutatni, hogy ha igazunk van, és a kelátorok használata miatt a kísérletekben ábrázolt szabad Ca^{2+} -koncentrációkat fenntartással kell kezelni, akkor az Almers-McCleskey-kísérlet 1 μM -os Ca^{2+} -blokkját is fenntartással kell kezelni. Ha új kísérleti bizonyítékok mérülnének fel (erre sajnos nem sok esély van), akkor a csatornamodell paramétereinek változtatásával (ϵ_{pr} és R) a modellt könnyen az új adatokhoz tudnánk illeszteni.

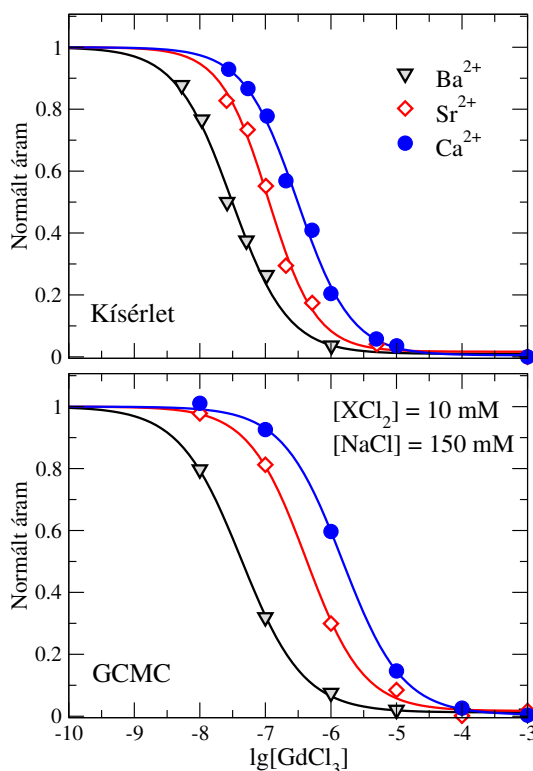
Az L-típusú Ca-csatornának a különböző kationok esetében mutatott viselkedését illetően



6.33. ábra. Betöltöttségi görbék arra a két esetre, amikor CaCl_2 -ot illetve BaCl_2 -ot adagolunk 30 mM-os NaCl -hoz (forrás: [BVH⁺09a]).

van még egy nagyon biztos lábakon álló kísérleti tény, ami első ránézésre szintén ellentmond az intuíciónak. Ha csak egy adott iont tartalmazó oldatban vizsgálják a csatorna vezetését (tehát nem versenyről van szó), akkor a kísérletek tanúsága szerint a Ca -csatorna jobban vezeti a nagyobb és monovalens ionokat, mint a kisebb és divalens ionokat. Egészen pontosan a következő sorrendről van szó: $\text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$. Ha viszont két kation versengéséről van szó, akkor a csatorna a kisebb és divalens kationnak kedvez, és pontosan a fenti sorrend fordítottját kapjuk [96, 126, 165, 231]. A látszólagos ellentmondás magyarázata (ami teljes összhangban áll a modellünkkel és a CSC mechanizmussal) az, hogy a Ca -csatorna nem feltétlenül azt az iont vezeti jobban, amit a szelektív szűrője nagyobb valószínűséggel megköt. Éppen ez az erős kötődés lecsökkenti az adott ion mozgékonyását, ami a mi formalizmusunkban a diffúziós állandóban jelenik meg. A két dolog a NP egyenletben szépen szétválik: ha nincs verseny, akkor D_i határozza meg az adott ion fluxusát, verseny esetén viszont a koncentráció is szerepet játszik, és a mozgékonyabb iont a kevésbé mozgékony, de jobban kötődő ion kiszorítja a szűrőből. Ezt a mechanizmust DMC szimulációkkal is megvilágítottuk [RBK10].

Láttuk, hogy a Ca^{2+} -ionok blokkolják a monovalens ionok áramát, de amikor elegendően sok van belőlük, akkor ők lesznek azok az ionok, amiket vezet a Ca -csatorna. A trivalens (három-vegyértékű) ionokkal (pl. Gd^{3+}) más a helyzet annyiban, hogy ők is blokkolják a mono- és divalens ionok áramát, de ők maguk nem vezetnek [18, 28, 35, 162, 203]. Az ezekre vonatkozó kísérleteket egy teljes sejten szokták végrehajtani, ahol a sejt membránja számos Ca -csatornát (meg sok minden mást is) tartalmazhat. Ezért nehéz egymástól elválasztani a különböző csatornák által vezetett áramokat. Ráadásul a Ca -csatornák egy része inaktív állapotban lehet, tehát azt is figyelembe kell venni, hogy a Gd^{3+} adagolása a Ca -csatorna deaktiválásához vagy a nyitott csatornák blokkolásához járul hozzá. Eszerint a trivalens ionok által végzett blokkot két csoportba osztják a következő módon. Két feszültségimpulzussal dolgoznak, és mindegyik után az áram csökkenő tendenciát mutat. Ezután megnézik, hogy hányad részére csökken az áram adott koncentrációjú Gd^{3+} jelenlétében ahhoz képest, amikor nincs jelen Gd^{3+} (hasonlóan az Almers-McCleskey-kísérlethez, csak itt Gd^{3+} -t adagolnak

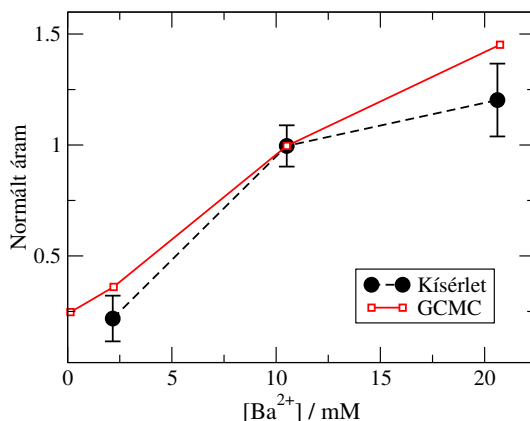


6.34. ábra. Normált áram görbék arra az esetre, amikor Gd^{3+} -ot adagolunk 150 mM NaCl-hoz illetve 10 mM divalens ionhoz (Ca^{2+} , Sr^{2+} vagy Ba^{2+}). A felső panel Babich és *mtsai*. [18] kísérleti eredményeit mutatja a „*tonic*” blokkokra (ld. szöveg), míg az alsó ábra a mi számítási eredményeinket mutatja (forrás: [MBV⁺10]).

konstans NaCl és divalens háttérhez). Az első impulzus utáni maximum áramot nézve „*tonic*” blokkról, a második impulzus utáni maximum áramot nézve „*use-dependent*” blokkokról beszélnek. Azt tartják, hogy az előbbi a csatornák inaktiválásának, míg a második a nyitott csatornák blokkolásának köszönhető. Azt is feltételezik (hogy mire alapozva, azt sose sikerült megértenem), hogy a két blokk két különböző kötőhelyen történik.

Ezzel szemben mi azt feltételeztük [MBV⁺10], hogy a két blokk ugyanazon a kötőhelyen, azaz a Ca-csatorna szelektív szűrőjében megy végbe (Babich és *mtsai* [18] ebben nem értenek velünk egyet). A kétféle blokkra vonatkozó kísérleti eredmények azt illetően, hogy milyen Gd^{3+} -koncentráción következik be a blokk, nem nagyon térnek el egymástól, legalábbis kevésbé, mint amekkora pontossággal én a számításokkal való reprodukálást illetően elégedett lennék. Mivel azonban a „*tonic*” blokkra sokkal több a kísérleti adat, mi ezzel hasonlítjuk össze eredményeinket. Az összehasonlításban tehát hallgatólagosan azt feltételezem, hogy a Gd^{3+} jelenléte ugyanolyan mértékben befolyásolja a csatorna inaktiválásának és a nyitott csatorna blokkolásának valószínűségét. Ha igazunk van, és tényleg a szelektív szűrő mindkét blokk támadási pontja, akkor ez a feltételezés értelmes.

A Babich és *mtsai*. [18] által végrehajtott kísérletekben fokozatosan GdCl_3 -ot adagoltak egy 150 mM NaCl-ot és 10 mM divalens só (CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂) tartalmazó oldathoz (ld. 6.34 felső ábra). Nem használtak kelátorokat, ezért az abból eredő bizonytalanság nem jelenik meg a mérési eredményekben, de mivel nanomólos koncentrációkra kellett hígítani, nem le-



6.35. ábra. A BaCl_2 adagolásának hatása a teljes normált áramra 150 mM NaCl és 25 nM GdCl_3 jelenléte esetén. A $D_{\text{Ba}^{2+}}/D_{\text{Na}^{+}} = 0.3$ értéket használtuk [GB08], és úgy normáltunk, hogy a 10 mM Ba^{2+} -koncentrációnál kapjuk vissza a kísérleti értéket (forrás: [MBV⁺10]).

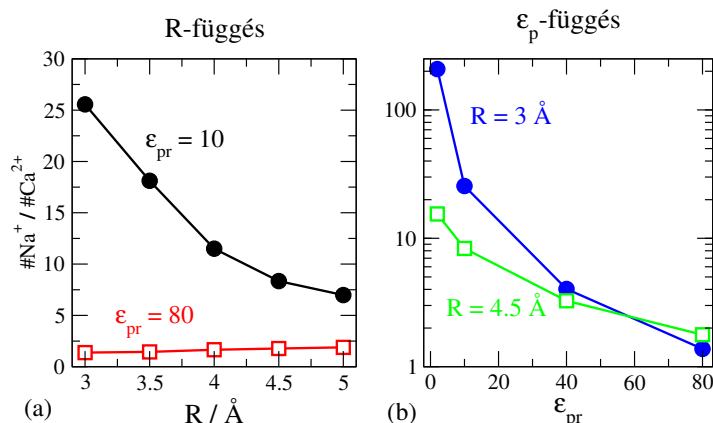
hetetlen, hogy a szabad Gd^{3+} -koncentrációikat ebben az esetben is fenntartással kell kezelni. Mivel megint csak kvalitatív reprodukcióra törekszünk, ez a bizonytalanság nem zavaró. Az eredményül kapott blokkolási görbék ugyanis a használt divalens iont illetően megfelelő sorrendet mutatnak: a Gd^{3+} -ionok a nagy Ba^{2+} -ot blokkolják legkönnyebben (a legkisebb Gd^{3+} -koncentrációnál) míg a kicsi Ca^{2+} -ot legnehezebben (a legnagyobb Gd^{3+} -koncentrációnál).

Ugyanezt a sorrendet szimulációink reprodukálják (ld. 6.34 alsó ábra, a Gd^{3+} átmérőjére az 1.876 Å értéket használtuk). A blokkolási-görbék egy érdekes tulajdonsága, hogy a normált áram gyakorlatilag független mind a $D_{\text{Gd}^{3+}}/D_{\text{Na}^{+}}$, mind a $D_{\text{X}^{2+}}/D_{\text{Na}^{+}}$ diffúziós állandó aránytól. Ennek részben az az oka, hogy a Gd^{3+} nem vezet, részben az, hogy a Gd^{3+} adagolása ugyanolyan hatással van a X^{2+} és Na^{+} profilokra (ld. az [MBV⁺10] publikációnkban bemutatott analízist).

A blokk pontos helyét illetően én nem aggodom, részben a „*tonic*” és „*use-dependent*” blokkok közti különbség, részben a Gd^{3+} -hígításban rejlő lehetséges bizonytalanságok miatt. Egy ilyen egyszerű modelltől mindenesetre ez szerintem szép teljesítmény (hangsúlyoznám, hogy a $\epsilon_{\text{pr}} = 10$ és $R = 3.5$ Å paramétereket ebben a szakaszban végig változatlanul hagytuk). A három ion versengése attól függően, hogy milyen koncentrációkat választunk, változatos viselkedésre ad lehetőséget. Ezek közül némelyiket tárgyaljuk a [MBV⁺10] publikációnkban. Az egyik legérdekesebb, amire kísérleti eredményt is találtunk, az, hogy divalens iont (Ba^{2+} -ot) adagolunk a rendszerhez a monovalens és a trivalens ion állandó mennyisége mellett ($[\text{NaCl}] = 10$ mM és $[\text{GdCl}_3] = 25$ nM). Az eredmény a 6.35 ábrán látható. A Ba^{2+} -ionok adagolásával az áram nő. Ennek az a magyarázata, hogy a Ba^{2+} jobban képes a kis mennyiségű (25 nM!!!) Gd^{3+} -mal versenyezni, mint a Na^{+} , ezért a Gd^{3+} öt kevésbé képes blokkolni. Minél több van belőle (számbeli fölény, NA-tag), annál kevésbé képes blokkolni, tehát az áram nő.

6.9. A Na-csatornára vonatkozó eredmények

A Na-csatornától elvárjuk, hogy a Na^{+} -iont preferálja mind a Ca^{2+} , mind a K^{+} -ionnal szemben. Ezek a tulajdonságai fontosak az élettani feladatának ellátása szempontjából: az ideg- és izomsejtekbe folyó áram generálása az akciós potenciál továbbítása és indítása közben.



6.36. ábra. A DEKA Na-csatorna egyensúlyi Na⁺ vs. Ca²⁺ szelektivitásának (a) R -függése és (b) ϵ_{pr} -függése ($[NaCl] = 100$ mM, $[CaCl_2] = 17.5$ mM). A betöltöttséget a $-2.5 < x < 2.5$ Å szakaszra számítottuk (forrás: [BNV⁺07]).

Ugyanakkor a Na⁺-áramnak elég nagyoknak is kell lenni.

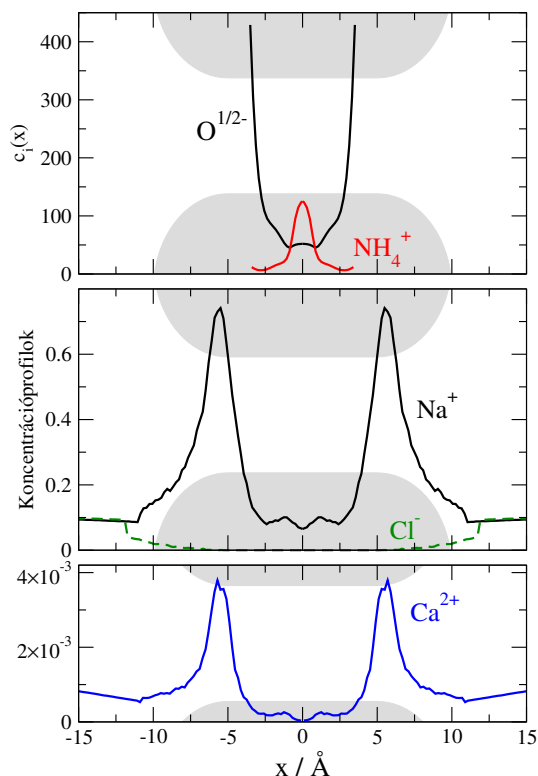
A Na⁺ vs. K⁺ szelektivitást (és vice versa) számos publikációban vizsgálták, de ezekben a vizsgálatokban leginkább az ismert szerkezetű K-csatornára koncentráltak [31, 133, 142, 200–202, 229, 234, 295, 296]. Ezek az elméleti vizsgálatok is azt mutatták, hogy a Természet többféle mechanizmust „dolgozott ki” a Na⁺ vs. K⁺ szelektivitásra, ami nemcsak K- és Na-csatornában jelenik meg, hanem transzporterekben [202] és a Na⁺ által aktivált thrombin fehérjében [53] is. Ez utóbbiak kötőhelyein karboxilcsoportok (is) találhatóak.

A Na-csatornákat illetően nagy változatosság tapasztalható, ami a szelektív szűrőt határoló aminosavak összetételét illeti. Az általunk vizsgált DEKA-lokuszt mellett léteznek teljesen különböző Na-csatornák is. A hámszövetből származó („*epithelial*”) ENaC Na-csatorna szelektív szűrőjét a (G/S)XS lokusz határolja [131, 167, 204, 250], amelyek oldalláncai a pórus felé néznek. A bakteriális NaChBac [230] és NavAb [210] Na-csatornák TLESW aminosavakkal határolt szelektív szűrőiben az oldalláncok a jelek szerint nem a pórus felé néznek (az utóbbi csatornára rendelkezésre áll röntgenszerkezet [210]). A NaChBac csatorna esetében a TLESW → TLEDW mutáció Ca-csatornát eredményezett [311]. Elég nagy tehát a változatosság, és sok a nyitott kérdés, nem világos pl. a COOH csoportok protonáltsági állapota.

A különböző Na-csatornák szelektivitási mechanizmusai tehát sok további vizsgálatot követelnek, nem kizárt, hogy mindegyik csatornában különböző mechanizmust használt az Evolúció. A bakteriális csatornák például öregebbek, mint az idegsejtekben lévő. Az idegsejtek Ca- és Na-csatornái ráadásul a törzsfajlódásnak ugyanabban a szakaszában keletkezhetek, lehetséges hát, hogy egyik a másiktól keletkezett vagy éppen egy közös őstől származnak. A közös szelektivitási mechanizmusuk tehát a Na-csatornák nagy változatossága ellenére sem kizárható.

A DEKA Na-csatornára először egy korábbi modellel kapott eredményeinket publikáltuk [BBE⁺02], ahol a dielektromos állandó értéke állandó volt. Mivel ezek az eredmények részhalmazát képezik a későbbi, dielektromos határfelületet tartalmazó modellel kapott eredményeinknek [BNV⁺07], itt csak a későbbi cikk főbb következtetéseit vázolom.

Az általunk vizsgált DEKA Na-csatorna szelektív szűrőjében a két COO[−] csoport mellett egy pozitív lizin (K) és egy kicsi és semleges alanin van. Szimulációinkban ez utóbbit elhanya-



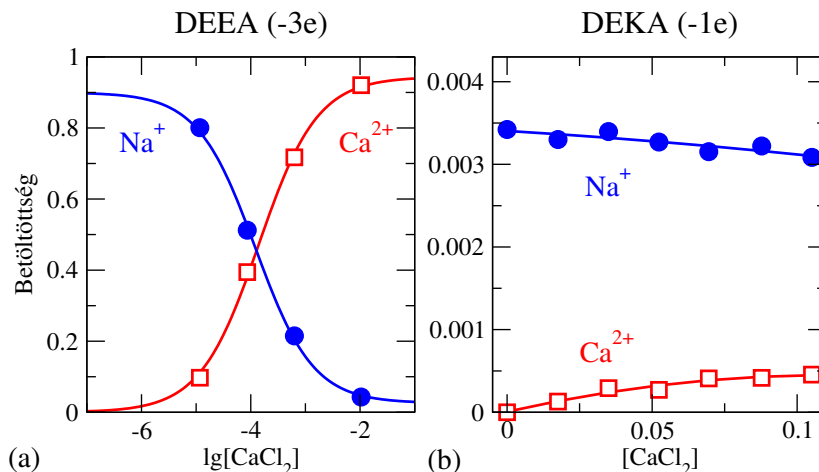
6.37. ábra. A különböző ionok koncentrációprofiljai a DEKA Na-csatornában ($\epsilon_{\text{pr}} = 10$, $R = 3$ Å, $[\text{NaCl}] = 100$ mM, $[\text{CaCl}_2] = 1$ mM, forrás: [BNV⁺07]).

goljuk, míg a lizint egy 3 Å átmérőjű $+1e$ töltésű CHS ionnal (egy NH_4^+ iont reprezentálandó) modellezzük. A D és E aminosavak COO^- csoportjait 4 $\text{O}^{1/2-}$ ionnal modellezzük. A 6.8a ábrán látható „doughnut”-modellben a fehérje dielektromos állandóját $\epsilon_{\text{pr}} = 2$ és 80, a szűrő sugarát $R = 3$ és 5 Å között változtattuk.

Először a Na^+ vs. Ca^{2+} szelektivitást mutatom be. A 6.36 ábra az egyensúlyi szelektivitás R - és ϵ_{pr} -függését mutatja, amikor $[\text{NaCl}] = 100$ mM és $[\text{CaCl}_2] = 17.5$ mM. Látható, hogy a szűrő közepe ($|x| < 2.5$ Å) sokkal több Na^+ -iont tartalmaz, mint Ca^{2+} -iont, és ez a szelektivitás annál erősebb, minél kisebb R illetve ϵ_{pr} . A profilokat a $[\text{NaCl}] = 100$ mM és $[\text{CaCl}_2] = 1$ mM koncentrációkra és az $R = 3$ Å és $\epsilon_{\text{pr}} = 10$ paraméterekre a 6.37 ábra mutatja. Látható, hogy mivel a szelektív szűrő kicsi, zsúfolt és gyengén töltött, az elektrosztatika nem elég erős ahhoz, hogy sok iont vonzzon a szűrőbe. Ez a szűrő, a Ca-csatornáéval ellentétben nem egy kötőhely: ez a szűrő inkább kizárja az ionokat, és úgy szelektál közöttük, hogy melyiket zárja ki kevésbé. A szűrő két oldalán az előszobákban csúcsok jelennek meg a koncentrációprofilokban, a kationok innen semlegesítik a szűrő $-1e$ töltését.

A szűrő gyakorlatilag az egész $[\text{Ca}^{2+}]$ -tartományban kizárja a Ca^{2+} -ot (ld. a 6.38b ábrát). A szűrő betöltöttsége igen kicsi, sokkal kisebb mint egy. Ez azt jelenti, hogy a szűrő az idő nagy részében üres, és csak időnként kóvályog be egy-egy ion. A Ca^{2+} -ionok kizárásának triviális energetikai magyarázata az, hogy már egy Ca^{2+} -ion is „túltölti” a szűrőt, energetikailag a Ca^{2+} jelenléte a szűrőben tehát nem kedvező.

A 6.1 szakaszban bemutattam Heinemann és mtsai. [122] kísérletét, amelyben a DEKA-lokusz K lizinjét egy E glutaminsavra cserélték (DEEA), és a 6.4 ábrán látható, Ca-csatornákra

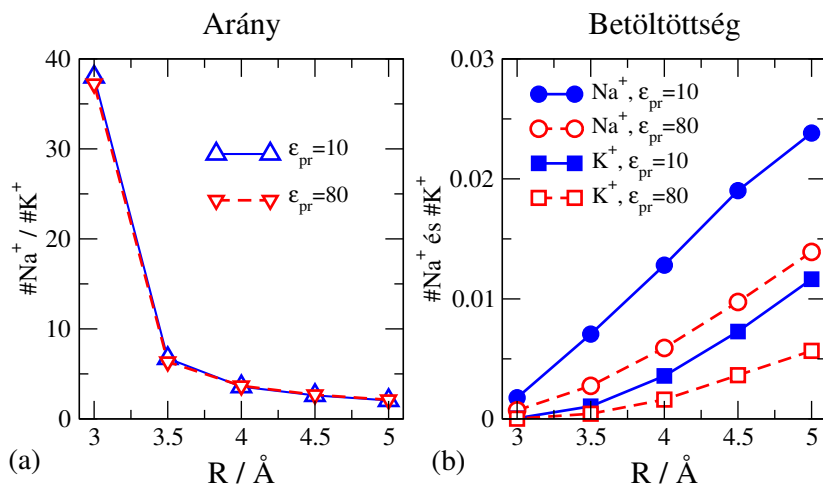


6.38. ábra. CaCl_2 adagolása 100 mM NaCl-hoz (a) a DEEA és (b) a DEKA lokusz esetében Heinemann és *mtsai*. [122] kísérleteinek szellemében ($R = 3 \text{ \AA}$, $\epsilon_{\text{pr}} = 10$). A betöltöttséget a $-2.5 < x < 2.5 \text{ \AA}$ szakaszra számítottuk (forrás: [BNV⁺07]).

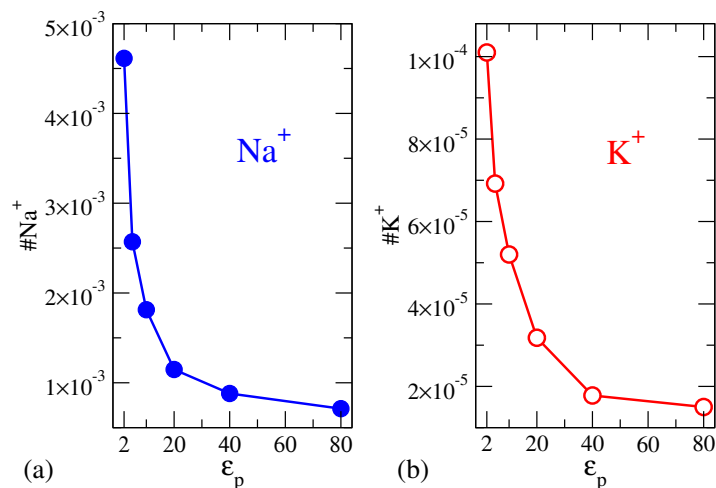
jellemző áram vs. $[\text{Ca}^{2+}]$ profilt kapták. A DEEA-lokusz esetében a kalcium $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ körül blokkolja a Na^+ -áramot. Ezt a pontmutációs kísérletet a mi szimulációinkban rendkívül könnyű volt végrehajtani, csak ki kellett cserélni az NH_4^+ iont két $\text{O}^{1/2-}$ ionra. A betöltöttségi görbék a 6.38a ábrán láthatók, és azt mutatják, hogy a Na^+ blokkja itt is 10^{-4} M Ca^{2+} -koncentrációnál történik. Szimulációink tehát alátámasztják azt a Heinemann-kísérlet által sugallt vélekedést, hogy a Ca- és Na-csatornák szelektivitása hasonló alapokon történik. Mindkettőnél fontosak a merevgömbi hatások, és végső soron mindkettő a CSC mechanizmusra vezethető vissza.

A Na^+ vs. K^+ szelektivitás R -függése a 6.39, míg az ϵ_{pr} -függése a 6.40 ábrán látható. Ahogy csökkentjük a szűrő térfogatát, a betöltöttségek abszolút értékei csökkennek, de nagy R -nél a Na^+ -ionok száma csak mintegy kétszerese a K^+ -ionok számának. A szűrő sugarának megfelelően kicsinek kell lenni, hogy érdemleges Na^+ vs. K^+ szelektivitást érjünk el. Hogy ez pontosan mekkora, arra Ravindran és *mtsai*. [228] kísérletei adnak felvilágosítást, akik Na^+ - K^+ móltört-kísérletet hajtottak végre és azt találták, hogy az áram kb. tízszer nagyobb, ha tiszta NaCl-ot használnak, mint amikor tiszta KCl-ot használnak. Ha feltesszük, hogy a két kation diffúziós állandója hasonló, akkor ez áram-arány megfeleltethető a betöltöttségi aránynak. A 6.39a ábra alapján ennek a betöltöttség aránynak kb. az $R = 3.5 \text{ \AA}$ sugár felel meg. Ezt az értéket használtuk később DMC szimulációinkban [CBGK12], és a Ravindran-kísérlettel nagyon jó egyezést találtunk. Meg kell azonban jegyezni, hogy Ravindran és *mtsai*. nem a vad-típusú DEKA Na-csatornát használták kísérleteikben, hanem annak egy batrachotoxin által módosított változatát.

A DEKA Na-csatornát BD szimulációs módszerrel a már említett Chung-modell (ld. 6.26a ábra) segítségével Vora és *mtsai*. [298] tanulmányozták. Mivel a szűrőbe továbbra sem helyeztek strukturális ionokat, hanem a fal mögött lévő parciális töltéseket módosították, modelljük nyilván arra elég volt, hogy a Ca^{2+} -ot kizárja a szűrőből. Ki is jelentették, hogy az ion-szelektivitásnak elektrosztatikai okai vannak. Még ha el is fogadjuk, hogy a Na^+ vs. Ca^{2+} szelektivitásra ez nagyjából igaz, a Na^+ vs. K^+ szelektivitást a szűrőbeli NH_4^+ és $\text{O}^{1/2-}$ ionok nélkül nehéz megmagyarázni. Vora és *mtsai*. nem is tanulmányozták a Na^+ vs. K^+



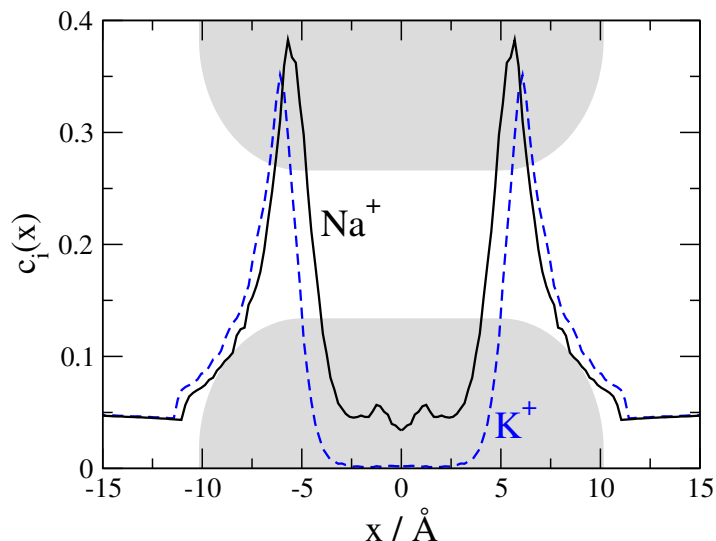
6.39. ábra. A DEKA Na-csatorna egyensúlyi Na^+ vs. K^+ szelektivitásának R -függése. (a) A betöltöttségek aránya R függvényében és (b) a betöltöttségek maguk R függvényében az ϵ_{pr} két értéke mellett ($[NaCl] = [KCl] = 50$ mM, forrás: [BNV⁺07]).



6.40. ábra. A DEKA Na-csatorna egyensúlyi Na^+ vs. K^+ szelektivitásának ϵ_{pr} -függése. A betöltöttség (a) Na^+ -ra és (b) K^+ -ra ($R = 3$ Å, $[NaCl] = [KCl] = 50$ mM, forrás: [BNV⁺07]).

szelektivitást annak ellenére, hogy ez az érdekesebb.

Lipkind és Fozzard [170,172] ezzel szemben görcső alá vették a Na^+ vs. K^+ szelektivitást, egy teljesen másik megközelítést választva. Ahogy a Ca-csatorna esetében is [171], a KcsA-homológia alapján egy atomi-szintű modellt konstruáltak, amit MD szimulációk erőtereivel tanulmányoztak. Ők azonban nem a DEKA csatornát szimulálták, hanem az AEKA mutációját. Erről kísérletileg is megmutatták, hogy a DEKA-hoz hasonló viselkedést mutat [91]. Az elektrosztatikus energiát számolták, és azt találták, hogy azok különböznek azokban az esetekben, amikor egy Na^+ vagy amikor egy K^+ van a szűrőben. Következtetésük egy totálisan más megközelítés alapján gyakorlatilag ugyanaz, mint Vora és *mtsai*. következtetése: az ionszelektivitás alapja az elektrosztatikus energiák különbségében (ez gyakorlatilag megfelel a



6.41. ábra. A Na^+ és K^+ -ionok koncentrációprofiljai $[\text{NaCl}] = [\text{KCl}] = 50 \text{ mM}$ esetén ($R = 3 \text{ Å}$, $\epsilon_{\text{pr}} = 10$, forrás: [BNV⁺07]).

mi ES-előnyünknek) rejlik.

Mi ezzel a következtetéssel természetsszerűleg vitatkozunk. Javaslatunk szerint a kicsi Na^+ és a nagy K^+ közötti versenyt az dönti el, hogy a kicsi Na^+ könnyebben talál magának helyet a zsúfolt szűrőben. Hipotézisünk szerint ebben kulcsszerepe van a nagy és pozitív K-oldalláncnak (nálunk az NH_4^+ ion). Ez a nagy ion entropikus akadályként viselkedik a nagy K^+ -ion számára (ezt a HS-tag jól mutatná; már nagyon érik ennek a rendszernek is az energetikai vizsgálata, de mint oly sok minden másra, erre sem jutott idő és energia). A jelenséget jól mutatják a 6.41 ábrán látható Na^+ - és K^+ -profilok. Ugyanolyan koncentrációjú (50 mM) tömbfázisból sokkal kevesebb K^+ adszorbeálódik a szűrőben, mint Na^+ . A szűrő két oldalán vannak azok a tartományok, amiket sokkal inkább lehetne kötőhelynek nevezni, ezek azonban nem szelektívek. Ezért javaslatunk szerint a gyengén töltött Na-csatorna szelektív szűrője nem az alapján válogat, hogy melyik iont köti meg jobban, hanem hogy melyiket utasítja el kevésbé.

A dielektromos állandó szerepe ebben a szelektivitásban kicsi. Ez egyrészt a 6.39a ábrából látszik, ami ugyanazt a betöltöttség-arányt mutatja $\epsilon_{\text{pr}} = 80$ -ra és 10-re. A dielektromos állandó inkább abban játszik szerepet, hogy mekkora a szűrő betöltöttsége, azaz, hogy mekkora fluxust tud átengedni (ld. 6.40 ábra). Ebben a polarizációs töltések fontos szerepet játszanak, de nincsenek hatással a különböző méretű, de azonos töltésű ionok versengésére.

6.10. Összefoglalás

Az összefoglalóban szeretnék kitérni a K-, Ca- és Na-csatornák egy érdekes tulajdonságára. Ez pedig az, hogy a közkeletű vélekedés szerint [183] ezek szűk pórusok, amiben az ionok kötőhelyek között „ugrálva” haladnak át libasorban a csatornán („*single-filing*” – engedtessek meg nekem a libasor kifejezés használata). Ezt a vélekedést két, egymástól időben távol levő Nobel-díjas munka fogja keretbe (Ed McCleskey jelöli meg ezeket a munkákat: „*fundamental pillars to the field of ion channel permeation*” [183]).

Az első Hodgkin és Keynes [130] 1955-ös cikke, amiben a tintahal óriás idegrostjában mérték a K^+ -fluxust. A méréseik kimutatták, hogy ez a fluxus nem követi az Ussing-féle fluxus-arány [286] kritériumát: amennyiben ez 1-hez közel van, akkor az ionok mozgása a csatornában nem-korreláltnak tekinthető, azaz az ionok egymástól függetlenül, szimpla diffúzióval jutnak át a csatornán (nincs közöttük impulzus-csere). Mivel a K-csatornákra ez nem érvényes, felállították a több kötőhelyet tartalmazó szűk pórus modelljét, amelyen az ionok libasorban haladnak végig. Ez a modell meghatározta a terület fejlődését a következő évtizedekben: a csatornák vezetését az erre a modellre épülő kinetikai számításokkal (ld. 6.3 szakasz) vizsgálták, függetlenül attól, hogy K- [129], Na- [29], vagy Ca-csatornákról [12, 13, 127] volt-e szó (ennek a megközelítésnek a bírálatát ld. [195, 196]). A másik eredmény, ami bebetonozta a szűk libasor-pórus koncepcióját, az a KcsA K-csatornára 1998-ban meghatározott szerkezet volt [84], amiben tisztán látszott a szűk szelektív szűrő és a benne ülő két ion (ld. 6.1a ábra).

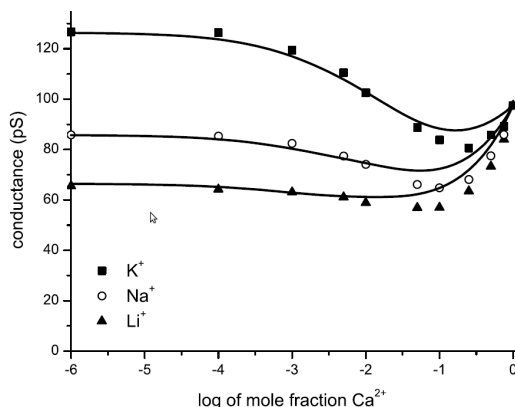
A K-csatornával nincs is baj, a szelektív szűrője minden jel szerint így viselkedik. A gondolatot azonban általánosították Ca- és Na-csatornákra is annak ellenére, hogy a kísérletek tanúsága szerint a Ca-csatornáknak szélesebb a szelektív szűrője, mint hogy csak libasorban engedje át az ionokat. A Na-csatorna esetében azért is érthetetlen ez az általánosítás, mivel erre a csatornára elvégezték [183] az Ussing fluxus-arány kísérleteket (ezek bonyolult kísérletek, mert radioaktív ionok használatát igénylik, amelyekkel a két különböző irányba haladó ionfluxusokat meg lehet különböztetni). Az eredmény 0.97 ± 0.03 lett, ami azt jelzi, hogy ezen a csatornán az ionok egymástól függetlenül haladnak keresztül. Hogy ez hogy lehetséges egy ilyen szűk pórus esetében, annak az a magyarázata, hogy ez egy olyan pórus, amelynek 1-nél sokkal kisebb a betöltöttsége, azaz az ionok ritkán találkoznak. Ezt a nem-korrelált mozgást a DMC szimulációink is megerősítették (ld. a [CBGK12] publikáció 2. ábráját).

A Ca-csatorna esetében sajnos nem állnak rendelkezésre fluxus-arány adatok, így itt nem lehetünk annyira biztosak abban, hogy ebben a csatornában nem korrelált az ionok mozgása. Ami a csatorna nagy átmérőjének ellenére mégis ebbe az irányba vitte a kutatók gondolkozását, az az AMFE kísérlet értelmezése volt. Az Almers-McCleskey-kísérlethez hasonló viselkedést, amikor az áramnak az összetétel függvényében minimuma van (ld. 6.2, 6.4, 6.9, 6.29 ábrák) vagy teljes blokk történik (ld. 6.34 ábra), ugyanis tradicionálisan a libasorban haladó ionokkal magyarázták elsősorban azért, mert a kinetikai elméletek elegendő kötőhely és jól illesztett energiagátak/völgyek mellett reprodukálták a jelenséget. Az történt tehát, hogy egy kívülálló számára rögtön láthatóan kezdetleges elmélet látszólagos sikerére alapozták a Ca-csatorna vezetési mechanizmusára vonatkozó elképzeléseket [183, 244].

Ezzel szemben a mi modellünk nem kívánja meg az ionoktól sem a libasorban haladást, sem azt, hogy előre meghatározott energiavölgyek között, előre meghatározott energiagátakon át ugrándozzanak. A mi leírásmódunk a csatorna egy jól definiált mikroszkopikus modelljén alapszik, amely modellt jól működő, alaposan ellenőrzött elektrosztatikai (ICC-módszer) illetve statisztikus mechanikai (GCMC) eszközökkel tanulmányozzuk. Az AMFE jelenségét meg tudjuk magyarázni a diffúzió alapvető törvényei (NP egyenlet) alapján.

Fontos kiemelni, hogy az AMFE megjelenése nagy átmérőjű csatornáknál kísérleti tény, ld. a RyR Ca-csatornát, amelyről senki sem állítja, hogy szűk pórus lenne (ld. 6.9 ábra). Zuzanna Siwyvel együttműködésben megmutattuk [GBH⁺08], hogy az 5.5.1 szakaszban bemutatott (ld. 5.9 ábra) szintetikus nanopórusban is megjelenik az AMFE, pedig ennek a pórusnak a legszűkebb részén is kb. 50 Å az átmérője (ld. 6.42). A szimbólumok mérési adatokat jelölnek, a vonalak pedig a NP-egyenlet eredményeit, ahol a koncentrációkat GCMC szimulációkból kaptuk.

Talán sikerült ebben a fejezetben rámutatnom a mi modellünk és módszertanunk, valamint



6.42. ábra. Monovalens ionok és Ca^{2+} versenye mellett a szintetikus nanopórusban mutatott AMFE. A monovalens só koncentrációja 100 mM. A vonalak elméleti, a pontok kísérleti adatokat jelölnek (a pórus legszűkebb részén az átmérő 54 Å), legtágabb részén 1580 Å, forrás: [GBH⁺08]).

az ioncsatornák területén gyakorlatilag ma is uralkodó nézet között feszítő ellentmondásra (a szarkasztikus megjegyzéseimért elnézést kérek, de úgy vélem, hozzájárultak az anyag érdekesebbé és könnyebben befogadhatóvá tételéhez). A mi szemléletmódunk statisztikus: az ionok bizonyos, a statisztikus mechanika által jól meghatározott valószínűséggel tartózkodnak a csatorna adott pontjában. A másik szemléletmód mechanikus: gátakon átugráló és egymást lökködő ionokat feltételez. Remélem, erőfeszitésem, hogy rámutassak a mi megközelítésünk megalapozottságára, nem járt minden siker nélkül.

A. Függelék

A.1. A buborékion-modell

Vegyünk egy egyedülálló, gömb alakú, R sugarú iont, ami egy ϵ dielektromos együttthatójú közegben helyezkedik el. Kezdetben feltesszük, hogy az ion töltése az egyetlen töltés a rendszerben (a külső tér zérus). Az ion q töltését többféleképpen helyezhetjük el az ionon:

1. Amennyiben az ion töltését az ion felületén egyenletesen elosztva egy $\sigma = q/4\pi R^2$ felületi töltéssűrűség formájában helyezzük el (A.1a ábra), nem foglalkozunk az ion belső szerkezetével és a Poisson-egyenletet csak az ionon kívül eső tartományra ($r \geq R$) oldjuk meg, ahol a koordináta-rendszer origója az ion középpontja: $r = |\mathbf{r}|$. Ekkor az ion felületén q_{pol} polarizációs töltés indukálódik, amely a gömbszimmetria miatt egyenletesen oszlik el a felületen. A felületi töltéssűrűség

$$\sigma_{\text{pol}} = \frac{q_{\text{pol}}}{4\pi R^2} = \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) \frac{q}{4\pi R^2}. \quad (\text{A.1})$$

2. Amennyiben az ion töltését az ion középpontjában helyezzük el (A.1b-A.1e ábrák), az ion belseje részét képezi a Poisson-egyenlet megoldási tartományának. Az ion felülete ekkor egy dielektromos határfelületet képez. A q_{pol} polarizációs töltés eloszlása az ion belsejére jellemző ϵ_{ion} dielektromos együttthatótól függ (A.1b ábra). A teljes polarizációs töltés egy része (q_s) az ion felületén oszlik el

$$\sigma_s = \frac{q_s}{4\pi R^2} = \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_{\text{ion}}} \right) \frac{q}{4\pi R^2} \quad (\text{A.2})$$

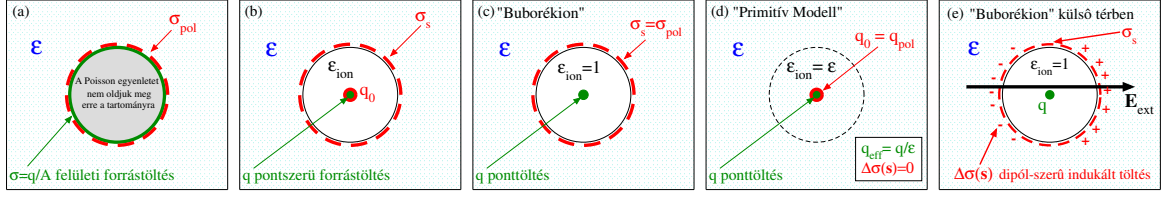
töltéssűrűséggel, míg a másik,

$$q_0 = \left(\frac{1}{\epsilon_{\text{ion}}} - 1 \right) q \quad (\text{A.3})$$

nagyságú része az ion középpontjába koncentrálódik. Ezen két összetevő összege a teljes polarizációs töltést adja: $q_{\text{pol}} = q_0 + q_s$.

Amennyiben $\epsilon_{\text{ion}} = 1$, a buborékion-modellről beszélünk (A.1c ábra), mert ekkor az ion belsejében vákuum van. Ekkor $\sigma_s = \sigma_{\text{pol}}$ és $q_0 = 0$, azaz a teljes polarizációs töltés az ion felületén helyezkedik el.

Amennyiben $\epsilon_{\text{ion}} = \epsilon$ (A.1d ábra), a teljes polarizációs töltés az ion középpontjában koncentrálódik: $q_0 = q_{\text{pol}}$. Ekkor az ion felülete nem dielektromos határfelület ($\sigma_s = 0$), tehát visszajutunk a töltött merevgömb modellhez: az ion felülete elektrosztatikailag



A.1. ábra. Az ion különböző modelljei. (a) Az ion egy konstans $\sigma = q/A$ felületi töltéssűrűséget hordoz. A Poisson-egyenletet nem oldjuk meg az ion belsejére. Az összes σ_{pol} polarizációs töltés az ion felületén helyezkedik el. A (b-d) modellekben a forrástöltés egy az ion középpontjában elhelyezkedő q ponttöltés. A polarizációs töltések vagy az ion középpontjában (q_0), vagy az ion felületén (σ_s) indukálódnak. Amikor $\epsilon_{\text{ion}} = 1$, a buborékion-modellről beszélünk (c). Ebben az esetben az összes polarizációs töltés az ion felületén helyezkedik el: $\sigma_s = \sigma_{\text{pol}}$. Amikor $\epsilon_{\text{ion}} = \epsilon$, az összes polarizációs töltés az ion középpontjában helyezkedik el (d). Ez a „primitív” modellben használt töltött merevgömb modell: minden töltés a középpontban van, ami kívülről egy $q_{\text{eff}} = q/\epsilon$ nagyságú effektív töltésnek látszik. Amikor egy külső elektromos tér hat az ionra (e), a polarizálható ionmodellek (a-c) esetében egy dipól-szerű $\Delta\sigma$ felületi polarizációs töltés indukálódik az ion felületén. A töltött merevgömb modell (d) esetében ($\epsilon_{\text{ion}} = \epsilon$) ilyen polarizációs töltés nem jelenik meg, az ionmodell nem polarizálható. Mivel ez a modell egy páronként additív párpotenciált szolgáltat, szimulációkban jól használható (forrás: [BHEG11]).

inaktív, szerepe kimerül az átlapolódás megakadályozásában. Egy ilyen ion elektrosztatikai szempontból kívülről egy

$$q_{\text{eff}} = q + q_{\text{pol}} = \frac{q}{\epsilon}. \quad (\text{A.4})$$

nagyságú ponttöltésnek látszik.

Fontos megjegyezni, hogy a buborékion felületén megjelenő polarizációs töltés nem az ionok polarizációjából, hanem az ion körül lévő vízmolekulák (főként orientációs) polarizációjából származik. Az ionok belső (elektron és atomi) polarizációjának figyelembe vételére szokásos az ionok belsejében egy ϵ_{ion} nagyságú dielektromos együtthatót definiálni [101, 102], sőt különböző dielektromos együtthatójú héjak definiálása is használatos az ionok szolvatációjának magyarázatára [3, 4].

A gömbszimmetria miatt az ion által keltett elektromos térre minden esetben ugyanazt a megoldást kapjuk az ionon kívül. Ha alkalmazzuk a Gauss-tételt az ionon kívül $r > R$ távolságban lévő A_r nagyságú gömbfelületre, azt kapjuk, hogy

$$\oint_{A_r} \mathbf{D} \cdot d\mathbf{a} = \oint_{A_r} \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \cdot \mathbf{n} da = q, \quad (\text{A.5})$$

amiből az elektromos tér kifejezhető:

$$\mathbf{E}(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon r^2} \mathbf{n}, \quad (\text{A.6})$$

ahol $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ a felület normálvektora, $\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E}$ pedig a dielektromos eltolás vektora. Ezt a megoldást kapjuk, akárhogy osztjuk el a polarizációs töltést az ion középpontja és felülete között (azaz akárhogy is választjuk ϵ_{ion} értékét), sőt akkor is, ha a töltést tértöltésként gömbszimmetrikusan osztjuk el az ion belsejében.

A fenti ionmodellek közötti különbség akkor válik láthatóvá, ha az iont egy $\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ nagyságú külső elektromos térbe helyezzük (A.1e ábra). Ezt a külső teret a rendszerben lévő egyéb töltések (ionok, elektródok) keltik. Feltehetjük, hogy $\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ -nek nincs forrása az ion belsejében. Ekkor a külső tér polarizálja az ion felületét: egy $\Delta\sigma(\mathbf{s})$ nagyságú polarizációs töltést indukál rajta, ahol $\mathbf{s}$ egy vektor az ion felületén. Az ion felületén lévő teljes indukált töltés ekkor nem egyenletes:

$$\sigma_{\text{tot}}(\mathbf{s}) = \sigma_s + \Delta\sigma(\mathbf{s}). \quad (\text{A.7})$$

A Gauss-tétel szerint a $\Delta\sigma(\mathbf{s})$ töltés integrálja zérus, a külső tér tehát csak szétválasztja a felületen meglévő pozitív és negatív kötött töltéseket. Ez a töltéseloszlás megfeleltethető egy multipólus sorfejtésnek, ahol a domináns tag egy dipólus. Molekuláris szinten ez az ion körüli vízmolekulák dipólusainak orientációs eloszlása torzulásának feleltethető meg (az $\mathbf{E}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ hiányában tapasztalható gömbszimmetrikus eloszláshoz képest). A $\Delta\sigma(\mathbf{s})$ töltéseloszlás változik, ahogy a külső tér változik pl. az ionok elmozdulásának köszönhetően.

A fenti ionmodellek különböző mértékig polarizálhatóak. A ponttöltés (töltött merevgömb) modell ($\epsilon_{\text{ion}} = \epsilon$) nem polarizálható (A.1d ábra), míg a buborékion-modell ($\epsilon_{\text{ion}} = 1$) „teljesen” polarizálható (A.1c ábra). Ekkor az ion teljes polarizációs töltése σ_{pol} az iont körülvevő oldószer molekulák polarizációjából származik, míg a közbülső esetekben ($1 < \epsilon_{\text{ion}} < \epsilon$) az ionok „részben” polarizálhatóak: az ionok belső polarizálhatósága a víz polarizációját csökkenti (A.1b ábra).

A buborékion elektrosztatikai problémája elvileg megoldható, pl. az ICC-módszerrel. Egy szimulációban azonban az ionok elmozdulnak, ami miatt a dielektromos határfelület geometriája folyton változik. Ekkor az ionok felületét mindig újra fel kellene osztani felületelemekre, az A mátrixot újra ki kellene számolni és invertálni: ez a szituáció az ICC-módszerrel gyakorlatilag kezelhetetlen. A buborékmodell tehát szimulációkban nem használható. A dolgozatban részben azért került bemutatásra, hogy a töltött merevgömb modelljét perspektívába helyezzem, részben azért, mert a dielektromos határfelületen áthatoló ion energiájának interpolációjára javasolt metodikai fejlesztésünk (ld. 2.4 szakasz) bevezetéséhez szükséges.

A.2. Az ICC egyenlet levezetése variációs elvből

Ha az 1.14 egyenletből kiküszöböljük a $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ polarizációt a 1.13 egyenletből való behelyettesítéssel, akkor a Poisson-egyenlet egy másik alakjához jutunk:

$$-\epsilon_0 \nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r})] = \rho(\mathbf{r}), \quad (\text{A.8})$$

ahol felhasználtuk, hogy $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla \psi(\mathbf{r})$. Allen és *mtsai*. [10] megmutatták, hogy a differenciálegyenlet egy $\mathcal{D}$ térfogaton vett, a térfogatot határoló $\mathcal{S}$ felületen előírt peremfeltételekkel való megoldása megfeleltethető az

$$I[\psi] = \frac{\epsilon_0}{2} \int_{\mathcal{D}} \nabla \psi(\mathbf{r}) \cdot \nabla \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int_{\mathcal{D}} \psi \left[\rho(\mathbf{r}) + \frac{\epsilon_0}{2} \nabla \cdot (\chi(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r})) \right] d\mathbf{r} \quad (\text{A.9})$$

funkcionál minimumának, ahol $\chi(\mathbf{r}) = \epsilon(\mathbf{r}) - 1$ a dielektromos szuszceptibilitás. Írjuk fel a potenciált a forrás- és indukált töltések által keltett potenciálok összegeként:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_e(\mathbf{r}) + \psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \int_{\mathcal{D}} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \frac{1}{\epsilon_0} \int_{\mathcal{D}} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') h(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (\text{A.10})$$

ahol $h(\mathbf{r})$ a polarizációs töltéssűrűség és $G(\mathbf{r})$ a Green-függvény, ami kielégíti a

$$\nabla^2 G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (\text{A.11})$$

egyenletet ($\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ a Dirac delta). Célunk azon $h(\mathbf{r})$ töltéssűrűség meghatározása a $\rho(\mathbf{r})$ forrástöltés egy adott rögzített értéke mellett, ami kielégíti az A.8 Poisson-egyenletet, illetve, ezzel ekvivalens módon, minimalizálja az A.9 funkcionált. Allen és *mtsai*. [10] megmutatták,

1. hogy ez megfelel az

$$\begin{aligned} I_2[h] = & \frac{1}{2\epsilon_0} \int_{\mathcal{D}} \int_{\mathcal{D}} h(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}') G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\ & - \frac{1}{2} \int_{\mathcal{D}} \int_{\mathcal{D}} h(\mathbf{r}') G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla [\chi(\mathbf{r}) \cdot \nabla \psi_e(\mathbf{r})] d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\ & - \frac{1}{2} \int_{\mathcal{D}} \int_{\mathcal{D}} h(\mathbf{r}') \psi_e(\mathbf{r}) \nabla [\chi(\mathbf{r}) \cdot \nabla G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\ & - \frac{1}{2\epsilon_0} \int_{\mathcal{D}} \int_{\mathcal{D}} \int_{\mathcal{D}} h(\mathbf{r}') h(\mathbf{r}'') G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla [\chi(\mathbf{r}) \cdot \nabla G(\mathbf{r} - \mathbf{r}'')] d\mathbf{r}'' d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

funkcionál minimalizálásának,

2. hogy a

$$\frac{\delta I_2[h]}{\delta h(\mathbf{r})} = 0 \quad (\text{A.13})$$

szélsőérték feltételből a $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = -\epsilon_0 \chi(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r})$ relációt kapjuk vissza,

3. hogy a szélsőérték egy minimum,

4. és hogy $-I[h]$ értéke ebben a minimumban megfelel az elektrosztatikus energiának.

Némi átalakítás után a funkcionálderivált az A.13 egyenletben a

$$\begin{aligned} \frac{\delta I_2}{\delta h(\mathbf{r})} = & \int_{\mathcal{D}} h(\mathbf{r}') G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \epsilon_0 \int_{\mathcal{D}} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \cdot [\chi(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \psi_e(\mathbf{r}')] d\mathbf{r}' \\ & - \int_{\mathcal{D}} \int_{\mathcal{D}} h(\mathbf{r}'') G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \cdot [\chi(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} G(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')] d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

alakra egyszerűsödik. A Green függvény A.11 egyenletbeli definícióját, a forrástöltésekre felírt

$$\nabla^2 \psi_e(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \quad (\text{A.15})$$

Poisson-egyenletet, valamint a

$$\nabla \cdot (f \nabla g) = \nabla f \cdot \nabla g + f \nabla^2 g \quad (\text{A.16})$$

relációt felhasználva az

$$\begin{aligned} & \int_{\mathcal{D}} h(\mathbf{r}') \left[\epsilon(\mathbf{r}') G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \int_{\mathcal{D}} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \nabla_{\mathbf{r}''} \epsilon(\mathbf{r}'') \cdot \nabla_{\mathbf{r}''} G(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') d\mathbf{r}'' \right] d\mathbf{r}' \\ & = \epsilon_0 \int_{\mathcal{D}} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \epsilon(\mathbf{r}') \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} \psi_e(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \int_{\mathcal{D}} [\epsilon(\mathbf{r}') - 1] \rho(\mathbf{r}') G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

egyenlethez jutunk a funkcionál minimumában. Ez az egyenlet még tovább egyszerűsíthető, ha figyelembe vesszük, hogy $F[h(\mathbf{r}'); \mathbf{r}]$ az A.17 egyenlet értelmében egyszerre függvénye $\mathbf{r}$ -nek és funkcionálja $h(\mathbf{r}')$ -nek:

$$F[h(\mathbf{r}'); \mathbf{r}] = \int_{\mathcal{D}} h(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' - v(\mathbf{r}), \quad (\text{A.18})$$

ahol $u(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ a szögletes zárójelben lévő kifejezés az A.17 egyenlet bal oldalán, míg $v(\mathbf{r})$ az A.17 egyenlet jobb oldala. Feladatunk $h(\mathbf{r}')$ meghatározása a $F(\mathbf{r}) = 0$ feltétel mellett minden $\mathbf{r}$ -re. Mivel $F(\mathbf{r})$ azonosan 0, ebből az következik, hogy $\nabla^2 F(\mathbf{r}) = 0$ minden $\mathbf{r}$ -re. Ebből a következő relációt kapjuk:

$$\int_{\mathcal{D}} h(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}}^2 u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \nabla_{\mathbf{r}}^2 v(\mathbf{r}). \quad (\text{A.19})$$

Ha észrevesszük, hogy az A.17 egyenletben csak a Green-függvények függenek $\mathbf{r}$ -től, akkor az A.11 egyenlet és az A.19 felhasználásával az A.17 egyenlet tovább egyszerűsödik:

$$h(\mathbf{r}) \epsilon(\mathbf{r}) - \int_{\mathcal{D}} h(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}} \epsilon(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}'} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \epsilon_0 \nabla_{\mathbf{r}} \epsilon(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \psi_e(\mathbf{r}) - [\epsilon(\mathbf{r}) - 1] \rho(\mathbf{r}). \quad (\text{A.20})$$

Ez az ICC egyenlet általános alakja, ami bármilyen alakú $\epsilon(\mathbf{r})$ és $\rho(\mathbf{r})$ függvény esetére érvényes. A $\psi_e(\mathbf{r})$ potenciál az A.15 egyenlet megoldása. Tudomásunk szerint elsőként vezettük le ezt az egyenletet.

Amennyiben a forrástöltések ponttöltések (1.27 egyenlet), akkor az A.20 egyenlet jobb oldalán megjelenik egy

$$-\frac{1}{\epsilon_0} [\epsilon(\mathbf{r}) - 1] \sum_k q_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \quad (\text{A.21})$$

alakú tag. A forrástöltéseken megjelenő indukált töltéseket az 1.28 egyenlet adja. Emiatt az indukált töltésben az A.20 egyenlet bal oldalán megjelenik egy $h^{\text{ion}}(\mathbf{r}) \epsilon(\mathbf{r})$ tag, ami megegyezik

az A.21 taggal. Ha a „maradék” indukált töltést (amiben $h^{\text{ion}}(\mathbf{r})$ nincs benne) továbbra is $h(\mathbf{r})$ -val jelöljük, akkor az A.20 egyenlet tovább egyszerűsödik:

$$h(\mathbf{r})\epsilon(\mathbf{r}) - \int_{\mathcal{D}} h(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}} \epsilon(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \epsilon_0 \nabla_{\mathbf{r}} \epsilon(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \psi_e(\mathbf{r}), \quad (\text{A.22})$$

ami az ICC egyenlet ponttöltésekre, mint forrástöltésekre érvényes alakja. Ekkor a $\psi_e(\mathbf{r})$ potenciál a

$$\nabla^2 \psi_e(\mathbf{r}) = -\frac{1}{\epsilon_0} \sum_k \frac{q_k}{\epsilon(\mathbf{r}_k)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \quad (\text{A.23})$$

Poisson-egyenlet megoldása, azaz

$$\psi_e(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \frac{q_k}{\epsilon(\mathbf{r}_k) |\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|}. \quad (\text{A.24})$$

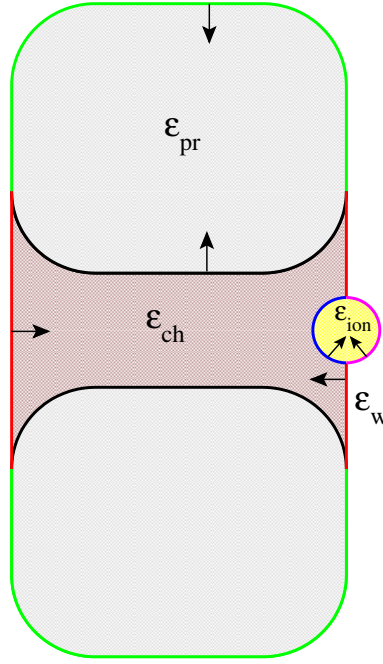
Amennyiben a $\mathcal{B}$ dielektromos határfelület éles, tehát az $\epsilon(\mathbf{r})$ ugrásszerűen változik egy adott értékről egy másikra, az indukált töltés felületi töltés lesz, az integrál az A.22 egyenletben pedig felületi integrál. Az ICC egyenlet megfelelő alakja:

$$h(\mathbf{s})\bar{\epsilon}(\mathbf{s}) - \Delta\epsilon(\mathbf{s}) \int_{\mathcal{B}} h(\mathbf{s}') \nabla_{\mathbf{s}} G(\mathbf{s} - \mathbf{s}') \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s}) d\mathbf{s}' = \epsilon_0 \Delta\epsilon(\mathbf{s}) \nabla \psi_e(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s}), \quad (\text{A.25})$$

ahol $\Delta\epsilon(\mathbf{s})$ a határfelület két oldalán vett dielektromos együtthatók különbsége (annak a térfélnek az értékéből vonva ki a másikat, ahova a $\mathbf{n}(\mathbf{s})$ normálvektor mutat), $\bar{\epsilon}(\mathbf{s})$ pedig azok számtani közepe. Ez az egyenlet megegyezik az 1.5 szakaszban levezetett 1.32 egyenlettel.

A.3. A Gauss-tétel általánosítása többszörös dielektrikumok esetére

Egy olyan geometriájú dielektrikumra szeretnénk felírni a Gauss-tételt, ahol több, zárt tartomány helyezkedik el a térben, és ezeknek közös felületeik vannak. Kettőnél több tartomány egy vonal mentén vagy esetleg egy csomópontban találkozhat egymással. Egy tipikus geometria (és ami az egyenlet levezetését inspirálta) az 1.3 ábrán látható ioncsatorna-geometria. Itt például az ϵ_w , ϵ_{ch} és ϵ_{pr} tartományok közös része egy kör. A A.2 ábrán ehhez képest még egy buborékion is el van helyezve, amint átlapolódik az $\epsilon_{ch}|\epsilon_w$ határfelülettel.



A.2. ábra. A Gauss-tétel általánosításának illusztrálására szolgáló geometria. Egy ϵ_{ch} dielektromos állandójú ioncsatorna egy ϵ_{pr} dielektromos állandójú fehérjében helyezkedik el. A fehérje körül egy ϵ_w dielektromos állandójú elektrolit (tömbfázis) van. A csatorna és a tömbfázis közötti határvonalon egy buborékion (ld. A.1 függelék) helyezkedik el, amelynek belsejében a dielektromos állandó ϵ_{ion} .

Írjuk fel újra az ICC egyenletet az

$$\frac{\bar{\epsilon}(\mathbf{s}')}{\Delta\epsilon(\mathbf{s}')}h(\mathbf{s}') + \frac{1}{4\pi} \int_{\mathcal{B}} d\mathbf{s} h(\mathbf{s}) \frac{(\mathbf{s}' - \mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s}')}{|\mathbf{s}' - \mathbf{s}|^3} = -\frac{1}{4\pi} \sum_k \frac{q_k}{\epsilon(\mathbf{r}_k)} \frac{(\mathbf{s}' - \mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{s}')}{|\mathbf{s}' - \mathbf{r}_k|^3} \quad (\text{A.26})$$

formában, ahol $\mathcal{B}$ a rendszerben lévő teljes dielektromos határfelületet jelöli. Vegyük észre, hogy az $\mathbf{s}$ és $\mathbf{s}'$ változók meg lettek cserélve az 1.32 egyenlethez képest. Az $\mathbf{n}(\mathbf{s}')$ normálvektor bármilyen irányba mutathat.

A Gauss-tételt mindig a teljes felület egy zárt részére kell felírni, amit $\mathcal{B}'$ -vel jelölünk. Írjuk fel az A.26 egyenletet úgy hogy új $\mathbf{n}'(\mathbf{s}')$ normálvektorokat használunk, amelyek a $\mathcal{B}'$ felületen

lévő $\mathbf{s}'$ pontokban a felület által körbezárt térfogatból kifelé mutatnak:

$$(\mathbf{n}(\mathbf{s}') \cdot \mathbf{n}'(\mathbf{s}')) \frac{\bar{\epsilon}(\mathbf{s}')}{\Delta\epsilon(\mathbf{s}')} h(\mathbf{s}') + \frac{1}{4\pi} \int_{\mathcal{B}} d\mathbf{s} h(\mathbf{s}) \frac{(\mathbf{s}' - \mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}'(\mathbf{s}')}{|\mathbf{s}' - \mathbf{s}|^3} = -\frac{1}{4\pi} \sum_k \frac{q_k}{\epsilon(\mathbf{r}_k)} \frac{(\mathbf{s}' - \mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{n}'(\mathbf{s}')}{|\mathbf{s}' - \mathbf{r}_k|^3}. \quad (\text{A.27})$$

A $\Delta\epsilon(\mathbf{s}')$ mennyiséget a régi $\mathbf{n}(\mathbf{s}')$ normálvektorokhoz rögzítettük, ez indokolja a $(\mathbf{n}(\mathbf{s}') \cdot \mathbf{n}'(\mathbf{s}'))$ szorzófaktort, ami az előjelet korrigálja, amikor egy $\mathbf{n}(\mathbf{s}')$ -ből $\mathbf{n}'(\mathbf{s}')$ -be való cserét hajtunk végre.

Integráljuk ezt az egyenletet a $\mathcal{B}'$ felületre:

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{B}'} d\mathbf{s}' (\mathbf{n}(\mathbf{s}') \cdot \mathbf{n}'(\mathbf{s}')) \frac{\bar{\epsilon}(\mathbf{s}')}{\Delta\epsilon(\mathbf{s}')} h(\mathbf{s}') + \frac{1}{4\pi} \int_{\mathcal{B}} d\mathbf{s} h(\mathbf{s}) \int_{\mathcal{B}'} d\mathbf{s}' \frac{(\mathbf{s}' - \mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}'(\mathbf{s}')}{|\mathbf{s}' - \mathbf{s}|^3} = \\ -\frac{1}{4\pi} \sum_k \frac{q_k}{\epsilon(\mathbf{r}_k)} \int_{\mathcal{B}'} d\mathbf{s}' \frac{(\mathbf{s}' - \mathbf{r}_k) \cdot \mathbf{n}'(\mathbf{s}')}{|\mathbf{s}' - \mathbf{r}_k|^3} = -\sum_{k \in \mathcal{B}'} \frac{q_k}{\epsilon(\mathbf{r}_k)}. \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

A második egyenlőség a Gauss-tétel szokásos alakjából következik, mivel a jobb oldalon a $\mathcal{B}'$ felületen belül lévő forrástöltések jelennek meg. Az integrálás sorrendjét a második tagban megcseréltük. A $\mathcal{B}'$ felület feletti integrál ekkor a Heaviside-függvény $\mathbf{s}$ pontban felvett értékét adja:

$$H(\mathbf{s}) = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathcal{B}'} d\mathbf{s}' \frac{(\mathbf{s}' - \mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}'(\mathbf{s}')}{|\mathbf{s}' - \mathbf{s}|^3}. \quad (\text{A.29})$$

A Gauss-tétel általánosított alakja ekkor a következő formában írható:

$$\int_{\mathcal{B}'} d\mathbf{s}' (\mathbf{n}(\mathbf{s}') \cdot \mathbf{n}'(\mathbf{s}')) \frac{\bar{\epsilon}(\mathbf{s}')}{\Delta\epsilon(\mathbf{s}')} h(\mathbf{s}') + \int_{\mathcal{B}} d\mathbf{s} h(\mathbf{s}) H(\mathbf{s}) = -\sum_{k \in \mathcal{B}'} \frac{q_k}{\epsilon(\mathbf{r}_k)}. \quad (\text{A.30})$$

A $H(\mathbf{s})$ függvény értéke az $\mathbf{s}$ pontnak a $\mathcal{B}'$ zárt felülethez viszonyított helyzetétől függ:

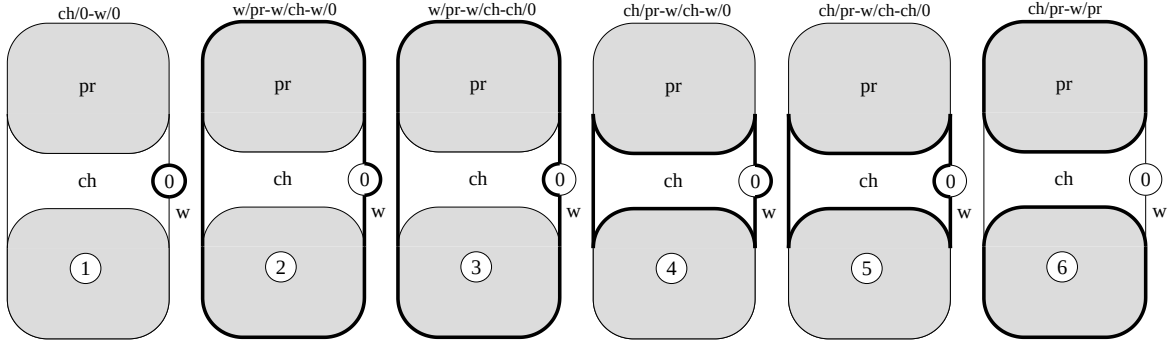
$$H(\mathbf{s}) = \begin{cases} 1 & \text{ha } \mathbf{s} \text{ } \mathcal{B}'\text{-n belül van} \\ 1/2 & \text{ha } \mathbf{s} \text{ } \mathcal{B}' \text{ felületen van} \\ 0 & \text{ha } \mathbf{s} \text{ } \mathcal{B}'\text{-n kívül van} \end{cases} \quad (\text{A.31})$$

Az integrálok felírhatók olyan $\mathcal{B}_\alpha$ felületelemeken vett integrálok összegeként, amely felületeken az $\bar{\epsilon}(\mathbf{s})/\Delta\epsilon(\mathbf{s})$ és $H(\mathbf{s})$ mennyiségek konstans értékkel rendelkeznek. Az $\mathbf{n}(\mathbf{s})$ és $\mathbf{n}'(\mathbf{s})$ normálvektorokat szabadon megválaszthatjuk úgy, hogy a $\mathcal{B}_\alpha$ felületen végig ugyanabba az irányba mutassanak (nem feltétlenül azonos irányba). Skaláris szorzatuk tehát a felületelemen konstansnak vehető:

$$S_\alpha = \mathbf{n}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{n}'(\mathbf{s}) \quad \text{ha } \mathbf{s} \in \mathcal{B}_\alpha. \quad (\text{A.32})$$

A $\mathcal{B}'$ és $\mathcal{B}$ felületek feletti integrálok tehát kifejezhetők a $\mathcal{B}_\alpha$ felületelemek feletti integrálok összegeként:

$$\sum_{\alpha \in \mathcal{B}'} S_\alpha \frac{\bar{\epsilon}_\alpha}{\Delta\epsilon_\alpha} \int_{\mathcal{B}'_\alpha} d\mathbf{s}' h(\mathbf{s}') + \sum_{\alpha \in \mathcal{B}} H_\alpha \int_{\mathcal{B}_\alpha} d\mathbf{s} h(\mathbf{s}) = -\sum_{k \in \mathcal{B}'} \frac{q_k}{\epsilon(\mathbf{r}_k)}. \quad (\text{A.33})$$

A.3. ábra. Azok a $\mathcal{B}'$ felületek, amikre a Gauss-tételt alkalmazzuk.

Ha a $\mathcal{B}_\alpha$ felületen számított indukált töltésre bevezetjük a

$$\mathfrak{h}_\alpha = \int_{\mathcal{B}_\alpha} ds h(\mathbf{s}) \quad (\text{A.34})$$

jelölést, akkor az egyenletünk a

$$\sum_{\alpha \in \mathcal{B}'} S_\alpha \frac{\bar{\epsilon}_\alpha}{\Delta \epsilon_\alpha} \mathfrak{h}_\alpha + \sum_{\alpha \in \mathcal{B}} H_\alpha \mathfrak{h}_\alpha = - \sum_{k \in \mathcal{B}'} \frac{q_k}{\epsilon(\mathbf{r}_k)} = -Q' \quad (\text{A.35})$$

alakra egyszerűsödik, ahol Q' -vel jelöltük a $\mathcal{B}'$ felületen belül lévő összes effektív töltést. A bal oldali első szumma azon felületelemekre vonatkozik, amelyek a $\mathcal{B}'$ felülethez tartoznak. Bevezetve a

$$K_\alpha = \begin{cases} 1 & \text{ha } \mathcal{B}_\alpha \in \mathcal{B}' \\ 0 & \text{ha egyébként} \end{cases} \quad (\text{A.36})$$

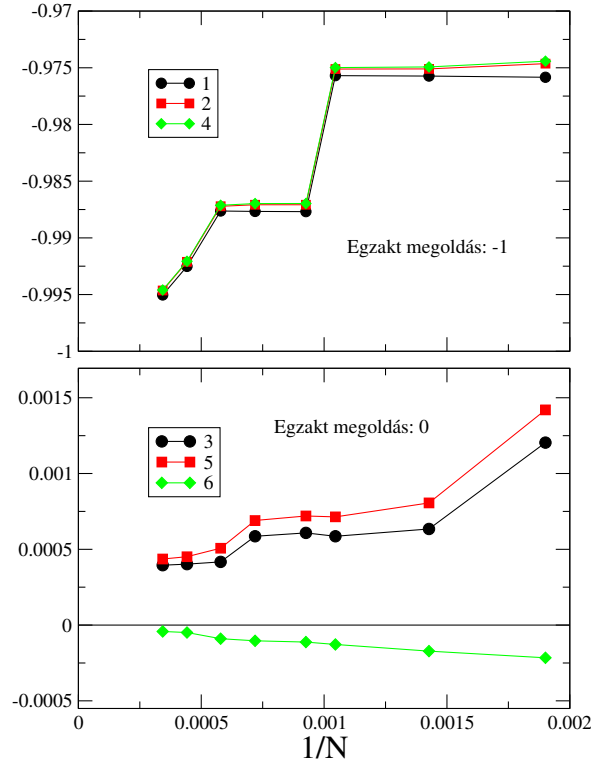
jelölést (másképp kifejezve: $K_\alpha = 1$, ha $H_\alpha = 1/2$, és 0 egyébként), az egyenlet a

$$\sum_{\alpha \in \mathcal{B}} \left[K_\alpha S_\alpha \frac{\bar{\epsilon}_\alpha}{\Delta \epsilon_\alpha} + H_\alpha \right] \mathfrak{h}_\alpha = -Q' \quad (\text{A.37})$$

alakban összegezhető. Látható, hogy a $\mathfrak{h}_\alpha$ indukált töltések és a Q' körbezárt töltés között most egy bonyolultabb kapcsolat van: az egyenletben nem csak a zárt $\mathcal{B}'$ felületen, hanem a teljes $\mathcal{B}$ felületen indukált töltések is szerepelnek különböző súlyokkal.

A A.2 ábrán látható rendszert használva példaként, először definiáljuk a $\mathcal{B}_\alpha$ felületelemeket. Ezek, különböző színnel jelölve,

- **ch/pr**: a csatorna és a fehérje közötti (fekete),
- **w/ch**: a tömbfázis és a csatorna közötti (piros),
- **w/pr**: a tömbfázis és a fehérje közötti (zöld),
- **ch/ion**: a csatorna és az ion közötti (kék) és
- **w/ion**: a tömbfázis és az ion közötti (lila) határfelületek.



A.4. ábra. A A.37 egyenlet bal oldalán szereplő kifejezés numerikus értéke az ICC számításban használt kis felületelemek számának (annak reciprokának) függvényében a különböző zárt B' felületekre. Az egzakt megoldást az A.37 egyenlet jobb oldala adja (a felső ábrán -1, az alsón 0).

Az $\mathbf{n}$ normálvektorokat szintén jelöltük. A Gauss-tétel a következő zárt felületekre alkalmazható:

1. Az ion felülete: ch/ion-w/ion
2. A teljes rendszer külső felülete az iont is beleértve: w/pr-w/ch-w/ion
3. A teljes rendszer külső felülete az ion kizárásával: w/pr-w/ch-ch/ion
4. A csatorna körül a fehérje kizárásával, de az iont beleértve: ch/pr-w/ch-w/ion
5. A csatorna körül az ion és a fehérje kizárásával: ch/pr-w/ch-ch/ion
6. A fehérje felülete: ch/pr-w/ch

Az A.3 ábra ezeket a felületeket vastag fekete vonallal ábrázolja. Az A.1 táblázat a H_α és $S_\alpha K_\alpha$ értékeket tartalmazza a különböző zárt felületekre. A dielektromos együtthatókra a következő értékeket használtuk: $\epsilon_{\text{pr}} = 20$, $\epsilon_{\text{ch}} = 40$, $\epsilon_{\text{w}} = 80$ és $\epsilon_0 = 1$. Az egységnyi magnitúdójú forrástöltés az ion középpontjában helyezkedik el. A $\bar{\epsilon}_\alpha / \Delta \epsilon_\alpha$ értékek és a különböző felületelemeken indukált töltések nagysága az A.2 táblázatban található (a normálvektorok mindig a kisebb dielektromos együtthatóval rendelkező tartományba mutatnak). Az indukált töltések nagy része az ion felületére esik. A h_α indukált töltések nagysága független attól,

$\mathcal{B}'$	H_α					$S_\alpha K_\alpha$				
	ch/pr	w/pr	w/ch	ch/ion	w/ion	ch/pr	w/pr	w/ch	ch/ion	w/on
1	0	0	0	1/2	1/2	0	0	0	-1	-1
2	1	1/2	1/2	1	1/2	0	-1	-1	0	-1
3	1	1/2	1/2	1/2	0	0	-1	-1	1	0
4	1/2	0	1/2	1	1/2	-1	0	-1	0	-1
5	1/2	0	1/2	1/2	0	1	0	-1	1	0
6	1/2	1/2	0	0	0	-1	-1	0	0	0

A.1. táblázat. A Heaviside- és $S_\alpha K_\alpha$ függvények értékei a különböző $\mathcal{B}'$ zárt felületekre (1-6-ig számozott sorok, A.3 ábra) és különböző $\mathcal{B}_\alpha$ felületelemekre (oszlopok, A.2 ábra).

$\mathcal{B}_\alpha$	$\bar{\epsilon}_\alpha/\Delta\epsilon_\alpha$	h_α
ch/pr	-1.5	0.0057
w/pr	-0.8333	-0.0086
w/ch	-1.5	-0.0031
ch/0	-0.5256	-0.4858
w/0	-0.5127	-0.4929

A.2. táblázat. A h_α indukált töltések és az $\bar{\epsilon}_\alpha/\Delta\epsilon_\alpha$ függvények értékei a különböző $\mathcal{B}_\alpha$ felületelemekre.

hogy melyik zárt felületre alkalmazzuk a Gauss-tételt (a H_α , $K_\alpha S_\alpha$ esetében ez nem így van).

Az egzakt megoldás az A.37 egyenlet jobb oldala, azaz -1 vagy 0 attól függően, hogy a $\mathcal{B}'$ zárt felület tartalmazza-e a forrástöltést vagy nem: az 1, 2 és 4 esetekben tartalmazza, míg a 3, 5 és 6 esetekben nem. A numerikus módszer (az A.37 egyenlet bal oldalának számítása az ICC-módszerrel) függ a felületen kialakított háló felbontásától. Az A.4 ábra a numerikus és az egzakt érték viszonyát mutatja a numerikus módszerben használt felületelemek számának függvényében.

A.4. A töltött és polarizált síkok módszere

Legyen a $H \times L \times L$ dimenziójú szimulációs cellában N_q ponttöltés q_i ($i = 1, \dots, N_q$) töltéssel és N_μ pontszerű dipólus μ_j ($j = 1, \dots, N_\mu$) dipólusmomentummal. Periodikus határfeltételt alkalmazva a központi cellát periodikusan ismételjük y, z irányokban. A központi cellában lévő összes töltésnek és dipólusnak megjelennek a periodikus replikái ezekben a cellákban.

A töltéseknek a hatását közelítő módon figyelembe vehetjük úgy, hogy az x_i pozícióban lévő q_i ponttöltés periodikus replikáit egy q_i/L^2 felületi töltéssűrűséget hordozó „lyukas” töltött síkkal helyettesítjük. Ez a sík párhuzamos az y, z síkkal és a q_i ion x_i koordinátáján helyezkedik el. A „lyuk” a központi cellában lévő q_i töltésnek felel meg: az ezzel való kölcsönhatást közvetlenül vesszük figyelembe. Hasonlóan, az x_j pozícióban lévő μ_j pontdipólus replikáit egy μ_j/L^2 felületi polarizációs sűrűséget hordozó „lyukas” polarizált síkkal helyettesítjük.

A módszer előnye, hogy a „lyukkal” való kölcsönhatást ki tudjuk integrálni. Egy x_i koordinátájú q_i/L^2 töltéssűrűséget hordozó $L \times L$ nagyságú töltött sík és a középpontja fölött $|x_i - x_j|$ távolságban lévő q_j töltés kölcsönhatási energiája

$$\begin{aligned} u^{\text{I,CSH}}(x_i, x_j) &= \frac{q_j q_i}{4\pi\epsilon_0 L^2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \frac{dy dz}{r_{ij}} \\ &= \frac{q_j q_i}{4\pi\epsilon_0 L^2} \psi^{\text{HOLE}}(x_i - x_j, L), \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

ahol $r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + y^2 + z^2}$ a $dy dz$ felületelem és a q_j töltés távolsága. Egy x_i koordinátájú μ_i/L^2 dipólussűrűséget hordozó $L \times L$ nagyságú töltött sík és a középpontja fölött $|x_i - x_j|$ távolságban lévő q_j töltés kölcsönhatási energiája

$$\begin{aligned} u^{\text{I,PSH}}(x_i, x_j) &= \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 L^2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mu_i}{r_{ij}^3} dy dz \\ &= \text{sign}(x_i - x_j) \frac{q_j \mu_{i,x}}{4\pi\epsilon_0 L^2} E^{\text{HOLE}}(x_i - x_j, L), \end{aligned} \quad (\text{A.39})$$

ahol $\mathbf{r}_{ij} = (x_i - x_j, y, z)$ és $\mu_{i,x}$ a μ_i dipólusmomentum x -koordinátája. Egy x_i koordinátájú q_i/L^2 töltéssűrűséget hordozó $L \times L$ nagyságú töltött sík és a középpontja fölött $|x_i - x_j|$ távolságban lévő μ_j dipólus kölcsönhatási energiája ugyanezzel az egyenlettel fejezhető ki: $u^{\mu,\text{CSH}}(x_i, x_j) = u^{\text{I,PSH}}(x_i, x_j)$. Egy x_i koordinátájú μ_i/L^2 dipólussűrűséget hordozó $L \times L$ nagyságú töltött sík és a középpontja fölött $|x_i - x_j|$ távolságban lévő μ_j dipólus kölcsönhatási energiája

$$\begin{aligned} u^{\mu,\text{PSH}}(x_i, x_j) &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 L^2} \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} \left[\frac{3(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mu_i)(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mu_j)}{r_{ij}^5} - \frac{\mu_i \cdot \mu_j}{r_{ij}^3} \right] dy dz \\ &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 L^2} (3\mu_{i,x}\mu_{j,x} - \mu_i \cdot \mu_j) \Delta(x_i - x_j, L), \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

ahol

$$E^{\text{HOLE}}(x, L) = 2\pi - 4 \arctan \frac{4|x|r_1}{L}, \quad (\text{A.41})$$

$$\psi^{\text{HOLE}}(x, L) = 4L \ln \left(\frac{0.5 + r_1}{r_2} \right) - |x| E^{\text{HOLE}}(x, L), \quad (\text{A.42})$$

$$\Delta(x, L) = \frac{1}{Lr_1r_2^2} \quad (\text{A.43})$$

továbbá $r_1 = \sqrt{0.5 + (x/L)^2}$ és $r_2 = \sqrt{0.25 + (x/L)^2}$. Az A.38-A.40 egyenletekben az $L \rightarrow \infty$ határértékek:

$$E^{\text{HOLE}}(x, \infty) = 2\pi, \quad (\text{A.44})$$

$$\psi^{\text{HOLE}}(x, \infty) = -2\pi|x| \quad (\text{A.45})$$

és

$$\Delta(x, \infty) = 0. \quad (\text{A.46})$$

Az első tag ψ^{HOLE} -ban zérus, mivel a teljes rendszer elektromosan semleges. Az ion-ion (II), ion-dipólus ($I\mu$) és dipólus-dipólus ($\mu\mu$) kölcsönhatásokból származó energia

$$U^{\text{II}} = \sum_{i=1}^{N_q-1} \sum_{j=i+1}^{N_q} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{N_q} \sum_{j=1}^{N_q} [u^{\text{I,CSH}}(x_i, x_j, \infty) - u^{\text{I,CSH}}(x_i, x_j, L)], \quad (\text{A.47})$$

$$U^{I\mu} = \sum_{i=1}^{N_q} \sum_{j=1}^{N_\mu} \left[\frac{q_i (\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^3} + u^{\text{I,PSH}}(x_i, x_j, \infty) - u^{\text{I,PSH}}(x_i, x_j, L) \right], \quad (\text{A.48})$$

és

$$\begin{aligned} U^{\mu\mu} = & \sum_{i=1}^{N_\mu-1} \sum_{j=i+1}^{N_\mu} \left[-\frac{3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} + \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} \right] \\ & + \sum_{i=1}^{N_\mu} \sum_{j=1}^{N_\mu} [u^{\mu,\text{PSH}}(x_i, x_j, \infty) - u^{\mu,\text{PSH}}(x_i, x_j, L)]. \end{aligned} \quad (\text{A.49})$$

A.5. Sorfejtéses-módszer adott koncentrációkhoz tartozó kémiai potenciálok meghatározására

Adott koncentrációkhoz tartozó kémiai potenciálok meghatározására az A-GCMC módszeren (3.4 szakasz) felül egy alternatív módszert is javasoltunk [MGB08]. Itt a sűrűség elnevezést használom a koncentráció helyett és a ρ_α jelölést alkalmazom a c_α helyett. A módszer a sűrűség elsőrendű Taylor sorfejtésén alapszik: Egy kétkomponensű elegyre:

$$\begin{aligned}\rho_1(n+1) &= \langle \rho_1(n) \rangle + \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial \mu_1} \right) [\mu_1(n+1) - \mu_1(n)] + \left(\frac{\partial \rho_1}{\partial \mu_2} \right) [\mu_2(n+1) - \mu_2(n)] \\ \rho_2(n+1) &= \langle \rho_2(n) \rangle + \left(\frac{\partial \rho_2}{\partial \mu_1} \right) [\mu_1(n+1) - \mu_1(n)] + \left(\frac{\partial \rho_2}{\partial \mu_2} \right) [\mu_2(n+1) - \mu_2(n)]\end{aligned}\quad (\text{A.50})$$

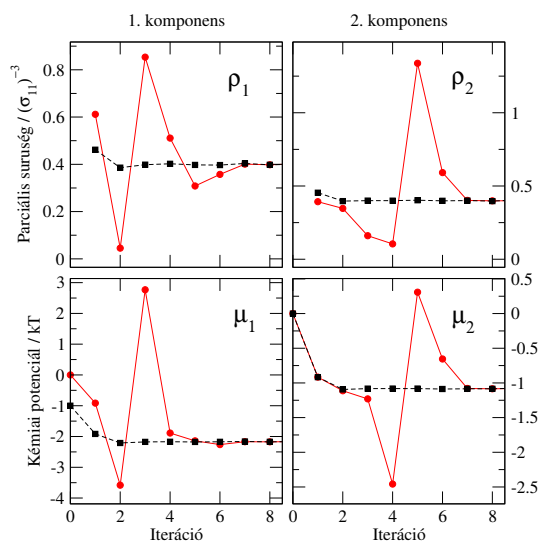
Az n . iterációban a sűrűségek értékeit természetesen sokaságátlagként kapjuk. A deriváltak úgy számolandók, hogy T , V , és a többi komponens kémiai potenciálját konstans értéken tartjuk.

Az algoritmus lényege, hogy az $(n+1)$. iterációban a sűrűség értékét azonosítjuk a megcélzott sűrűségértékkel: $\rho_\alpha(n+1) = \rho_\alpha^{\text{targ}}$. Ekkor a kémiai potenciálok a következő iterációban ($\mu_1(n+1)$ és $\mu_2(n+1)$) számíthatók a fenti lineáris egyenletrendszerből (a módszer természetesen triviálisan kiterjeszthető több komponensre). A deriváltak szintén sokaságátlagként számíthatók fluktuációs formulából:

$$\left(\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial \mu_\beta} \right) = \frac{1}{kTV} (\langle N_\alpha N_\beta \rangle - \langle N_\alpha \rangle \cdot \langle N_\beta \rangle). \quad (\text{A.51})$$

A módszert egy Lennard-Jones elegy példáján illusztrálom az A.5 ábrán. Amennyiben a kezdeti feltétel közel van a végeredményhez, az algoritmus megfelelően működik. Ha azonban távol van, csak némi „kóválygás” után „kapja el a fonalat”. Az elején a rendszer átlendül gázfázisból folyadékfázisba, majd vissza. Az azonban, hogy az A.50 egyenlet bal oldalán mindig a $\rho_\alpha^{\text{targ}}$ szerepel, a rendszert előbb-utóbb a megoldás közelébe kényszeríti. Ez a módszer tehát érzékeny a kezdeti feltételre.

Ráadásul meglehetősen hosszú szimulációkat kell futtatni, hogy a fluktuációs formulákat akár csak hozzávetőleges pontossággal is kiszámítsuk (ld. az [MGB08] publikáció 5. ábráját). Mindezen hiányosságai miatt ezt a módszert nem teszteltük tovább és az A-GCMC módszert (3.4 szakasz) használjuk rutinszerűen, ami stabilabbnak és gyorsabban konvergálónak bizonyult (ld. az [MGB08] publikáció 4. ábráját).



A.5. ábra. A parciális sűrűségek és kémiai potenciálok konvergenciája egy Lennard-Jones elegyre a sorfejtéses-módszer használatával. A piros görbéknél a kezdeti feltétel az ideális gáz volt: $\mu_1^{EX}(1)/kT = 0$ and $\mu_2^{EX}(1)/kT = 0$, míg a fekete görbéknél: $\mu_1^{EX}(1)/kT = -1$ and $\mu_2^{EX}(1)/kT = 0$ (forrás: [MGB08]).

A.6. A Widom-féle tesztrészecske-módszer levezetése nagykanonikus sokaságon

Mivel nagykanonikus sokaságon a μ_i kémiai potenciál előre ismert és mivel a $c_i(\mathbf{r})$ koncentrácioprofil eleve adódik a szimulációból, a többlet kémiai potenciál a $\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r}) = \mu_i - kT \ln c_i(\mathbf{r})$ egyenletből számolható. A Widom-féle tesztrészecske-módszerrel való számítása ezért első pillantásra feleslegesnek tűnhet. A 3.5 szakaszban ismertetett módszerben azonban nem csak a teljes többlet kémiai potenciál számítására van szükség, hanem annak különböző komponenseinek számítására is.

A többlet kémiai potenciálnak a Widom-féle tesztrészecske-módszerrel való számítása azonkívül lehetőséget ad a szimuláció belső konzisztenciájának ellenőrzésére. Ha a Widom-módszer ugyanazt az eredményt adja $\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ -re, mint amit a $\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r}) = \mu_i(\mathbf{r}) - kT \ln c_i(\mathbf{r})$ egyenletből számolunk, azt mondhatjuk, hogy a mintavételezés megfelelő. Ez azzal állítható párhuzamba, amikor egy NpT sokaságú szimulációban a viriálból is számolják a nyomást, és ellenőrzik, hogy az így számolt nyomás mennyire egyezik a sokaság független változójaként megadott nyomással. A Widom-módszer használata nagykanonikus sokaságon tehát korántsem hasztalan.

A módszer nagykanonikus sokaságra vonatkozó direkt módon való levezetését azonban nem találtuk az irodalomban, bár Beck és *mtsai*. [27] a PDT-ről szóló könyvében találhatunk egy sokaság-független levezetést (3.5 fejezet). Widom maga kanonikus sokaságra közölte a módszert [303, 304] és NpT sokaságra is [9, 99, 251] megadták a levezetést. Nagykanonikus sokaságon a következőképpen járhatunk el (forrás: [BGH⁺11]).

Tegyük fel, hogy van egy nagy szimulációs cellánk V térfogattal T hőmérsékleten, ahol a termodinamikai állapotot a komponensek teljes μ_i^{TOT} kémiai potenciáljainak rögzítésével biztosítjuk. A rendszer lehet inhomogén, azaz $c_i(\mathbf{r})$ és $\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ lehet helyfüggő. Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy a rendszer gömbszerű kölcsönhatási potenciállal kölcsönható részecskékből áll. Feltesszük továbbá, hogy a rendszer egykomponensű; az elegyekre való kiterjesztés egyértelmű. A nagykanonikus állapotösszeg ebben az esetben

$$\Xi = \sum_N \frac{e^{\beta\mu^{\text{TOT}}N}}{\Lambda^{3N}N!} \int_V \cdots \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \exp[-\beta U_N(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N)]. \quad (\text{A.52})$$

Az egyrészecskés sűrűségprofil definíció szerint:

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle N\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N) \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_N \frac{e^{\beta\mu^{\text{TOT}}N}}{\Lambda^{3N}(N-1)!} \int_V \cdots \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N-1} \exp[-\beta U_N(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r})]. \quad (\text{A.53})$$

Az N . részecskét egy perturbációnak tekintve az energia két tagra bontható fel:

$$U_N(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}) = U_{N-1}(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_{N-1}) + \Delta U_N(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}), \quad (\text{A.54})$$

ahonnan

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \frac{e^{\beta\mu^{\text{TOT}}}}{\Lambda^3} \frac{1}{\Xi} \sum_N \frac{e^{\beta\mu^{\text{TOT}}(N-1)}}{\Lambda^{3(N-1)}(N-1)!} \int_V \cdots \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_{N-1} e^{-\beta\Delta U_N} e^{-\beta U_{N-1}} \\ &= \frac{e^{\beta\mu^{\text{TOT}}}}{\Lambda^3} \langle e^{-\beta\Delta U_N(\mathbf{r})} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.55})$$

A jobb oldalon az $\exp[-\beta\Delta U_N(\mathbf{r})]$ mennyiség GC sokaságátlagát találjuk, ahol az N . részecskét mint egy teszt részecskét adjuk hozzá az $(N-1)$ -részecskés rendszerhez $\mathbf{r}$ pozícióba. Ha ebből kifejezzük μ^{TOT} -ot, azt kapjuk, hogy

$$\mu^{\text{TOT}} = kT \ln \Lambda^3 + kT \ln \rho(\mathbf{r}) - kT \ln \langle \exp[-\beta\Delta U_N(\mathbf{r})] \rangle. \quad (\text{A.56})$$

Ezt az egyenletet a 3.9 egyenlettel összehasonlítva azt találjuk, hogy a többlet kémiai potenciál számítása ugyanazzal a módszerrel történik, mint kanonikus sokaságon: a teszt részecske energiáját tartalmazó Boltzmann-faktorokat átlagoljuk, majd ennek az átlagnak vesszük a logaritmusát (3.47 egyenlet). A teszt részecske-mintavételezést tehát nem „zavarja”, hogy a részecskék száma a V térfogatban fluktuál.

Inhomogén rendszer esetében felosztjuk a szimulációs cellát kis térfogatelemekre és ezekbe a térfogatelemekbe végezzük a teszt részecskék behelyezését. Számos ilyen behelyezésre átlagolva megkapjuk a többlet kémiai potenciált a térfogatelemekre. A $\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ profilt úgy kapjuk, hogy ezt az értéket hozzárendeljük a térfogatelem középpontjához. A térfogatelemnek elég kicsinek kell lenni, hogy a feltehezzük: $\mu_i^{\text{EX}}(\mathbf{r})$ konstans a térfogatelemben. Ugyanakkor elég nagyoknak kell lenni, hogy megfelelő nagyságú mintát vehessünk. Egy-egy ilyen térfogatelem egy nyitott rendszernek tekinthető, ahova a részecskék a környező rendszerből „jönnek-mennek”.

Azt is észrevehetjük, hogy az A.55 egyenlet egy alternatív, a PDT keretein belül működő átlagolási eljárást definiál a részecskesűrűség meghatározására. Kis sűrűségeknél ez a konvencionális (a részecskék számlálásán alapuló) átlagolásnál hatékonyabb eljárást szolgáltat a részecskesűrűség számítására. Azt, hogy a két átlagolási eljárás ugyanazt az eredményt adja, már beláttuk a 3.5 szakaszban a többlet kémiai potenciál példáján (3.5 ábra). Azt is láttuk, hogy a Widom-módszeren alapuló számítási mód kis koncentráción előnyös.

A.7. A Debye-Hückel-elmélet

A Debye-Hückel (DH) határtörvényt Peter Debye és Erich Hückel [73] fogalmazta meg. Az elmélet az ionokat pontszerűnek feltételezi. Az anionok főleg a kationok környezetében szeretnek elhelyezkedni és ez fordítva is igaz. Az oldat elektromosan semleges, az ellentétes töltésű ionok pedig ionatmoszférát alkotnak. Az ionatmoszféra a kiválasztott ion körüli gömbszimmetrikus felhő, ugyanolyan nagyságú, de ellentétes előjelű a töltése, mint a központi ioné. A DH-törvény a PB egyenletből származtatható. A Poisson-egyenlet a töltéssűrűség és a potenciál közötti összefüggést leíró differenciálegyenlet:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2 r \phi(r)}{dr^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_i z_i c_i g_i(r), \quad (\text{A.57})$$

ahol $\phi(r)$ az átlagos elektromos potenciál egy kiszemelt ion középpontjától való távolság függvényében, c_i az adott ionfajta sűrűsége, g_i pedig az egyre normált párkorrelációs függvény, amit a Boltzmann-egyenlet szolgáltat:

$$g_i(r) = \exp\left(-\frac{z_i e \phi(r)}{kT}\right). \quad (\text{A.58})$$

Ez az egyenletrendszer megoldható linearizálás nélkül is, de itt csak a linearizált változatot, a DH határtörvényt, ismertetem.

Az A.58 egyenletben lévő exponenciális kifejezést első rendig sorbafejtve és az A.57 egyenletbe helyettesítve a következő egyenlethez jutunk:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2 r \phi(r)}{dr^2} = \kappa^2 \phi(r), \quad (\text{A.59})$$

ahol

$$\kappa^2 = \sum_i \frac{2Ie^2}{\epsilon_0 \epsilon kT} \quad (\text{A.60})$$

a Debye-féle árnyékolási hossz,

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (\text{A.61})$$

az ionerősség, az aktivitási együtthatóra pedig a

$$\lg(\gamma_i) = -\frac{z_i^2 e^3 N_A^{1/2}}{4\pi(\epsilon_0 \epsilon kT)^{3/2}} \sqrt{\frac{I}{2}} = -Az_i^2 \sqrt{I}, \quad (\text{A.62})$$

kifejezést kapjuk, ahol $N_A = 6.012 \times 10^{23}$ az Avogadro szám, A pedig egy állandó, ami az oldószertől függ. Vizes oldatban $A = 0.509 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$.

A DH-elmélet sikere, hogy erős elektrolitok híg oldatainak aránylag széles körére le tudta írni az oldott elektrolitok aktivitási tényezőjének koncentrációfüggését, illetve segítségével eljutottak az elektrolitok híg oldatainak elektromos vezetésére vonatkozó Kohlrausch-féle törvény értelmezéséhez. Hátránya viszont, hogy csak igen híg oldatokban ($c < 0,001$) M ad valóságghű képet.

A.8. Az elektromos kettősréteg MSA-elmélete

Tekintsünk egy végtelen sík elektródot, ami σ felületi töltéssűrűséget hordoz $x = 0$ -ban. Az elektrolit tartalmazzon kétféle ionból álló elektrolitot, ahol az ionokat $z_i e$ ponttöltést hordozó d_i sugarú merevgömbökkel reprezentáljuk (1.19 egyenlet). Az elektrolit az $x > 0$ térrészben helyezkedik el. A dielektromos állandó (ϵ) konstans az egész rendszerben.

Az MSA-elméletben Henderson és *mtsai*. [123] javaslata alapján az elektródot egy ionfajtaként képzeljük el, ahol az ion átmérője a végtelenhez tart ($d_0 \rightarrow \infty$), sűrűsége pedig a nullához ($c_0 \rightarrow 0$), mégpedig úgy, hogy $\rho_0 d_0^3 \rightarrow 0$ teljesüljön. Vezessük be a fal és az i ion közötti párkorrelációs függvényt: $g_i(x)$, a teljes korrelációs függvényt: $h_i(x) = g_i(x) - 1$ és a közvetlen korrelációs függvényt: $c_i(x)$. A feladat a

$$h_i(x) = c_i(x) + 2\pi\rho \sum_{j=1}^2 \int_0^\infty dt \int_{x-t}^{x+t} ds t c_{ij}(t) h_j(s) \quad (\text{A.63})$$

Orstein-Zernike-egyenlet megoldása az $x > d_i/2$ tartományra, ahol ρ az ionok sűrűsége és $c_{ij}(r)$ az elektrolitban lévő ionok közötti közvetlen korrelációs függvény.

Az egyenlet megoldásához az MSA-elmélet keretein belül a következő lezárást használják [41]:

$$c_i(x) = \frac{\sigma z_i e}{\epsilon_0 \epsilon k T} x \quad (x > d_i/2). \quad (\text{A.64})$$

A fenti egyenletek megoldásához [38] a függvények Laplace-transzformáltját használják: $\tilde{g}_i(x)$. Írjuk fel a párkorrelációs függvényt két tag összegeként:

$$g_i(x) = g_i^0(x) + \Delta g_i(x), \quad (\text{A.65})$$

ahol $g_i^0(x)$ szolgáltatja a megoldást $\sigma = 0$ esetén (az előbbi tagban a HS, míg a második tagban az ES kölcsönhatások dominálnak). Ekkor az elektródpotenciálra a következő egyenlet kapható:

$$\phi_0 = \frac{e\rho}{\epsilon_0 \epsilon} \lim_{s \rightarrow 0} \left[\sum_{i=1}^2 \frac{d}{ds} \tilde{g}_i(s) \right]. \quad (\text{A.66})$$

Ha az A.66 egyenletben $\tilde{g}_i(s)$ -et $\tilde{g}_i^0(s)$ -sel helyettesítjük, akkor a PZC („point of zero charge”) potenciált kapjuk. Teljesül továbbá a kettősréteg töltéssemlegességének feltétele:

$$\sigma = -e\rho \lim_{s \rightarrow 0} \left[\sum_{i=1}^2 z_i \Delta \tilde{g}_i(s) \right]. \quad (\text{A.67})$$

Az elektródpotenciálra a következő egyenletek vezethetők le [139]:

$$\phi_0 = \frac{\sigma}{2\epsilon_0 \epsilon \Gamma} - \frac{ecB}{2\pi\epsilon_0 \epsilon \Gamma D}, \quad (\text{A.68})$$

ahol

$$c = \frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{\pi}{6} \sum_i \rho_i d_i^3 \right)^{-1}, \quad (\text{A.69})$$

$$\Gamma^2 = \frac{e^2}{4\epsilon_0 \epsilon k T} \sum_i \rho_i X_i^2, \quad (\text{A.70})$$

$$X_i = \frac{z_i}{1 + \Gamma d_i} - \frac{c B d_i^2}{(1 + \Gamma d_i) D}, \quad (\text{A.71})$$

$$B = \sum_i \frac{z_i \rho_i d_i}{1 + \Gamma d_i}, \quad (\text{A.72})$$

és

$$D = 1 + c \sum_i \frac{\varrho_i d_i^3}{1 + \Gamma d_i}. \quad (\text{A.73})$$

A kapacitás a

$$C^{-1} = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \left(\frac{d\phi_0}{d\sigma} \right) \quad (\text{A.74})$$

egyenletből számítható:

$$C = \epsilon_0 \epsilon 2\Gamma. \quad (\text{A.75})$$

Látható, hogy az egyenlet nagyon hasonló a GC-elméletben kapott $C = \epsilon_0 \epsilon \kappa$ egyenlethez, azzal a különbséggel, hogy a κ Debye-féle inverz árnyékolási hossz helyébe annak az MSA-elmélet szerinti általánosítása (2Γ) lép [38]. Amennyiben az RPM modellel van dolgunk ($d_+ = d_- = d$, ekkor $B = 0$), akkor Γ a következő egyenletből fejezhető ki

$$\kappa = 2\Gamma(1 + \Gamma d), \quad (\text{A.76})$$

ami egy egyszerű összefüggést ad meg 2Γ és κ között.

A.9. Az elektromos kettősréteg sűrűségfunkcionál-elméletei

A sűrűségfunkcionál-elméletekben („*density functional theory*”, DFT) a rendszer nagykanonikus (GC) potenciálját („*grand potential*”, Landau-potenciál, Gibbs-potenciál: $\Omega = U - TS - \sum_i \mu_i N_i$) írják fel a koncentrácioprofilok funkcionáljaként (itt ρ_k -val jelölöm, nehogy összekeverjük a direkt korrelációs függvénnyel), majd minimalizálják:

$$\frac{\delta \Omega [\{\rho_k(\mathbf{r})\}]}{\delta \rho_i(\mathbf{r})} = 0. \quad (\text{A.77})$$

A különböző DFT-formalizmusok abban különböznek egymástól, hogy a GC-potenciált hogyan írják fel.

A DFT egy korai változatában [306] a GC-potenciált a

$$\Omega[\{\rho\}] = F[\{\rho\}] - \sum_i \int \mu_i \rho_i[\mathbf{r}] d\mathbf{r} \quad (\text{A.78})$$

alakban keresték, ahol a többlet szabadenergiára egy Percus [212] által javasolt alakot használtak:

$$F^{\text{EX}} = \sum_i \int \rho_i^{\nu}(\mathbf{r}) F_0[\{\rho_k^{\tau}(\mathbf{r})\}] d\mathbf{r}, \quad (\text{A.79})$$

ahol a $\rho_i^{\nu}(\mathbf{r})$ és $\rho_k^{\tau}(\mathbf{r})$ átlagolt sűrűségeket bizonyos súlyfüggvények alkalmazásával kapták a koncentrácioprofilokból (a részletekért ld. [306]), az F_0 pedig a homogén rendszer szabadenergiája. Az F_0 szabadenergia HS tagjának számítására a Carnahan-Starling egyenletet [49], míg az ES tag számítására az MSA-t [300] használták. Az ezen DFT által a kettősréteg szerkezetére adott eredmények jól egyeztek Torrie és Valleau [278–281, 290, 291] szimulációival.

Később Kierlik és Rosinberg [140, 141] valamint Rosenfeld [237] további fejlesztést hajtottak végre a sűrűségfunkcionálok, amik a későbbi elméletek alapjait képezik. Ezek az elméletek a GC potenciált a következő alakban írják fel:

$$\Omega[\{\rho_k(\mathbf{r})\}] = F[\{\rho_k(\mathbf{r})\}] + \frac{1}{2} \sum_i z_i e \int \rho_i(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_i \int \rho_i(\mathbf{r}) [u_i(\mathbf{r}) - \mu_i] d\mathbf{r}, \quad (\text{A.80})$$

ahol $u_i(\mathbf{r})$ egy külső egyrészecske-potenciál (pl. a fal hatása) és $\phi(\mathbf{r})$ az elektromos potenciál. Ez utóbbi a koncentrácioprofilokból számolt töltésprofilból ($\sum_i z_i e \rho_i(\mathbf{r})$) adódik a Poisson-egyenleten keresztül. A szabadenergiát különböző (az ideális, HS és ES) tagok összegeként írják fel:

$$F[\{\rho_k(\mathbf{r})\}] = F^{\text{ID}}[\{\rho_k(\mathbf{r})\}] + F^{\text{HS}}[\{\rho_k(\mathbf{r})\}] + F^{\text{ES}}[\{\rho_k(\mathbf{r})\}]. \quad (\text{A.81})$$

A merevgömbi tagra Rosenfeld [236] FMT („*Fundamental Measure Theory*”) formalizmusa által adott alakot (illetve ennek finomított verzióit [238, 309]) használták:

$$F^{\text{HS}}[\{\rho_k(\mathbf{r})\}] = \int f^{\text{HS}}[\{n_k(\mathbf{r})\}] d\mathbf{r}, \quad (\text{A.82})$$

ahol az f^{HS} szabadenergiasűrűség különböző, megfelelően súlyozott $n_k(\mathbf{r})$ sűrűségektől függ.

Az elektrosztatikus tag esetében két alapvető irány létezik. Az egyik egy perturbációs megközelítés, ahol az $F^{\text{ES}}[\{\rho_k(\mathbf{r})\}]$ szabadenergiát egy referenciasűrűségtől való eltérés $\Delta\rho_i(\mathbf{r}) =$

$\rho_i(\mathbf{r}) - \rho_i^{\text{ref}}(\mathbf{r})$ szerint Taylor-sorba fejtik:

$$F^{\text{ES}}[\{\rho_k(\mathbf{r})\}] \approx F^{\text{ES}}[\{\rho_k^{\text{ref}}(\mathbf{r})\}] - kT \sum_i \int c_i^{(1)}[\{\rho_k^{\text{ref}}(\mathbf{r})\}; \mathbf{r}'] \Delta\rho_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - \frac{kT}{2} \sum_{i,j} \iint c_{ij}^{(2)}[\{\rho_k^{\text{ref}}(\mathbf{r})\}; \mathbf{r}', \mathbf{r}'] \Delta\rho_i(\mathbf{r}') \Delta\rho_j(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'', \quad (\text{A.83})$$

ahol $c_k^{(1)}(\mathbf{r})$ és $c_k^{(2)}(\mathbf{r})$ az első- és másodrendű direkt korrelációs függvények (DCF). Ezt az elméletet DFT/PT-vel jelölöm. Ezen a ponton megint szétágazik a történet. A legegyszerűbb esetben a referenciasűrűsége az állandó tömbfázisbeli értéket használták: $\rho_k^{\text{ref}}(\mathbf{r}) = \rho_k^{\text{B}}$. Ezt a változatot DFT/PT/B-vel fogom jelölni. A DCF-re a legtöbb publikációban [140,141,168,237] az MSA-megoldást [300] használták, de végeztek számolásokat az ún. általánosított MSA-elmélettel („*Generalized MSA*”, GMSA [263]) is [BHTS02].

Röviden vázolom az MSA és a GMSA közti különbséget. Ismert, hogy az MSA nem ugyanazt az eredményt adja az *állapotegyenlet* és a *kompresszibilitási egyenlet*¹ alapján. Az RPM elektrolitra például az *állapotegyenlet*

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} - \frac{(\Gamma d)^3}{3\pi\rho d^3}, \quad (\text{A.84})$$

míg a *kompresszibilitási egyenlet*

$$\frac{1}{kT} \frac{\partial p}{\partial \rho} = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}, \quad (\text{A.85})$$

ahol $\eta = \rho d^3/6$ a térkitöltési tényező (a Γ árnyékolási hosszt az A.76 egyenlet definiálja). Az *állapotegyenlet* nem csak hogy pontosabb értékeket szolgáltat a termodinamikai függvényekre, de az a nem elhanyagolható előnye is megvan, hogy nem hiányzik belőle az ES-tag. A GMSA a következő ötleten alapszik [263]. Írjuk fel az OZ-egyenletet az ion-ion korrelációkra:

$$h_{ij} = c_{ij} + \sum_k \rho_k h_{ik} * c_{jk}, \quad (\text{A.86})$$

és az elektród-ion korrelációkra:

$$h_i = c_i + \sum_k \rho_k h_k * c_{ik}, \quad (\text{A.87})$$

ahol az $*$ konvolúciós integrált jelöl. Ha 1:1-es RPM elektrolitra szorítkozunk ($z_1 = z_2 = 1$, $d_1 = d_2 = d$), akkor $h_{12} = h_{21}$ és $h_{11} = h_{22}$. Ha definiáljuk az összegeket ($h_{ss} = (h_{11} + h_{12})/2$) és a különbségeket ($h_{dd} = (h_{12} - h_{11})/2$), akkor ezekre (a DCF-re ugyanilyen definíciók vonatkoznak) egyszerűsített OZ egyenletek írhatók fel, pl. $h_{ss} = c_{ss} + \rho h_{ss} * c_{ss}$. Ezt a négy OZ-egyenletet különböző szerzők különböző feltételezések mellett megoldották (részletekért ld. [HBW00]). Általánosságban elmondható, hogy míg a *kompresszibilitási egyenlet* főként az ss tagokból adódik, addig az *állapotegyenlet* kizárólag a dd tagok következménye. Stell és

¹A szemléletes angol elnevezéseknek – „*energy route*” és „*compressibility route*” – sajnos nincs kanonizált magyar fordítása. A dőlt betűvel szedett *állapotegyenlet* (nyomás- vagy energiaegyenletnek is nevezhetnénk) és *kompresszibilitási egyenlet* megnevezések ezeket a fogalmakat takarják. A lényeg, hogy az egyik esetben a nyomásra, a másikban annak deriváltjára kapunk összefüggést.

Sun [263] azt javasolták, hogy az *ss* egyenletekben megjelenő két paramétert (K és y_0) illesszük úgy, hogy a *kompresszibilitási egyenlet* eredménye reprodukálja az *állapotegyenlet* által adott eredményt. Emiatt a $c_{ij}^{(2)}$ DCF is módosul. Az MSA által adott $c_{ij}^{(2)}$ -t a [BHTS02] publikáció 9-13. egyenletei, míg a GMSA által adott $c_{ij}^{(2)}$ -t ugyanezen cikk 16. egyenlete tartalmazza. Ez a változtatás csak az *ss* tagokat változtatja, a *dd* tagok változatlanok maradnak. Ezért a kettősréteg kapacitását illetően (ami természetesen az ionsűrűségek különbségétől, tehát a töltéssűrűségtől függ) ez nem hoz javulást. A kettősréteg adszorpciós tulajdonságaira (ami az ionsűrűségek összegétől függ) vonatkozó eredményeket viszont kedvezően befolyásolja.

A DFT/PT/B-elméletet (MSA használatával) próbálta Dirk Gillespie és *mtsai*. (Bob Eisenberg, Wolfgang Nonner) alkalmazni Ca-csatornák egy egydimenziós modelljére. Ez alatt azt értjük, hogy az állandó koncentrációjú felületekre merőleges irányt definiálták, mint egy koordinátát, aminek függvényében a fizikai mennyiségek profiljait felírták. Ennek a rendszernek az a tulajdonsága, hogy a koncentráció széles határok között ($10^{-6} - 5$ M tartományban) változik. Erre az esetre a DFT/PB/B-elmélet nem bizonyult pontosnak. A probléma a $\rho_k^{\text{ref}}(\mathbf{r})$ referenciasűrűség megválasztásában rejlik. A probléma megoldására az RFD („*Reference Fluid Density*”) funkcionál bevezetését javasolták [106, 107]:

$$\rho_i^{\text{ref}}(\mathbf{r}) = \frac{3}{4\pi R_{\text{ES}}^3(\mathbf{r})} \int_{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| \leq R_{\text{ES}}(\mathbf{r})} \alpha_i(\mathbf{r}') \rho_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (\text{A.88})$$

ahol az $\{\alpha_i\}$ súlyfüggvényeket úgy választják, hogy a $\{\alpha_i(\mathbf{r})\rho_i(\mathbf{r})\}$ sűrűségekkel leírt fluidum (1) legyen töltéssemleges $\mathbf{r}$ pontban és (2) az ionerősség (ld. A.61 egyenlet) legyen ugyanakkora, mint a $\{\rho_i(\mathbf{r})\}$ sűrűségekkel leírt fluidumban. A gömb sugara, amire átlagolunk (R_{ES}) a lokális árnyékolási hossz és egy átlagolt ionsugár összege. Ez az elmélet, amelyet DFT/PT/RFD-vel jelölök, MC szimulációval jól egyező eredményeket adott olyan elektrolitrendszerekre, amelyekben a koncentrációk tág határok között és meredeken változtak [106, 107]. Gillespie ezt az elméletet sikerrel használta a RyR Ca-csatorna egy egydimenziós modelljének vizsgálatára [103, 105, 108].

A perturbációs sorfejtésen és a DCF MSA-megoldásán alapuló DFT/PT-elmélet tulajdonképpen megfelel a *kompresszibilitási egyenletnek*. Ezért ez az elmélet sokkal inkább alkalmas adszorpciós jelenségek tanulmányozására, mint energetikai jellegű jelenségek, pl. a kapacitás leírására. Ez különösen igaz kis hőmérsékleteken, ahol az elektrosztatikus kölcsönhatások erősebbek kT -hoz viszonyítva. Ezek az elméletek tehát nem alkalmasak sem fázisszeparációs jelenségek vizsgálatára, sem a kapacitás anomális hőmérsékletfüggésének reprodukálására [MYTBHQC01, BHTS02]. Ez még akkor is igaz, ha az MSA helyett a GMSA-t használjuk a DCF számítására [BHTS02].

Pizio, Patrikijew és Sokołowski [217] egy másik funkcionált vezettek be az elektrosztatikus tag számítására. Az elmélet Groh, Evans és Dietrich [114] eljárását követi olyan szempontból, hogy a *kompresszibilitási egyenlet* helyett a pontosabb *állapotegyenletre* alapozza a funkcionált. Groh, Evans és Dietrich egy, az MSA párkorrelációs függvényt használó elektrosztatikus tagot építettek be a funkcionálba. Pizio, Patrikijew és Sokołowski az FMT megközelítés mintájára az A.82 egyenlethez hasonló alakban írták fel az elektrosztatikus potenciált:

$$F^{\text{ES}}[\{\rho_k(\mathbf{r})\}] = \int f^{\text{ES}}[\{\bar{\rho}_k(\mathbf{r})\}] d\mathbf{r}, \quad (\text{A.89})$$

ahol az egyrészecke-szabadenergiára az egyik lehető legegyszerűbb választást, a tömbfázisú

MSA-*állapotegyenletet* („*energy route*”) [300] használták:

$$f^{\text{ES}}[\{\bar{\rho}_k(\mathbf{r})\}] = -\frac{\kappa^2}{4\pi} \frac{\Gamma}{1+\Gamma} + \frac{\Gamma^3}{3\pi}, \quad (\text{A.90})$$

ahol f^{ES} Γ -n keresztül függ a sűrűségektől. Az elmélet központi eleme a $\bar{\rho}_k(\mathbf{r})$ átlagolt sűrűség, amire a Gillespie és *mtsai*. [106, 107] által kifejlesztett RFD funkcionált használták. Az elméletet sikerrel alkalmazták a PM elektrolit fázisegyensúlyának számítására részben (falak között) [217] és a kettősréteg-kapacitás hőmérsékletfüggésének vizsgálatára [RZSHB05].

A.10. Az elektromos kettősréteg térelméleti leírása

A Dung di Caprio és *mtsai.* által kifejlesztett elmélet [77–79] a GC potenciált a $\rho_+(\mathbf{r})$ és $\rho_-(\mathbf{r})$ „terek” (amik tulajdonképpen a kation és anion koncentrációprofilokat jelentik) függvényében írja fel a következő funkcionálintegrál formájában:

$$\Theta[\rho_{\pm}(\mathbf{r})] = \int \mathcal{D}\rho_{\pm}(\mathbf{r}) \exp\{-\beta H[\rho_{\pm}(\mathbf{r})]\}, \quad (\text{A.91})$$

ahol $\beta = 1/(kT)$. A GC potenciál ebből a $\beta\Omega = \beta(-pV + \gamma A) = -\ln \Theta[\rho_{\pm}]$ alakban kapható, ahol γ a felületi feszültség és A az elektród felülete. A Coulomb-kölcsönhatások szempontjából kényelmesebb a következő függvényekkel dolgozni: $q(\mathbf{r}) = z_+\rho_+(\mathbf{r}) - z_-\rho_-(\mathbf{r})$ a töltéssűrűség („charge density field”) és $s(\mathbf{r}) = \rho_+(\mathbf{r}) + \rho_-(\mathbf{r})$ a teljes sűrűség („total density field”). A Hamilton-függvény

$$\begin{aligned} \beta H[q(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})] &= \beta H^{ent}[q(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})] + \beta H^{Coul}[q(\mathbf{r})] \\ &- \int \beta \mu_s s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \beta \mu_q q(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (\text{A.92})$$

ahol $\mu_s = \mu_+ + \mu_-$ és $\mu_q = z_+\mu_+ - z_-\mu_-$ (μ_+ and μ_- az ionok kémiai potenciáljai). Az ideális entrópiából és a kémiai potenciálokból származó tagok:

$$\begin{aligned} \beta H^{ent}[q(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})] &- \int \beta \mu_s s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \beta \mu_q q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int \frac{s(\mathbf{r}) + q(\mathbf{r})}{2} \left[\ln \left(\frac{s(\mathbf{r}) + q(\mathbf{r})}{2\bar{\rho}_+} \right) - 1 \right] d\mathbf{r} \\ &+ \int \frac{s(\mathbf{r}) - q(\mathbf{r})}{2} \left[\ln \left(\frac{s(\mathbf{r}) - q(\mathbf{r})}{2\bar{\rho}_-} \right) - 1 \right] d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (\text{A.93})$$

ahol $\bar{\rho}_{\pm} = \exp(-\beta\mu_{\pm})\Lambda^3$ (Λ a de Broglie hullámhossz). A másik tag az ES (Coulomb) kölcsönhatásoknak felel meg:

$$\begin{aligned} \beta H^{Coul}[q(\mathbf{r})] &= \frac{\beta\sigma^2 V}{2\varepsilon} + \beta e \int q(\mathbf{r}) V^{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &+ \frac{\beta e^2}{8\pi\varepsilon} \int \frac{q(\mathbf{r})q(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \end{aligned} \quad (\text{A.94})$$

ahol $V^{ext}(\mathbf{r})$ a $\pm\sigma$ elektródtöltések által keltett külső potenciál:

$$V^{ext}(\mathbf{r}) = -\frac{\sigma}{\varepsilon} (x - L_1). \quad (\text{A.95})$$

Az ES tag számítása meglehetősen bonyolult és megtalálható pl. a [77–79] publikációkban. Nekünk most annyi a lényeges, hogy egy gráfelméleti megközelítés keretein belül figyelembe veszi az MF tagokon túli korrelációkat is, amik, ahogy a törzsszöveg mutatja, elengedhetetlenek több, a dolgozatban tárgyalt jelenség reprodukálásához.

Itt most a kapacitás számítását részletezem, amire a térelméleti leírás RPM elektrolitra a következő összefüggést adja:

$$\frac{1}{C} = \frac{L}{\varepsilon} - \frac{e^2}{\varepsilon^2 A k_B T} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 (x_1 - L_1)(x_2 - L_1) \langle q(\mathbf{r}_1)q(\mathbf{r}_2) \rangle. \quad (\text{A.96})$$

A.11. A Fawcett-sejtés

A Fawcett-sejtés („*Fawcett-conjecture*”) egy empirikus feltevésről kapta a nevét, amit Fawcett és Henderson publikáltak 2000-ben [94]. Definiáljuk a összeg- és különbség-profilokat 1:1 elektrolitra:

$$g_s(x) = [g_+(x) + g_-(x)]/2 \quad (\text{A.105})$$

és

$$g_d(x) = [g_+(x) - g_-(x)]/2. \quad (\text{A.106})$$

A GC-elmélet keretein belül ezekre a következő kontaktszabályok ismeretesek:

$$g_s(d/2) = 1 + \frac{b^2}{2} \quad (\text{A.107})$$

és

$$g_d(d/2) = b\sqrt{1 + \frac{b^2}{4}}. \quad (\text{A.108})$$

Ezekben az egyenletekben

$$b = -\frac{e\sigma}{\epsilon_0\epsilon\kappa kT}. \quad (\text{A.109})$$

Henderson és *mtsai*. [124] határozták meg az egzakt kontaktfeltételt g_s -re:

$$g_s(d/2) = a + \frac{b^2}{2}, \quad (\text{A.110})$$

ami a mechanikai egyensúlyt fejezi ki az elektródnál és $a = pV/NkT$. Fawcett és Henderson [94] azt javasolták, hogy helyettesítsük a közelítő A.107 egyenletet az egzakt A.110 egyenlettel. Ennél egy lépéssel tovább mentek, és azt javasolták, hogy helyettesítsük az A.108 egyenletet a

$$g_d(d/2) = b\sqrt{a + \frac{b^2}{4}} \quad (\text{A.111})$$

egyenlettel (1. verzió). Ezt neveztük el Fawcett-sejtésnek Ron Fawcett előtti tisztelgésnek, mivel a [HB05] publikációt az ő születésnapjára megjelentetett *J. Electroanal. Chem.* különszámban közöltük. Ez a közelítés vizsgálataik szerint jól működött kis b (azaz nagy T^*) értékeknél. Mi azonban a kapacitás anomális hőmérsékletfüggésére szerettük volna használni a formulát, ezért inkább a

$$g_d(d/2) = b\sqrt{a^2 + \frac{b^2}{4}} \quad (\text{A.112})$$

formula (2. verzió) használatát javasoltuk. Mivel a differenciális kapacitás meghatározására törekszünk, kis σ^* értéket használhatunk. Ekkor b^2 elhanyagolható, és az A.110 egyenlet a

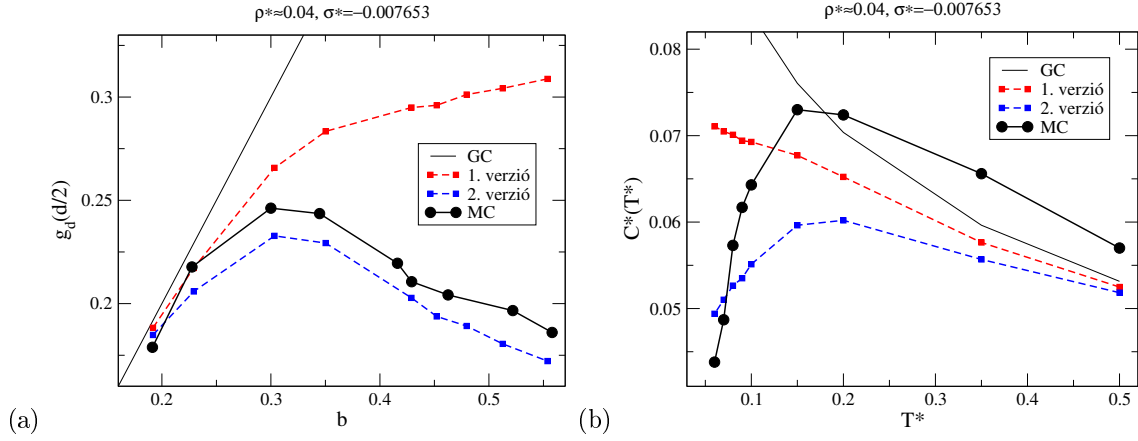
$$g_s(d/2) = a = \frac{pV}{NkT}. \quad (\text{A.113})$$

alakra egyszerűsödik, amiből a

$$g_d(d/2) = b\sqrt{g_s(d/2)} \quad (\text{A.114})$$

illetve

$$g_d(d/2) = bg_s(d/2) \quad (\text{A.115})$$



A.7. ábra. (a) A Fawcett-sejtés ellenőrzése $\rho^* = 0.04$ és $\sigma^* = -0.007653$ értékekre. (b) A redukált kapacitás hőmérsékletfüggése. Forrás: [HB05].

összefüggéseket kapjuk a g_s és g_d kontaktértékei között az 1. és 2. verzióban. A sejtést természetesen nem tudjuk önmagában használni, a két érték közül az egyikre szükségünk van. Mi a $g_s(d/2)$ értékre a szimulációból kapott értékeket használtuk.

Az A.7a ábra ennek a feltevésnek a helyességét elemzi. Látható, hogy nagy b értékeknél a 2. verzió működik megfelelően. A kapacitást úgy kaptuk meg (ld. [HB05]), hogy a koncentrácioprofilokra exponenciális alakot feltételeztünk. A függvény alakját a kontaktértékekből és a töltésszemlegességi feltételből kaptuk. A koncentrácioprofilokból egyértelműen következett a potenciál és a kapacitás. A kapacitásra a következő egyenleteket kaptuk:

$$\frac{1}{C_1} = \frac{2d}{\epsilon_0 \epsilon} + \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon \kappa \sqrt{g_s(d/2)}} \quad (\text{A.116})$$

és

$$\frac{1}{C_2} = \frac{2d}{\epsilon_0 \epsilon} + \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon \kappa g_s(d/2)} \quad (\text{A.117})$$

a két verzióra. A kapacitást, mint T^* függvényét az A.7b ábra mutatja. Látható, hogy az anomális T -függést a 2. verzió reprodukálja.

Köszönetnyilvánítás

- Szalai István, Papp György és Liszi János kezei alatt történtek az első suta tudományos szárnypróbálgatásaim és kóstoltam bele első ízben ennek a pályának a szépségeibe. Örökre hálás leszek nekik.
- Doug Henderson, Dirk Gillespie, Bob Eisenberg, Wolfgang Nonner, Kwong-Yu Chan és Zuzanna Siwy voltak a sok-sok külföldi partner közül a legmeghatározóbbak számomra. Mind tudásom gyarapodásához, mind jellemem és tudományos hozzáállásom fejlődéséhez jelentősen hozzájárultak.
- Kristóf Tamás, Valiskó Mónika, Malasics Attila, Nagy Tímea, Vincze Julianna, Lukács Tamás, Varga Tibor, Kovács Róbert és Kalmár Balázs voltak azok, akikkel a sok örömteli közös munka Veszprémben jelentősen hozzájárult az eredmények megszületéséhez.
- Köszönöm az egyetem dolgozó kollégáknak, barátoknak, hogy inspiráló környezetet teremtettek számomra, ahova öröm volt bejárni dolgozni. Külön köszönöm azoknak, akik folyton noszogattak, hogy írjam már meg ezt a dolgozatot. Kösz, Kánya!
- Stefan Sokołowski, Dung di Caprio, Mike Gilson, Janhavi Giri, David Busath, Claudio Berti, Jay Bardhan és Matt Knepley: a velük folytatott sok-sok inspiráló beszélgetés és közös munka tette, hogy ezeknek az eredményeknek az elérése nem teher volt, hanem öröm.
- Köszönöm Judit, hogy elviselted a magányt, amíg ezt a fránya dolgozatot írtam.
- Köszönöm a családomnak, hogy mindig mindenben támogattak.

Saját publikációk

- [BBE⁺02] D. Boda, D. D. Busath, B. Eisenberg, D. Henderson, and W. Nonner. Monte Carlo simulations of ion selectivity in a biological Na channel: Charge-space competition. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4(20):5154–5160, 2002.
- [BBHS00] D. Boda, D. D. Busath, D. Henderson, and S. Sokołowski. Monte Carlo simulations of the mechanism for channel selectivity: The competition between volume exclusion and charge neutrality. *J. Phys. Chem. B*, 104(37):8903–8910, 2000.
- [BCH98] D. Boda, K. Y. Chan, and D. Henderson. Monte Carlo simulation of an ion-dipole mixture as a model of an electrical double layer. *J. Chem. Phys.*, 109(17):7362–7371, 1998.
- [BCS97] D. Boda, K. Y. Chan, and I. Szalai. Determination of vapour-liquid equilibrium using cavity-biased grand canonical Monte Carlo method. *Mol. Phys.*, 92(6):1067–1072, 1997.
- [BFHS02] D. Boda, W. R. Fawcett, D. Henderson, and S. Sokołowski. Monte Carlo, density functional theory, and Poisson-Boltzmann theory study of the structure of an electrolyte near an electrode. *J. Chem. Phys.*, 116(16):7170–7176, 2002.
- [BG12] 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.
- [BGE⁺05] D. Boda, D. Gillespie, B. Eisenberg, W. Nonner, and D. Henderson. *Ionic Soft Matter: Novel Trends in Theory and Applications*, volume 206 of *NATO Science Series: II: Mathematics, Physics and Chemistry*, chapter The Induced Charge Computation Method and its Application in Monte Carlo Simulations of Inhomogeneous Dielectric Systems, pages 19–44. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2005.
- [BGH⁺11] D. Boda, J. Giri, D. Henderson, B. Eisenberg, and D. Gillespie. Analyzing the components of the free energy landscape in a calcium selective ion channel by Widom’s particle insertion method. *J. Chem. Phys.*, 134(5):055102, 2011.
- [BGN⁺04] D. Boda, D. Gillespie, W. Nonner, D. Henderson, and B. Eisenberg. Computing induced charges in inhomogeneous dielectric media: Application in a Monte Carlo simulation of complex ionic systems. *Phys. Rev. E*, 69(4):046702, 2004.
- [BH00] D. Boda and D. Henderson. The capacitance of the solvent primitive model double layer at low effective temperatures. *J. Chem. Phys.*, 112(20):8934–8938, 2000.
- [BHB01] D. Boda, D. Henderson, and D. D. Busath. Monte Carlo study of the effect of ion and channel size on the selectivity of a model calcium channel. *J. Phys. Chem. B*, 105(47):11574–11577, 2001.
- [BHB02] D. Boda, D. Henderson, and D. D. Busath. Monte Carlo study of the selectivity of calcium channels: improved geometrical model. *Mol. Phys.*, 100(14):2361–2368, 2002.

- [BHC99] D. Boda, D. Henderson, and K. Y. Chan. Monte Carlo study of the capacitance of the double layer in a model molten salt. *J. Chem. Phys.*, 110(11):5346–5350, 1999.
- [BHCW99] D. Boda, D. Henderson, K. Y. Chan, and D. T. Wasan. Low temperature anomalies in the properties of the electrochemical interface. *Chem. Phys. Lett.*, 308(5-6):473–478, 1999.
- [BHEG11] D. Boda, D. Henderson, B. Eisenberg, and D. Gillespie. A method for treating the passage of a charged hard sphere ion as it passes through a sharp dielectric boundary. *J. Chem. Phys.*, 135(6):064105, 2011.
- [BHPF04] D. Boda, D. Henderson, P. Plaschko, and W. R. Fawcett. Monte Carlo and density functional theory study of the electrical double layer: The dependence of the charge/voltage relation on the diameter of the ions. *Mol. Simulation*, 30(2-3):137–141, 2004.
- [BHPS00] D. Boda, D. Henderson, A. Patrykiewicz, and S. Sokołowski. Simulation and density functional study of a simple membrane. II. Solvent effects using the solvent primitive model. *J. Chem. Phys.*, 113(2):802–806, 2000.
- [BHPS01] D. Boda, D. Henderson, A. Patrykiewicz, and S. Sokołowski. Density functional study of a simple membrane using the solvent primitive model. *J. Colloid Interface Science*, 239(2):432–439, 2001.
- [BHRS99] D. Boda, D. Henderson, R. Rowley, and S. Sokołowski. Simulation and density functional study of a simple membrane separating two restricted primitive model electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 111(20):9382–9388, 1999.
- [BHTS02] D. Boda, D. Henderson, L. M. Y. Teran, and S. Sokołowski. The application of density functional theory and the generalized mean spherical approximation to double layers containing strongly coupled ions. *J. Physics-condensed Matter*, 14(46):11945–11954, 2002.
- [BNH⁺08] D. Boda, W. Nonner, D. Henderson, B. Eisenberg, and D. D. Gillespie. Volume exclusion in calcium selective channels. *Biophys. J.*, 94(9):3486–3496, 2008.
- [BNV⁺07] 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.
- [BPS⁺00] P. Bryk, A. Patrykiewicz, S. Sololowski, D. Boda, and D. Henderson. Ions at membranes: a density functional approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2(2):269–276, 2000.
- [BVE⁺06] D. Boda, M. Valiskó, B. Eisenberg, W. Nonner, D. Henderson, and D. Gillespie. The effect of protein dielectric coefficient on the ionic selectivity of a calcium channel. *J. Chem. Phys.*, 125(3):034901, 2006.
- [BVE⁺07] D. Boda, M. Valiskó, B. Eisenberg, W. Nonner, D. Henderson, and D. Gillespie. Combined effect of pore radius and protein dielectric coefficient on the selectivity of a calcium channel. *Phys. Rev. Lett.*, 98(16):168102, 2007.
- [BVH⁺04] D. Boda, T. Varga, D. Henderson, D. D. Busath, W. Nonner, D. Gillespie, and B. Eisenberg. Monte Carlo simulation study of a system with a dielectric boundary: Application to calcium channel selectivity. *Mol. Simulation*, 30(2-3):89–96, 2004.
- [BVH⁺09a] 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.

- [BVH⁺09b] D. Boda, M. Valiskó, D. Henderson, D. Gillespie, B. Eisenberg, and M. K. Gilson. Ions and inhibitors in the binding site of HIV Protease: Comparison of Monte Carlo simulations and the linearized Poisson-Boltzmann theory. *Biophys. J.*, 96(4):1293–1306, 2009.
- [CBGK12] É. Csányi, D. Boda, D. Gillespie, and T. Kristóf. Current and selectivity in a model sodium channel under physiological conditions: Dynamic Monte Carlo simulations. *Biochim. et Biophys. Acta - Biomembranes*, 1818(3):592–600, 2012.
- [CRHB00] P. S. Crozier, R. L. Rowley, D. Henderson, and D. Boda. A corrected 3D Ewald calculation of the low effective temperature properties of the electrochemical interface. *Chem. Phys. Lett.*, 325(5-6):675–677, 2000.
- [CVHB06] D. Di Caprio, M. Valiskó, M. Holovko, and D. Boda. Anomalous temperature dependence of the differential capacitance in valence asymmetric electrolytes. Comparison of Monte Carlo simulation results and the field theoretical approach. *Mol. Phys.*, 104(22-24):3777–3786, 2006.
- [CVHB07] D. Di Caprio, M. Valiskó, M. Holovko, and D. Boda. Simple extension of a field theory approach for the description of the double layer accounting for excluded volume effects. *J. Phys. Chem. C*, 111(43):15700–15705, 2007.
- [GB08] 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.
- [GBH⁺08] 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.
- [GFB⁺11] J. Giri, J. Fonseca, D. Boda, D. Henderson, and B. Eisenberg. Self-organized models of selectivity in calcium channels. *Phys. Biol.*, 8(2):026004, 2011.
- [GVB05] 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.
- [HB05] D. Henderson and D. Boda. On a conjecture of Fawcett. *J. Electroanalytical Chem.*, 582(1-2):16–20, 2005.
- [HB09] D. Henderson and D. Boda. Insights from theory and simulation on the electrical double layer. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11(20):3822–3830, 2009.
- [HBW00] D. Henderson, D. Boda, and D. T. Wasan. A generalized mean spherical approximation of the anomalies in the electrochemical double layer for strong ionic interactions. *Chem. Phys. Lett.*, 325(5-6):655–660, 2000.
- [HGB⁺09] Y. He, D. Gillespie, D. Boda, I. Vlassiuk, R. S. Eisenberg, and Z. S. Siwy. Tuning transport properties of nanofluidic devices with local charge inversion. *JACS*, 131(14):5194–5202, 2009.
- [HGNB05] D. Henderson, D. Gillespie, T. Nagy, and D. Boda. Monte Carlo simulation of the electric double layer: Dielectric boundaries and the effects of induced charge. *Mol. Phys.*, 103(21-23):2851–2861, 2005.
- [HKHB01] M. Holovko, V. Kapko, D. Henderson, and D. Boda. On the influence of ionic association on the capacitance of an electrical double layer. *Chem. Phys. Lett.*, 341(3-4):363–368, 2001.
- [KBSH00] T. Kristóf, D. Boda, I. Szalai, and D. Henderson. A Gibbs ensemble Monte Carlo study of phase coexistence in the solvent primitive model. *J. Chem. Phys.*, 113(17):7488–7491, 2000.

- [KVB12] R. Kovács, M. Valiskó, and D. Boda. Monte Carlo simulation of the electrical properties of electrolytes adsorbed in charged slit-systems. *Cond. Matt. Phys.*, in press, 2012.
- [MB10] 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.
- [MBV⁺10] 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.
- [MGB08] A. Malasics, D. Gillespie, and D. Boda. Simulating prescribed particle densities in the grand canonical ensemble using iterative algorithms. *J. Chem. Phys.*, 128(12):124102, 2008.
- [MGN⁺09] A. Malasics, D. Gillespie, W. Nonner, D. Henderson, B. Eisenberg, and D. Boda. Protein structure and ionic selectivity in calcium channels: Selectivity filter size, not shape, matters. *Biochim. et Biophys. Acta - Biomembranes*, 1788(12):2471–2480, 2009.
- [MYTBHQC01] L. Mier-Y-Teran, D. Boda, D. Henderson, and S. E. Quinones-Cisneros. On the low temperature anomalies in the properties of the electrochemical interface. A non-local free-energy density functional approach. *Mol. Phys.*, 99(15):1323–1328, 2001.
- [NHB11] T. Nagy, D. Henderson, and D. Boda. Simulation of an electrical double layer model with a low dielectric layer between the electrode and the electrolyte. *J. Phys. Chem. B*, 115(39):11409–11419, 2011.
- [NVHB11] T. Nagy, M. Valiskó, D. Henderson, and D. Boda. The behavior of 2:1 and 3:1 electrolytes at polarizable interfaces. *J. Chem. Eng. Data*, 56(4):1316–1322, 2011.
- [RBK10] G. Rutkai, D. Boda, and T. Kristóf. Relating binding affinity to dynamical selectivity from dynamic Monte Carlo simulations of a model calcium channel. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(14):2179–2184, 2010.
- [RZSHB05] J. Reszko-Zygmunt, S. Sokołowski, D. Henderson, and D. Boda. Temperature dependence of the double layer capacitance for the restricted primitive model of an electrolyte solution from a density functional approach. *J. Chem. Phys.*, 122(8):084504, 2005.
- [VGB07] 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.
- [VHB04] M. Valiskó, D. Henderson, and D. Boda. Competition between the effects of asymmetries in ion diameters and charges in an electrical double layer studied by Monte Carlo simulations and theories. *J. Phys. Chem. B*, 108(42):16548–16555, 2004.
- [VHB07] M. Valiskó, D. Henderson, and D. Boda. The capacitance of the electrical double layer of valence-asymmetric salts at low reduced temperatures. *J. Mol. Liquids*, 131–132:179–184, 2007.
- [VVB10] J. Vincze, M. Valiskó, and D. Boda. The nonmonotonic concentration dependence of the mean activity coefficient of electrolytes is a result of a balance between solvation and ion-ion correlations. *J. Chem. Phys.*, 133(15):154507, 2010.

- [VVB11] J. Vincze, M. Valiskó, and D. Boda. Response to „Comment on ‘The nonmonotonic concentration dependence of the mean activity coefficient of electrolytes is a result of a balance between solvation and ion-ion correlations’ [J. Chem. Phys. 134, 157101 (2011)]”. *J. Chem. Phys.*, 134(15):157102, 2011.

Irodalomjegyzék

- [1] Z. Abbas, E. Ahlberg, and S. Nordholm. From restricted towards realistic models of salt solutions: Corrected Debye-Hückel theory and Monte Carlo simulations. *Fluid Phase Equilib.*, 260:233–247, 2007.
- [2] Z. Abbas, E. Ahlberg, and S. Nordholm. Monte Carlo simulations of salt solutions: Exploring the validity of primitive models. *J. Phys. Chem. B*, 113:5905–5916, 2009.
- [3] M. H. Abraham and J. Liszi. Calculations on ionic solvation 1. Free-energies of solvation of gaseous univalent ions using a one-layer continuum model. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 74(Part 7):1604–1614, 1978.
- [4] M. H. Abraham and J. Liszi. Calculations on ionic solvation 4. Further calculations in solvation of gaseous univalent ions using one-layer and 2-layer continuum models. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 76(Part 6):1219–1231, 1980.
- [5] M. Alawneh and D. Henderson. Monte Carlo simulation of the double layer at an electrode including the effect of a dielectric boundary. *Mol. Sim.*, 33:541, 2007.
- [6] M. Alawneh, D. Henderson, C. W. Outhwaite, and L. B. Bhuiyan. The effect of dielectric polarization of the electrode on anomalous temperature effects in the electrical double layer. *Mol. Sim.*, 34(15):501–507, 2008.
- [7] B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, and P. Walter. *Molecular Biology of the Cell*. Garland Science, New York, 4th edition, 2002.
- [8] E. Allahyarov, G. Gompper, and H. Löwen. DNA condensation and redissolution: interaction between overcharged DNA molecules. *J. Phys.: Cond. Matt.*, 17(20):S1827, 2005.
- [9] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, New York, 1987.
- [10] R. Allen, J. P. Hansen, and S. Melchionna. Electrostatic potential inside ionic solutions confined by dielectrics: a variational approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(19):4177–4186, 2001.
- [11] T. W. Allen and S. H. Chung. Brownian dynamics study of an open-state KcsA potassium channel. *Biochim. Biophys. Acta-Biomembr.*, 1515(2):83–91, 2001.
- [12] W. Almers and E. W. McCleskey. Non-selective conductance in calcium channels of frog muscle: calcium selectivity in a single-file pore. *J. Physiol.*, 353:585–608, 1984.
- [13] W. Almers, E. W. McCleskey, and P. T. Palade. Non-selective cation conductance in frog muscle membrane blocked by micromolar external calcium ions. *J. Physiol.*, 353:565–583, 1984.
- [14] H. E. Alper and R. M. Levy. Field strength dependence of dielectric saturation in liquid water. *J. Phys. Chem. B*, 94:8401–8403, 1990.
- [15] O. S. Andersen. Perspectives on ion permeation. *J. Gen. Physiol.*, 113(6):763–764, 1999.
- [16] R. Andreu, M. Molero, J. J. Calvente, and J. Carbajo. Generalization of the UDCA theory and its application to the analysis of the ion-free layer thickness. *J. Electroanal. Chem.*, 358:49–62, 1993.

- [17] D. G. Archer. Thermodynamic properties of the NaCl + H₂O system II. Thermodynamic properties of NaCl(aq), NaCl·2H₂O(cr), and phase equilibria. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21(4):793–829, 1992.
- [18] O. Babich, J. Reeves, and R. Shirokov. Block of CaV1.2 channels by Gd³⁺ reveals preopening transitions in the selectivity filter. *J. Gen. Physiol.*, 129(6):461–475, 2007.
- [19] P. Ballone, G. Pastore, M. P. Tosi, K. R. Painter, P. J. Grout, and N. H. March. Capacitance of metal-molten-salt interfaces. *Phys. Chem. Liq.*, 13:269–278, 1984.
- [20] A. Baranyai and P. T. Kiss. A transferable classical potential for the water molecule. *J. Chem. Phys.*, 133(14):144109, 2010.
- [21] A. Baranyai and P. T. Kiss. Polarizable model of water with field-dependent polarization. *J. Chem. Phys.*, 135(23):234110, 2011.
- [22] G. Barreiro, C. R. W. Guimaraes, and R. B. de Alencastro. A molecular dynamics study of an L-type calcium channel model. *Protein Engineering*, 15(2):109–122, 2002.
- [23] G. Barreiro, C. R. W. Guimaraes, and R. B. de Alencastro. Potential of mean force calculations on an L-type calcium channel model. *Protein Engineering*, 16(3):209–215, 2003.
- [24] J. Barthel, R. Buchner, and M. Münsterer. *DECHEMA Chemistry Data Series*, volume 12. DECHEMA, Frankfurt a.M., 1995.
- [25] J. Barthel, F. Schmithals, and H. Behret. Untersuchungen zur dispersion der komplexen dielektrizitätskonstante wässriger und nichtwässriger elektrolytlösungen. *Z. Phys. Chem.*, 71(1–3):115–131, 1970.
- [26] P. A. Bash, U. C. Singh, F. K. Brown, R. Langridge, and P. A. Kollman. Calculation of the relative change in binding free-energy of a protein-inhibitor complex. *Science*, 235(4788):574–576, 1987.
- [27] T. L. Beck, M. E. Paulaitis, and L. R. Pratt. *The Potential Distribution Theorem and Models of Molecular Solutions*. Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [28] A. M. Beedle, J. Hamid, and G. W. Zamponi. Inhibition of transiently-expressed low- and high-voltage-activated calcium channels by trivalent metal cations. *J. Membr. Biol.*, 187:225–238, 2002.
- [29] T. Begenisich. Molecular properties of ion permeation through sodium channels. *Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.*, 16(1):247–263, 1987.
- [30] C. H. Bennett. Efficient estimation of free energy differences from monte carlo data. *J. Comput. Phys.*, 22:245–268, 1976.
- [31] S. Y. Bernéche, S. Roux, and B. Noskov. Control of ion selectivity in potassium channels by electrostatic and dynamic properties of carbonyl ligands. *Nature*, 431(7010):830–834, 2004.
- [32] R. S. Berry, S. A. Rice, and J. Ross. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, New York, 2nd edition, 2000.
- [33] L. B. Bhuiyan, C. W. Outhwaite, and D. Henderson. A modified Poisson-Boltzmann analysis of the capacitance behavior of the electric double layer at low temperatures. *J. Chem. Phys.*, 123:034704, 2005.
- [34] L. B. Bhuiyan, C. W. Outhwaite, D. Henderson, and M. Alawneh. A modified Poisson-Boltzmann theory and Monte Carlo simulation study of surface polarization effects in the planar diffuse double layer. *Mol. Phys.*, 105:1395–1402, 2007.
- [35] B. A. Biagi and J. J. Enyeart. Gadolinium blocks low- and high-threshold calcium currents in pituitary cells. *Am. J. Physiol. Cell Physiol.*, 259(3):C515–C520, 1990.

- [36] N. Bjerrum. *Kgl. Danske Vindensk. Selsk. Mat.-fys. Medd.*, 7:1, 1926.
- [37] L. Blum. Mean spherical model for asymmetric electrolytes. 1. method of solution. *Mol. Phys.*, 30(5):1529–1535, 1975.
- [38] L. Blum. Theory of electrified interfaces. *J. Phys. Chem.*, 81(2):136–147, 1977.
- [39] L. Blum and D. Henderson. Mixtures of hard ions and dipoles against a charged wall - the ornstein-zernike equation, some exact results, and the mean spherical approximation. *J. Chem. Phys.*, 74(3):1902–1910, 1981.
- [40] L. Blum and D. Henderson. Mixtures of hard ions and dipoles against a charged wall: The Ornstein–Zernike equation, some exact results, and the mean spherical approximation. *J. Chem. Phys.*, 74(3):1902–1910, 1981.
- [41] L. Blum and G. Stell. Solution of Ornstein-Zernike equation for wall-particle distribution function. *J. Stat. Phys.*, 15:439–449, 1976.
- [42] J. O’M. Bockris and A. K. N. Reddy. *Modern Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 2 edition, 1988.
- [43] M. Born. Volumen und hydrationswärme der ionen. *Z. Phys.*, 1:45–48, 1920.
- [44] C. J. F. Böttcher. *Theory of electric polarization*. Elsevier, Amsterdam, 1952.
- [45] B. O. Brandsdal, F. Österberg, M. Almlöf, I. Feierberg, V. B. Luzhkov, and J. Åqvist. Free energy calculations and ligand binding. *Adv. Protein Chem.*, 66:123–158, 2003.
- [46] D. Bratko, B. Jönsson, and H. Wennerström. Electrical double layer interactions with image charges. *Chem. Phys. Lett.*, 128:449–454, 1986.
- [47] R. Buchner, G. T. Hefter, and P. M. May. Dielectric relaxation of aqueous NaCl solutions. *J. Phys. Chem. A*, 103(1):1–9, 1999.
- [48] A. Bulyha and C. Heitzinger. An algorithm for three-dimensional Monte-Carlo simulation of charge distribution at biofunctionalized surfaces. *Nanoscale*, 3(4):1608–1617, 2011.
- [49] N. F. Carnahan and K. E. Starling. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *J. Chem. Phys.*, 51(2):635–636, 1969.
- [50] S. L. Carnie and D. Y. C. Chan. The structure of electrolytes at charged surfaces: Ion–dipole mixtures. *J. Chem. Phys.*, 73(6):2949–2957, 1980.
- [51] S. L. Carnie and D. Y. C. Chan. The statistical-mechanics of the electrical double-layer - stress tensor and contact conditions. *J. Chem. Phys.*, 74(2):1293–1297, 1981.
- [52] S. L. Carnie, G. M. Torrie, and J. P. Valleau. Ion-size effects in the primitive model double-layer. *Mol. Phys.*, 53(1):253–256, 1984.
- [53] A. O. Carrell, C. J. Bush, L. A. Prasad, S. Caccia, S. Chen, Z.-W. Mathews, F. S. Di Cera, and E. Pineda. Molecular dissection of Na⁺ binding to thrombin. *J. Biol. Chem.*, 279(30):31842–31853, 2004.
- [54] 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.
- [55] K.-Y. Chan, K. E. Gubbins, D. Henderson, and L. Blum. Monte Carlo and simple theoretical calculations for ion-dipole mixtures. *Mol. Phys.*, 66(2):299–316, 1989.
- [56] D. L. Chapman. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Phil. Mag.*, 25:475, 1913.
- [57] S. H. Chung, T. W. Allen, M. Hoyles, and S. Kuyucak. Permeation of ions across the potassium channel: Brownian dynamics studies. *Biophys. J.*, 77(5):2517–2533, 1999.

- [58] S. H. Chung, T. W. Allen, and S. Kuyucak. Conducting-state properties of the KcsA potassium channel from molecular and Brownian dynamics simulations. *Biophys. J.*, 82(2):628–645, 2002.
- [59] S. H. Chung, T. W. Allen, and S. Kuyucak. Modeling diverse range of potassium channels with Brownian dynamics. *Biophys. J.*, 83(1):263–277, 2002.
- [60] S. H. Chung and B. Corry. Three computational methods for studying permeation, selectivity and dynamics in biological ion channels. *Soft Matter*, 1(6):417–427, 2005.
- [61] S. H. Chung and S. Kuyucak. Ion channels: recent progress and prospects. *Eur. Biophys. J. Biophys. Lett.*, 31(4):283–293, 2002.
- [62] S. H. Chung and S. Kuyucak. Recent advances in ion channel research. *Biochim. Biophys. Acta-Biomembr.*, 1565(2):267–286, 2002.
- [63] 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.
- [64] B. Corry, T. W. Allen, S. Kuyucak, and S. H. Chung. Mechanisms of permeation and selectivity in calcium channels. *Biophys. J.*, 80(1):195–214, 2001.
- [65] B. Corry and S.H. Chung. Mechanisms of valence selectivity in biological ion channels. *Cell. Mol. Life Sci.*, 63:301–315, 2006.
- [66] B. Corry, M. Hoyles, T. W. Allen, M. Walker, S. Kuyucak, and S. H. Chung. Reservoir boundaries in Brownian dynamics simulations of ion channels. *Biophys. J.*, 82(4):1975–1984, 2002.
- [67] B. Corry, S. Kuyucak, and S. H. Chung. Tests of continuum theories as models of ion channels. II. Poisson-Nernst-Planck theory versus Brownian dynamics. *Biophys. J.*, 78(5):2364–2381, 2000.
- [68] B. Corry, S. Kuyucak, and S.-H. Chung. Dielectric Self-Energy in Poisson-Boltzmann and Poisson-Nernst-Planck Models of Ion Channels. *Biophys. J.*, 84(6):3594–3606, 2003.
- [69] B. Corry, T. Vora, and S. H. Chung. Electrostatic basis of valence selectivity in cationic channels. *Biophys. Biochem. Acta*, 1711:72–86, 2005.
- [70] T. Croxton, McQuarrie D. A, G. N. Patey, G. M. Torrie, and J. P. Valleau. Ionic solution near an uncharged surface with image forces. *Can. J. Chem.*, 59:1998–2003, 1981.
- [71] P. S. Crozier, R. L. Rowley, and D. Henderson. Molecular dynamics calculations of the electrochemical properties of electrolyte systems between charged electrodes. *J. Chem. Phys.*, 113(20):9202–9207, 2000.
- [72] P. S. Crozier, R. L. Rowley, and D. Henderson. Molecular-dynamics simulations of ion size effects on the fluid structure of aqueous electrolyte systems between charged model electrodes. *J. Chem. Phys.*, 114(17):7513–7517, 2001.
- [73] P. Debye and E. Hückel. The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena. *Physik. Z.*, 24:185–206, 1923.
- [74] A. Delville, N. Gasmi, R. J. M. Pellenq, J. M. Caillol, Van Damme, and H. Langmuir. Correlations between the stability of charged interfaces and ionic exchange capacity : A Monte Carlo study. *J. Phys. Chem.*, 14:5077, 1998.
- [75] B. Derjaguin and L. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Physiochem USSR*, 14:633–662, 1941.
- [76] M. Deserno, F. Jiménez-Ángeles, C. Holm, and M. Lozada-Cassou. Overcharging of DNA in the presence of salt: Theory and simulation. *J. Phys. Chem. B*, 105(44):10983–10991, 2001.

- [77] D. di Caprio, J. Stafiej, and J. P. Badiali. Field theoretical approach to inhomogeneous ionic systems: thermodynamic consistency with the contact theorem, Gibbs adsorption and surface tension. *Mol. Phys.*, 101(16):2545–2558, 2003.
- [78] D. di Caprio, J. Stafiej, and J. P. Badiali. Field theory for ionic systems. From fluctuations and structure at a hard wall to thermodynamics. *Electrochimica Acta*, 48(20-22):2967–2974, 2003.
- [79] D. di Caprio, J. Stafiej, and Z. Borkowska. Anomalous temperature dependence of differential capacity at an uncharged interface with Debye-Hückel electrolyte: Field theoretical approach. *J. Electroanal. Chem.*, 582(1-2):41–49, 2005.
- [80] D. I. Dimitrov and N. D. Raev. Molecular dynamics simulations of the electrical double layer at the 1 M KCl solution vertical bar Hg electrode interface. *J. Electroanalytical Chem.*, 486(1):1–8, 2000.
- [81] D. I. Dimitrov, N. D. Raev, and K. I. Semerdzhiev. Molecular dynamics simulations of the electrical double layer at 1 M potassium halide solution/Hg electrode interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:448–452, 2001.
- [82] D. Dobos. *Elektrokémiai táblázatok*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965.
- [83] S. W. Doughty, F. E. Blaney, and W. G. Richards. Models of ion pores in N-type voltage-gated calcium channels. *J. Mol. Graph.*, 13:342–348, 1995.
- [84] D. A. Doyle, J. M. Cabral, R. A. Pfuetzner, A. L. Kuo, J. M. Gulbis, S. L. Cohen, B. T. Chait, and R. MacKinnon. The structure of the potassium channel: Molecular basis of K⁺ conduction and selectivity. *Science*, 280(5360):69–77, 1998.
- [85] B. Eisenberg. Mass action in ionic solutions. *Chem. Phys. Lett.*, 511(1-3):1–6, 2011.
- [86] R. S. Eisenberg. Living transistors: a physicist’s view of ion channels. <http://arxiv.org/abs/q-bio/0506016v2>, 1995.
- [87] R. S. Eisenberg. Computing the field in proteins and channels. *J. Membr. Biol.*, 150(1):1–25, 1996.
- [88] R. S. Eisenberg. *New developments and theoretical studies of proteins*, chapter Atomic biology, electrostatics, and ionic channels, pages 269–357. World Scientific, Philadelphia, 1996.
- [89] A. Fabiato. Computer programs for calculating total from specified free or free from specified total ionic concentrations in aqueous solutions containing multiple metals and ligands. *Methods Enzymol.*, 157:378–417, 1988.
- [90] A. Fabiato and F. Fabiato. Calculator programs for computing the composition of the solutions containing multiple metals and ligands used for experiments in skinned muscle cells. *J. Physiol. (Paris)*, 75(5):463–505, 1979.
- [91] I. Favre, E. Moczydlowski, and L. Schild. On the structural basis for ionic selectivity among Na⁺, K⁺, and Ca²⁺ in the voltage-gated sodium channel. *Biophys. J.*, 71(6):3110–3125, 1996.
- [92] W. R. Fawcett. Thermodynamic parameters for the solvation of monatomic ions in water. *J. Phys. Chem. B*, 103(50):11181–11185, 1999.
- [93] W. R. Fawcett. *Liquids, Solutions, and Interfaces: From Classical Macroscopic Descriptions to Modern Microscopic Details*. Topics in Analytical Chemistry. Oxford University Press, New York, 2004.
- [94] W. R. Fawcett and D. J. Henderson. A simple model for the diffuse double layer based on a generalized mean spherical approximation. *J. Phys. Chem. B*, 104(29):6837–6842, 2000.
- [95] W. R. Fawcett and A. C. Tikanen. Role of solvent permittivity in estimation of electrolyte activity coefficients on the basis of the mean spherical approximation. *J. Phys. Chem.*, 100:4251–4255, 1996.

- [96] E. M. Fenwick, A. Marty, and E. Neher. Sodium and calcium channels in bovine chromaffine cells. *J. Physiol.*, 331:599–635, 1982.
- [97] D. Fraenkel. Simplified electrostatic model for the thermodynamic excess potentials of binary strong electrolyte solutions with size-dissimilar ions. *Molec. Phys.*, 108:1435–1466, 2010.
- [98] D. Fraenkel. Comment on „The nonmonotonic concentration dependence of the mean activity coefficient of electrolytes is a result of a balance between solvation and ion-ion correlations” [J. Chem. Phys. 133, 154507 (2010)]. *J. Chem. Phys.*, 134(15):157101, 2011.
- [99] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulations*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [100] D. D. Friel and R. W. Tsien. Voltage-gated calcium channels: Direct observation of the anomalous mole fraction effect at the single-channel level. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 86:5207–5211, 1989.
- [101] S. Gavryushov. Dielectric saturation of the ion hydration shell and interaction between two double helices of DNA in mono- and multivalent electrolyte solutions: Foundations of the E-modified Poisson-Boltzmann theory. *J. Phys. Chem. B*, 111:5264–5276, 2007.
- [102] S. Gavryushov and P. Linse. Polarization deficiency and excess free energy of ion hydration in electric fields. *J. Phys. Chem. B*, 107:7135–7142, 2003.
- [103] D. Gillespie. Energetics of divalent selectivity in a calcium channel: The Ryanodine Receptor case study. *Biophys. J.*, 94:1169–1184, 2008.
- [104] D. Gillespie and M. Fill. Intracellular calcium release channels mediate their own countercurrent: The Ryanodine Receptor case study. *Biophys. J.*, 95(8):3706–3714, 2008.
- [105] D. Gillespie, J. Giri, and M. Fill. Reinterpreting the anomalous mole fraction effect: The Ryanodine receptor case study. *Biophys. J.*, 97(8):2212–2221, 2009.
- [106] D. Gillespie, W. Nonner, and R. S. Eisenberg. Coupling Poisson-Nernst-Planck and density functional theory to calculate ion flux. *J. Phys.: Cond. Matt.*, 14(46):12129–12145, 2002.
- [107] D. Gillespie, W. Nonner, and R. S. Eisenberg. Density functional theory of charged, hard-sphere fluids. *Phys. Rev. E*, 68(3):031503, 2003.
- [108] D. Gillespie, L. Xu, Y. Wang, and G. Meissner. (De)constructing the ryanodine receptor: Modeling ion permeation and selectivity of the calcium release channel. *J. Phys. Chem. B*, 109(32):15598–15610, 2005.
- [109] G. Gouy. Sur la constitution de la charge electrique a la surface d’un electrolyte. *J. Phys. (Paris)*, 9:457, 1910.
- [110] P. Graf, M. G. Kurnikova, R. D. Coalson, and A. Nitzan. Comparison of dynamic lattice Monte Carlo simulations and the dielectric self-energy Poisson-Nernst-Planck continuum theory for model ion channels. *J. Phys. Chem. B*, 108:2006–2015, 2004.
- [111] P. Graf, A. Nitzan, M. G. Kurnikova, and R. D. Coalson. A dynamic lattice Monte Carlo model of ion transport in inhomogeneous dielectric environments: Method and implementation. *J. Phys. Chem. B*, 104(51):12324–12338, 2000.
- [112] D. C. Grahame and R. Parsons. Components of charge and potential in the inner region of the electrical double layer: Aqueous potassium chloride solutions in contact with mercury at 25°. *J. Am. Chem. Soc.*, 83(6):1291–1296, 1961.
- [113] D. J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Prentice Hall, New Jersey, 1999.
- [114] B. Groh, R. Evans, and S. Dietrich. Liquid-vapor interface of an ionic fluid. *Phys. Rev. E*, 57(6):6944–6954, 1998.

- [115] H. R. Guy and Durell S. R. Structural models of Na^+ , Ca^{2+} , and K^+ channels. *Soc. Gen. Physiol. Ser.*, 50:1–16, 1995.
- [116] C. G. Guymon, R. L. Rowley J. N. Harb, and D. R. Wheeler. Simulating an electrochemical interface using charge dynamics. *Condens. Matt. Phys.*, 8(2):335–356, 2005.
- [117] C. G. Guymon, M. L. Hunsaker, J. N. Harb, D. Henderson, and R. L. Rowley. Effects of solvent model flexibility on aqueous electrolyte behavior between electrodes. *J. Chem. Phys.*, 118(22):10195–10202, 2003.
- [118] A. Hamelin, S. Rottgermann, and W. Schmickler. The double-layer of single-crystal gold electrodes in liquid and solid $\text{HClO}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$. *J. Electroanalytical Chem.*, 230(1-2):281–287, 1987.
- [119] W. K. Hastings. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. *Bioamietrika*, pages 97–109, 1970.
- [120] M. M. Hatlo and L. Lue. The role of image charges in the interactions between colloidal particles. *Soft Matter*, 4:1582–1596, 2008.
- [121] G. S. Heffelfinger and F. van Swol. Diffusion in Lennard-Jones fluids using dual control volume grand canonical molecular dynamics simulation (DCV-GCMD). *J. Chem. Phys.*, 100(10):7548, 1994.
- [122] S. H. Heinemann, H. Teriau, W. Stuhmer, K. Imoto, and S. Numa. Calcium-channel characteristics conferred on the sodium-channel by single mutations. *Nature*, 356(6368):441–443, 1992.
- [123] D. Henderson, F. F. Abraham, and J. A. Barker. The Ornstein-Zernike equation for a fluid in contact with a surface. *Mol. Phys.*, 31(4):1291–1295, 1976.
- [124] D. Henderson, L. Blum, and J. L. Lebowitz. Exact formula for the contact value of the density profile of a system of charged hard-spheres near a charged wall. *J. Electroanal. Chem.*, 102(3):315–319, 1979.
- [125] D. Henderson, L. Blum, and W. R. Smith. Application of the hypernetted chain approximation to the electric double-layer at a charged planar interface. *Chem. Phys. Lett.*, 63(2):381–383, 1979.
- [126] P. Hess, J. B. Lansman, and R. W. Tsien. Calcium channel selectivity for divalent and monovalent cations. Voltage and concentration dependence of single channel current in ventricular heart cells. 88:293–319, 1986.
- [127] P. Hess and R. W. Tsien. Mechanism of ion permeation through calcium channels. *Nature*, 309(5967):453–456, 1984.
- [128] B. Hille. *Ion channels of excitable membranes*. Sinauer Associates Inc., Sunderland, 2001.
- [129] B. Hille and W. Schwarz. Potassium channels as multi-ion single-file pores. *J. Gen. Physiol.*, 72(4):409–442, 1978.
- [130] A. L. Hodgkin and R. D. Keynes. The potassium permeability of a giant nerve fibre. *J. Physiol.*, 128(1):61–88, 1955.
- [131] S. Hoffmann-Pochon, N. Gautschi, I. Schneeberger, E. Schild, and L. Kellenberger. On the molecular basis of ion permeation in the epithelial Na^+ channel. *J. Gen. Physiol.*, 114(1):13–30, 1999.
- [132] H. Hoshi, M. Sakurai, Y. Inoue, and R. Chujo. Medium effects on the molecular electronic-structure .1. the formulation of a theory for the estimation of a molecular electronic-structure surrounded by an anisotropic medium. *J. Chem. Phys.*, 87(2):1107–1115, 1987.

- [133] D. L. Brooks III and C. L. Bostick. Selectivity in K^+ channels is due to topological control of the permeant ion's coordinated state. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 104(22):9260–9265, 2007. cited By (since 1996) 52.
- [134] R. Inchekel, J.-C. de Hemptinne, and W. Fürst. The simultaneous representation of dielectric constant, volume and activity coefficients using an electrolyte equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, 271:19–27, 2008.
- [135] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, 3rd edition, 1999.
- [136] J. L. Jackson and L. S. Klein. Potential distribution method in equilibrium statistical mechanics. *Phys. Fluids*, 7(2):228–231, 1964.
- [137] B. Jönsson, H. Wennerstörn, B. Cabane A. Nonat, and B. Langmuir. Onset of cohesion in cement paste. *Phys. Chem.*, 20:6702, 2004.
- [138] B. Jönsson, H. Wennerstörn, C. Labbez, A. Nonat, B. Cabane, and B. Langmuir. Controlling the cohesion of cement paste. *J. Phys. Chem.*, 21:9211, 2004.
- [139] A. F. Khater, D. Henderson, L. Blum, and L. B. Bhuiyan. Potential difference across a double layer containing an asymmetric electrolyte in the mean spherical approximation. *J. Phys. Chem.*, 88(16):3682–3684, 1984.
- [140] E. Kierlik and M. L. Rosinberg. Free-energy density functional for the inhomogeneous hard-sphere fluid - application to interfacial adsorption. *Phys. Rev. A*, 42(6):3382–3387, 1990.
- [141] E. Kierlik and M. L. Rosinberg. Density-functional theory for inhomogeneous fluids - adsorption of binary-mixtures. *Phys. Rev. A*, 44(8):5025–5037, 1991.
- [142] A. N. Kim, I. Panosian, T. D. Iverson, T. M. Allen, T. W. Nimigean, and C. M. Thompson. Mechanism of potassium-channel selectivity revealed by Na^+ and Li^+ binding sites within the KcsA pore. *Nat. Struct. Mol. Biol.*, 16(12):1317–1324, 2009.
- [143] J. G. Kirkwood. Statistical mechanics of fluid mixtures. *J. Chem. Phys.*, 3:300–313, 1935.
- [144] P. T. Kiss and A. Baranyai. Sources of the deficiencies in the popular SPC/E and TIP3P models of water. *J. Chem. Phys.*, 134(5):054106, 2011.
- [145] K. Kiyohara and K. Asaka. Monte carlo simulation of electrolytes in the constant voltage ensemble. *J. Chem. Phys.*, 126(21):214704, 2007.
- [146] K. Kiyohara and K. Asaka. Monte Carlo simulation of porous electrodes in the constant voltage ensemble. *J. Phys. Chem. C*, 111(43):15903–15909, 2007.
- [147] K. Kiyohara, T. Sugino, and K. Asaka. Electrolytes in porous electrodes: Effects of the pore size and the dielectric constant of the medium. *J. Chem. Phys.*, 132(14):144705, 2010.
- [148] K. Kiyohara, T. Sugino, and K. Asaka. Phase transition in porous electrodes. *J. Chem. Phys.*, 134(15):154710, 2011.
- [149] R. Kjellander and S. Marčelja. Inhomogeneous Coulomb fluids with image interactions between planar surfaces I. *J. Chem. Phys.*, 82:2122–2135, 1985.
- [150] J. Kłos and S. Lamperski. Electrical double layer properties in diameter asymmetric molten salt investigated by grand canonical Monte Carlo method. *J. Phys. Chem. B*, 114(31):13329–13333, 2010.
- [151] P. G. Kostyuk, S. L. Mironov, and Y. M. Shuba. Two ion-selective filters in the calcium channel of the somatic membrane of mollusk neurons. *J. Membr. Biol.*, 76:83–93, 1983.
- [152] T. Kristóf, J. Liszi, and I. Szalai. Heat capacity in a model polydisperse ferrofluid with narrow particle size distribution. *Phys. Rev. E*, 71:031109, 2005.

- [153] C. C. Kuo and P. Hess. Characterization of the high-affinity Ca^{2+} binding sites in the L-type Ca^{2+} channel pore in rat phaeochromocytoma cells. *J. Physiol.*, 466:657–682, 1992.
- [154] C. C. Kuo and P. Hess. Ion permeation through the L-type Ca^{2+} channel in rat phaeochromocytoma cells: Two sets of ion binding sites in the pore. *J. Physiol.*, 466:629–655, 1992.
- [155] S. Kuyucak, M. Hoyles, and S. H. Chung. Analytical solutions of Poisson’s equation for realistic geometrical shapes of membrane ion channels. *Biophys. J.*, 74(1):22–36, 1998.
- [156] C. Labbez, B. Jönsson, I. Pochard, A. Nonat, and B. Cabane. Surface charge density and electrokinetic potential of highly charged minerals: Experiments and Monte Carlo simulations on calcium silicate hydrate. *J. Phys. Chem. B*, 110(18):9219–9230, 2006.
- [157] S. Lamperski. The individual and mean activity coefficients of an electrolyte from the inverse GCMC simulation. *Mol. Sim.*, 33(15):1193–1198, 2007.
- [158] S. Lamperski and R. Górnaiak. Inverse grand-canonical Monte Carlo investigation of the activity coefficient of polar fluids. *Fluid Phase Equilib.*, 295(2):255–263, 2010.
- [159] S. Lamperski and J. Kłos. Grand canonical Monte Carlo investigations of electrical double layer in molten salts. *J. Chem. Phys.*, 129(16):164503, 2008.
- [160] S. Lamperski and M. Pluciennik. The activity coefficient of high density systems with hard-sphere interactions: the application of the IGCMC method. *Mol. Sim.*, 36(2):1029–1043, 2010.
- [161] S. Lamperski and M. Pluciennik. Individual activity coefficients of a solvent primitive model electrolyte calculated from the inverse grand-canonical Monte Carlo simulation and MSA theory. *Mol. Phys.*, 109(1):49–54, 2011.
- [162] J. B. Lansman. Blockade of current through single calcium channels by trivalent lanthanide cations. Effect of ionic radius on the rates of ion entry and exit. *J. Gen. Physiol.*, 95(4):679–696, 1990.
- [163] J. B. Lansman, P. Hess, and R. W. Tsien. Blockade of current through single calcium channels by Cd^{2+} , Mg^{2+} , and Ca^{2+} . Voltage and concentration dependence of calcium entry into the pore. *J. Gen. Physiol.*, 88:321–347, 1986.
- [164] B. Larsen and S. A. Rogde. Studies in statistical-mechanics of Coulombic systems 2. Ergodic problems in Monte-Carlo simulations of restricted primitive model. *J. Chem. Phys.*, 68(3):1309–1311, 1978.
- [165] K. S. Lee and R. W. Tsien. High selectivity of calcium channels in single dialysed heart cells of the guinea pig. *J. Physiol.*, 354:253–272, 1984.
- [166] D. G. Levitt. Modeling of ion channels. *J. Gen. Physiol.*, 113(6):789–794, 1999.
- [167] S. Li, J. McNulty, K. A. Avery, D. Kleyman, and T. R. Sheng. Characterization of the selectivity filter of the epithelial sodium channel. *J. Biol. Chem.*, 275(12):8572–8581, 2000.
- [168] Z. D. Li and J. Z. Wu. Density-functional theory for the structures and thermodynamic properties of highly asymmetric electrolyte and neutral component mixtures. *Phys. Rev. E*, 70(3):031109, 2004.
- [169] P. Linse. Image charge effects in spherical symmetry with applications to micellar systems. *J. Phys. Chem.*, 90:6821–6828, 1986.
- [170] G. M. Lipkind and H. A. Fozzard. Kcsa crystal structure as framework for a molecular model of the Na^{+} channel pore. *Biochemistry*, 39(28):8161–8170, 2000.
- [171] G. M. Lipkind and H. A. Fozzard. Modeling of the outer vestibule and selectivity filter of the L-type Ca^{2+} channel. *Biochem.*, 40(23):6786–6794, 2001.

- [172] G. M. Lipkind and H. A. Fozzard. Voltage-gated Na Channel Selectivity: The Role of the Conserved Domain III Lysine Residue. *J. Gen. Physiol.*, 131(6):523–529, 2008.
- [173] M. Lísál, J. K. Brennan, W. R. Smith, and F. R. Siperstein. Dual control cell reaction ensemble molecular dynamics: A method for simulations of reactions and adsorption in porous materials. *J. Chem. Phys.*, 121(10):4901, 2004.
- [174] Y.-W. Lo, K.-Y. Chan, and D. Henderson. Improved Monte-Carlo simulations of the structure of ion-dipole mixtures. *Mol. Phys.*, 80(4):1021–1029, 1993.
- [175] M. Lozada-Cassou and D. Henderson. Application of the hypernetted chain approximation to the electrical double-layer - comparison with Monte Carlo results for 2-1 and 1-2 salts. *J. Phys. Chem.*, 87(15):2821–2824, 1983.
- [176] M. Lozada-Cassou, R. Saavedra-Barrera, and D. Henderson. The application of the hypernetted chain approximation to the electrical double-layer - comparison with Monte-Carlo results for symmetric salts. *J. Chem. Phys.*, 77(10):5150–5156, 1982.
- [177] J.-F. Lu, Y.-X. Lu, and Y.-G. Li. Modification and application of the mean spherical approximation method. *Fluid Phase Equilib.*, 85:81–100, 1993.
- [178] A. P. Lyubartsev and A. Laaksonen. Calculation of effective interaction potentials from radial distribution functions: A reverse Monte Carlo approach. *Phys. Rev. E*, 52:3730–3737, 1995.
- [179] A. P. Lyubartsev, J. X. Tang, P. A. Janmey, and L. Nordenskiöld. Electrostatically induced polyelectrolyte association of rodlike virus particles. *Phys. Rev. Lett.*, 81:5465–5468, 1998.
- [180] A. Martín-Molina, J. Maroto-Centeno, R. Hidalgo-Alvarez, and M. Quesada-Perez. Charge reversal in real colloids: Experiments, theory and simulations. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 319(1–3):103–108, 2007.
- [181] A. Martín-Molina, J. A. Maroto-Centeno, R. Hidalgo-Alvarez, and M. Quesada-Perez. Testing one component plasma models on colloidal overcharging phenomena. *J. Chem. Phys.*, 125(14):144906, 2006.
- [182] A. Martín-Molina, M. Quesada-Pérez, F. Galisteo-González, and R. Hidalgo-Álvarez. Probing charge inversion in model colloids: electrolyte mixtures of multi- and monovalent counterions. *J. Phys.: Cond. Matt.*, 15(48):S3475, 2003.
- [183] E. W. McCleskey. Calcium channel permeation: A field in flux. *J. Gen. Physiol.*, 113(6):765–772, 1999.
- [184] W. G. McMillan and J. E. Mayer. The statistical thermodynamics of multicomponent systems. *J. Chem. Phys.*, 13:276, 1945.
- [185] R. Messina. Image charges in spherical geometry: Application to colloidal systems. *J. Chem. Phys.*, 117:11062–11074, 2002.
- [186] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equations of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087–1092, 1953.
- [187] M. Mezei, S. Swaminathan, and D. L. Beveridge. Ab-initio calculation of free-energy of liquid water. *J. Am. Chem. Soc.*, 100(10):3255–3256, 1978.
- [188] H. Miedema, A. Meter-Arkema, J. Wierenga, J. Tang, B. Eisenberg, W. Nonner, H. Hektor, D. Gillespie, and W. Meijberg. Permeation properties of an engineered bacterial OmpF porin containing the EEEE-locus of Ca^{2+} channels. *Biophys. J.*, 87(5):3137–3147, 2004.
- [189] H. Miedema, M. Vrouenraets, J. Wierenga, D. Gillespie, B. Eisenberg, W. Meijberg, and W. Nonner. Ca^{2+} selectivity of a chemically modified OmpF with reduced pore volume. *Biophys. J.*, 91(12):4392–4400, 2006.

- [190] C. Miller. Ionic hopping defended. *J. Gen. Physiol.*, 113(6):783–787, 1999.
- [191] G. Moy, B. Corry, S. Kuyucak, and S. H. Chung. Tests of continuum theories as models of ion channels. I. Poisson-Boltzmann theory versus Brownian dynamics. *Biophys. J.*, 78(5):2349–2363, 2000.
- [192] A. K. Mukherjee, K. S. Schmitz, and L. B. Bhuiyan. Influence of mixed and multivalent counterions in overcharging of DNA-like spherocylindrical macroions. *Langmuir*, 20(26):11802–11810, 2004. PMID: 15595814.
- [193] W. Nonner, L. Catacuzzeno, and B. Eisenberg. Binding and selectivity in L-type calcium channels: A mean spherical approximation. *Biophys. J.*, 79:1976–1992, 2000.
- [194] W. Nonner, D. P. Chen, and B. Eisenberg. Anomalous mole fraction effect, electrostatics, and binding in ionic channels. *Biophys. J.*, 74:2327–2334, 1998.
- [195] W. Nonner, D. P. Chen, and B. Eisenberg. Progress and prospects in permeation. *J. Gen. Physiol.*, 113(6):773–782, 1999.
- [196] W. Nonner and B. Eisenberg. Ion permeation and glutamate residues linked by Poisson-Nernst-Planck theory in L-type calcium channels. *Biophys. J.*, 75(3):1287–1305, 1998.
- [197] W. Nonner, D. Gillespie, D. Henderson, and B. Eisenberg. Ion accumulation in a biological calcium channel: Effects of solvent and confining pressure. *J. Phys. Chem. B*, 105:6427–6436, 2001.
- [198] K. Nörtemann, J. Hilland, and U. Kaatz. Dielectric properties of aqueous NaCl solutions at microwave frequencies. *J. Phys. Chem. A*, 101(37):6864–6869, 1997.
- [199] S. Y. Noskov, W. Im, and B. Roux. Ion permeation through the alpha-hemolysin channel: Theoretical studies based on Brownian dynamics and Poisson-Nernst-Planck electrodiffusion theory. *Biophys. J.*, 87(4):2299–2309, 2004.
- [200] S. Y. Noskov and B. Roux. Ion selectivity in potassium channels. *Biophys. Chem.*, 124:279–291, 2006.
- [201] S. Y. Noskov and B. Roux. Importance of hydration and dynamics on the selectivity of the KcsA and NaK channels. *J. Gen. Physiol.*, 129(2):135–143, 2007.
- [202] S. Y. Noskov and B. Roux. Control of ion selectivity in LeuT: Two Na⁺ binding sites with two different mechanisms. *J. Mol. Biol.*, 377(3):804–818, 2008.
- [203] C. A. Obejero-Paz, I. P. Gray, and S. W. Jones. Y³⁺ block demonstrates an intracellular activation gate for the α 1G T-type Ca²⁺ channel. *J. Gen. Physiol.*, 124(6):631–640, 2004.
- [204] P. M. Olson, D. R. Bucher, and D. B. Snyder. A pore segment in DEG/ENaC Na⁺ channels. *J. Biol. Chem.*, 274(40):28484–28490, 1999.
- [205] C. W. Outhwaite and L. B. Bhuiyan. An improved modified Poisson-Boltzmann equation in electric-double-layer theory. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. II.*, 79:707–718, 1983.
- [206] K. R. Painter, P. Ballone, M. P. Tosi, P. J. Grout, and N. H. March. Dependence of capacitance of metal-molten salt interface on local density profiles near electrode. *Surf. Sci.*, 133:89–100, 1983.
- [207] R. Parsons. Electrical double-layer - recent experimental and theoretical developments. *Chem. Rev.*, 90(5):813–826, 1990.
- [208] R. Parsons and F.G.R. Zobel. The interphase between mercury and aqueous sodium dihydrogen phosphate. *J. Electroanal. Chem.*, 9(5–6):333–348, 1965.
- [209] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 3rd edition, 1960.

- [210] J. Payandeh, T. Scheuer, N. Zheng, and W. A. Catterall. The crystal structure of a voltage-gated sodium channel. *Nature*, 475(7356):353–358, 2011.
- [211] B. Peng and Y.-X. Yua. Ion distributions, exclusion coefficients, and separation factors of electrolytes in a charged cylindrical nanopore: A partially perturbative density functional theory study. *J. Chem. Phys.*, 131(13):134703, 2009.
- [212] J. K. Percus. Model grand potential for a nonuniform classical fluid. *J. Chem. Phys.*, 75(3):1316–1319, 1981.
- [213] M. R. Philpott and J. N. Glosli. Screening of charged electrodes in aqueous-electrolytes. *J. Electrochemical Soc.*, 142(2):L25–L28, 1995.
- [214] M. R. Philpott and J. N. Glosli. Electric potential near a charged metal surface in contact with aqueous electrolyte. *J. Electroanalytical Chem.*, 409(1-2):65–72, 1996.
- [215] M. R. Philpott and J. N. Glosli. Molecular dynamics simulation of interfacial electrochemical processes: Electric double layer screening. *Solid-liquid Electrochemical Interfaces*, 656:13–30, 1997.
- [216] M. R. Philpott, J. N. Glosli, and S. B. Zhu. Molecular-dynamics simulation of adsorption in electric double-layers. *Surf. Science*, 335(1-3):422–431, 1995.
- [217] O. Pizio, A. Patrykiewicz, and S. Sokolowski. Phase behavior of ionic fluids in slitlike pores: A density functional approach for the restricted primitive model. *J. Chem. Phys.*, 121(23):11957–11964, 2004.
- [218] M. Plischke and D. Henderson. Pair correlation-functions and density profiles in the primitive model of the electric double-layer. *J. Chem. Phys.*, 88(4):2712–2718, 1988.
- [219] C. S. Pomelli and J. Tomasi. Description of the solvent effects for large molecules: a linear scaling procedure. *J. Mol. Structure-theochem*, 537:97–105, 2001.
- [220] C. S. Pomelli, J. Tomasi, and V. Barone. An improved iterative solution to solve the electrostatic problem in the polarizable continuum model. *Theor. Chem. Acc.*, 105(6):446–451, 2001.
- [221] R. Pottel. *Dielectric Properties Water, A Comprehensive Treatise*, volume 3. Plenum Press, 1973.
- [222] M. R. Powell, L. Cleary, M. Davenport, K. J. Shea, and Z. S. Siwy. Electric-field-induced wetting and dewetting in single hydrophobic nanopores. *Nature Nanotechnology*, 6(12):798–802, 2011.
- [223] B. Prod'homme, D. Pietrobon, and P. Hess. Interactions of protons with single open L-type calcium channels. location of protonation site and dependence of proton-induced current fluctuations on concentration and species of permeant ion. *J. Gen. Physiol.*, 94:23–42, 1989.
- [224] M. Quesada-Perez, A. Martin-Molina, and R. Hidalgo-Alvarez. Simulation of electric double layers undergoing charge inversion: Mixtures of mono- and multivalent ions. *Langmuir*, 21(20):9231–9237, 2005.
- [225] A. Randall and C. D. Benham. Recent advances in the molecular understanding of voltage-gated Ca^{2+} channels. *Mol. Cell. Neurosci.*, 14:255–272, 1999.
- [226] J. C. Rasaiah. Computations for higher valence electrolytes in the restricted primitive model. *J. Chem. Phys.*, 56:3071, 1972.
- [227] J. C. Rasaiah and H. L. Friedman. Integral equation methods in the computation of equilibrium properties of ionic solutions. *J. Chem. Phys.*, 48:2742, 1968.
- [228] A. Ravindran, H. Kwiecinski, O. Alvarez, G. Eisenman, and E. Moczydlowski. Modeling ion permeation through batrachotoxin-modified Na^+ channels from rat skeletal-muscle with a multiion pore. *Biophys. J.*, 61(2):494–508, 1992.

- [229] S. Rempe and S. B. Varma. Structural transitions in ion coordination driven by changes in competition for ligand binding. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(46):15405–15419, 2008.
- [230] D. Ren, B. Navarro, H. Xu, L. Yue, Q. Shi, and D.E. Clapham. A prokaryotic voltage-gated sodium channel. *Science*, 294:2372–2375, 2001.
- [231] H. Reuter and H. Scholz. A study of the ion selectivity and the kinetic properties of the calcium dependent slow inward current in mammalian cardiac muscle. *J. Physiol.*, 264:17–47, 1977.
- [232] J. Rešičič and P. Linse. Potential of mean force between charged colloids: Effect of dielectric discontinuities. *J. Chem. Phys.*, 129:114505, 2008.
- [233] R. A. Robinson and R. H. Stokes. *Electrolyte Solutions*. Butterworths, London, 2 edition, 1959.
- [234] S. Rogers, D.M. Pratt, L.R. Rempe, and S.B. Varma. Design principles for K^+ selectivity in membrane transport. *J. Gen. Physiol.*, 137(6):479–488, 2011.
- [235] R. L. Rosenberg and X. H. Chen. Characterization and localization of two ion-binding sites within the pore of cardiac L-type calcium channels. *J. Gen. Physiol.*, 97:1207–1225, 1991.
- [236] Y. Rosenfeld. Free-energy model for the inhomogeneous hard-sphere fluid mixture and density-functional theory of freezing. *Phys. Rev. Lett.*, 63(9):980–983, 1989.
- [237] Y. Rosenfeld. Free-energy model for inhomogeneous fluid mixtures - Yukawa-charged hard-spheres, general interactions, and plasmas. *J. Chem. Phys.*, 98(10):8126–8148, 1993.
- [238] Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Löwen, and P. Tarazona. Fundamental-measure free-energy density functional for hard spheres: Dimensional crossover and freezing. *Phys. Rev. E*, 55(4):4245–4263, 1997.
- [239] B. Roux. Ion conduction and selectivity in K^+ channels. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, 34:153–171, 2005.
- [240] B. Roux. Exploring the ion selectivity properties of a large number of simplified binding site models. *Biophys. J.*, 98:2877–2785, 2010.
- [241] G. Rutkai and T. Kristóf. Dynamic Monte Carlo simulation in mixtures. *J. Chem. Phys.*, 132(10):124101, 2010.
- [242] R. J. Sadus. *Molecular simulation of fluids; theory, algorithms, and object-orientation*. Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [243] E. Sanz and C. Vega. Solubility of KF and NaCl in water by molecular simulation. *J. Chem. Phys.*, 126:014507, 2007.
- [244] W. A. Sather and E. W. McCleskey. Permeation and selectivity in calcium channels. *Ann. Rev. Physiology*, 65:133–159, 2003.
- [245] A. Savelyev and G. A. Papoian. Molecular renormalization group coarse-graining of electrolyte solutions: Application to aqueous NaCl and KCl. *J. Phys. Chem. B*, 113(22):7785–7793, 2009.
- [246] W. Schmickler. *Interfacial Electrochemistry*. Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [247] W. Schmickler. *Electrical Double Layers: Theory and Simulations*. Wiley, 2007.
- [248] W. Schmickler and D. Henderson. New models for the structure of the electrochemical interface. *Prog. Surf. Sci.*, 22(4):323–419, 1986.
- [249] R.D. Shannon and C.T. Prewitt. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem*, 25:925, 1969.
- [250] S. Sheng, C. J. Perry, O. B. Kashlan, and T.R. Kleyman. Side chain orientation of residues lining the selectivity filter of epithelial Na^+ channels. *J. Biol. Chem.*, 280:8513–8522, 2005.

- [251] K. S. Shing and S. T. Chung. Computer simulation methods for the calculation of solubility in supercritical extraction systems. *J. Phys. Chem.*, 91(6):1674–1681, 1987.
- [252] P. Simon and Y. Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7(11):845–854, 2008.
- [253] J.-P. Simonin. Real ionic solutions in the mean spherical approximation. 2. Pure strong electrolytes up to very high concentrations, and mixtures, in the primitive model. *J. Phys. Chem. B*, 101:4313–4320, 1997.
- [254] J.-P. Simonin, O. Bernard, and L. Blum. Ionic solutions in the binding mean spherical approximation: Thermodynamic properties of mixtures of associating electrolytes. *J. Phys. Chem. B*, 103(4):699–704, 1999.
- [255] J.-P. Simonin, L. Blum, and P. Turq. Real ionic solutions in the mean spherical approximation. 1. Simple salts in the primitive model. *J. Phys. Chem.*, 100:7704–7709, 1996.
- [256] Z. S. Siwy, M. R. Powell, E. Kalman, R. D. Astumian, and R. S. Eisenberg. Negative incremental resistance induced by calcium in asymmetric nanopores. *Nano Lett.*, 6(3):473–477, 2006.
- [257] Z. S. Siwy, M. R. Powell, A. Petrov, E. Kalman, C. Trautmann, and R. S. Eisenberg. Calcium-induced voltage gating in single conical nanopores. *Nano Lett.*, 6(8):1729–1734, 2006.
- [258] P. Sloth and T. S. Sørensen. Monte Carlo calculations of chemical potentials in ionic fluids by application of Widom’s formula: Correction for finite-system effects. *Chem. Phys. Lett.*, 173(1):51–56, 1990.
- [259] I. Snook and W. van Megen. Finite ion size effects in the electrical double-layer - a Monte-Carlo study. *J. Chem. Phys.*, 75(8):4104–4106, 1981.
- [260] E. Spohr. Computer simulation of the structure of the electrochemical double layer. *J. Electroanalytical Chem.*, 450(2):327–334, 1998.
- [261] E. Spohr. Molecular simulation of the electrochemical double layer. *Electrochimica Acta*, 44(11):1697–1705, 1999.
- [262] E. Spohr. Some recent trends in computer simulations of aqueous double layers. *Electrochimica Acta*, 49(1):23–27, 2003.
- [263] G. Stell and S. F. Sun. Generalized mean spherical approximation for charged hard spheres - electrolyte regime. *J. Chem. Phys.*, 63(12):5333–5341, 1975.
- [264] O. Stern. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeit. Elektrochemie*, 30:508, 1924.
- [265] E. Stockelmann and R. Hentschke. A molecular-dynamics simulation study of water on NaCl(100) using a polarizable water model. *J. Chem. Phys.*, 110(24):12097–12107, 1999.
- [266] B. R. Svensson and C. E. Woodward. Widom’s method for uniform and non-uniform electrolyte solutions. *Mol. Phys.*, 64(2):247–259, 1988.
- [267] Z. X. Tang, L. E. Scriven, and H. T. Davis. A 3-component model of the electrical double-layer. *J. Chem. Phys.*, 97(1):494–503, 1992.
- [268] Z. X. Tang, L. E. Scriven, and H. T. Davis. Effects of solvent exclusion on the force between charged surfaces in electrolyte solution. *J. Chem. Phys.*, 100(6):4527–4530, 1994.
- [269] B. L. Tembe and J. A. McCammon. Ligand receptor interactions. *Computers & Chemistry*, 8:281–283, 1984.
- [270] D. P. Tieleman, P. C. Biggin, G. R. Smith, and M. S. P. Sansom. Simulation approaches to ion channel structure-function relationships. *Q. Rev. Biophys.*, 34(4):473–561, 2001.

- [271] A. C. Tikanen and W. R. Fawcett. Role of solvent permittivity in estimation of electrolyte activity coefficients for systems with ion pairing on the basis of the mean spherical approximation. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100:634–640, 1996.
- [272] A. C. Tikanen and W. R. Fawcett. Application of the mean spherical approximation and ion association to describe the activity coefficients of aqueous 1:1 electrolytes. *J. Electroanal. Chem.*, 439:107–113, 1997.
- [273] G. M. Torrie, P. G. Kusalik, and G. N. Patey. Molecular solvent model for an electrical double layer: Reference hypernetted-chain (RHNC) results for solvent structure at a charged surface. *J. Chem. Phys.*, 88(12):7826–7840, 1988.
- [274] G. M. Torrie and G. N. Patey. Molecular solvent models of electrical double layers. *Electrochimica Acta*, 36(11–12):1677–1684, 1991.
- [275] G. M. Torrie and J. P. Valleau. Monte-Carlo free-energy estimates using non-Boltzmann sampling - application to subcritical Lennard-Jones fluid. *Chem. Phys. Lett.*, 28:578–581, 1974.
- [276] G. M. Torrie and J. P. Valleau. Non-physical sampling distributions in Monte-Carlo free-energy estimation - Umbrella sampling. *J. Comput. Phys.*, 23(2):187–199, 1977.
- [277] G. M. Torrie and J. P. Valleau. Monte-Carlo study of an electrical double-layer. *Chem. Phys. Lett.*, 65(2):343–346, 1979.
- [278] G. M. Torrie and J. P. Valleau. Electrical double-layers 1. Monte Carlo study of a uniformly charged surface. *J. Chem. Phys.*, 73(11):5807–5816, 1980.
- [279] G. M. Torrie and J. P. Valleau. Electrical double-layers 4. Limitations of the Gouy-Chapman theory. *J. Phys. Chem.*, 86(16):3251–3257, 1982.
- [280] G. M. Torrie, J. P. Valleau, and C. W. Outhwaite. Electrical double-layers 6. Image effects for divalent ions. *J. Chem. Phys.*, 81(12):6296–6300, 1984.
- [281] G. M. Torrie, J. P. Valleau, and G. N. Patey. Electrical double-layers 2. Monte-Carlo and HNC studies of image effects. *J. Chem. Phys.*, 76(9):4615–4622, 1982.
- [282] R. Triolo, L. Blum, and M. A. Floriano. Simple electrolytes in the mean spherical approximation. III. A workable model for aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, 67:5956, 1977.
- [283] R. Triolo, L. Blum, and M. A. Floriano. Simple electrolytes in the mean spherical approximation. 2. Study of a refined model. *J. Phys. Chem.*, 82:1368–1370, 1978.
- [284] R. Triolo, J. R. Grigera, and L. Blum. Simple electrolytes in the mean spherical approximation. *J. Phys. Chem.*, 80:1858–1861, 1976.
- [285] S. Tyagi, A. Arnold, and C. Holm. Electrostatic layer correction with image charges: A linear scaling method to treat slab 2D + h systems with dielectric interfaces. *J. Chem. Phys.*, 129(20):204102, 2008.
- [286] H. H. Ussing. The distinction by means of tracers between active transport and diffusion: the transfer of iodide across the isolating frog skin. *Acta Physiol. Scand.*, 19:43–45, 1949.
- [287] G. Valette. Double layer on silver single-crystal electrodes in contact with electrolytes having anions which present a slight specific adsorption : Part I. The (110) face. *J. Electroanal. Chem.*, 122:285–297, 1981.
- [288] G. Valette. Double layer on silver single crystal electrodes in contact with electrolytes having anions which are slightly specifically adsorbed: Part II. The (100) face. *J. Electroanal. Chem.*, 138(1):37–54, 1982.
- [289] J. P. Valleau and L. K. Cohen. Primitive model electrolytes 1. Grand canonical Monte-Carlo computations. *J. Chem. Phys.*, 72(11):5935–5941, 1980.

- [290] J. P. Valleau and G. M. Torrie. The electrical double-layer 3. Modified Gouy-Chapman theory with unequal ion sizes. *J. Chem. Phys.*, 76(9):4623–4630, 1982.
- [291] J. P. Valleau and G. M. Torrie. Electrical double-layers 5. Asymmetric ion wall interactions. *J. Chem. Phys.*, 81(12):6291–6295, 1984.
- [292] F. H. J. van der Heyden, D. Stein, K. Besteman, S. G. Lemay, and C. Dekker. Charge inversion at high ionic strength studied by streaming currents. *Phys. Rev. Lett.*, 96:224502, 2006.
- [293] W. van Megen and I. Snook. The grand canonical ensemble Monte-Carlo method applied to the electrical double-layer. *J. Chem. Phys.*, 73(9):4656–4662, 1980.
- [294] G. Varadi, M. Strobeck, S. Koch, L. Caglioti, C. Zucchi, and G. Palyi. Molecular elements of ion permeation and selectivity within calcium channels. *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, 34:181–214, 1999.
- [295] S. Varma and S. B. Rempe. Tuning ion coordination architectures to enable selective partitioning. *Biophys. J.*, 93(4):1093–1099, 2007.
- [296] S. Varma, D. Sabo, and S. B. Rempe. K^+/Na^+ selectivity in K channels and valinomycin: over-coordination versus cavity-size constraints. *J. Mol. Biol.*, 376:13–22, 2008.
- [297] E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [298] T. Vora, B. Corry, and S. H. Chung. A model of sodium channels. *Biochim. Biophys. Acta-Biomembr.*, 1668(1):106–116, 2005.
- [299] M. Vrouenraets, J. Wierenga, W. Meijberg, and H. Miedema. Chemical modification of the bacterial Porin OmpF: Gain of selectivity by volume reduction. *Biophys. J.*, 90:1202–1211, 2006.
- [300] E. Waisman and J. L. Lebowitz. Mean spherical model integral equation for charged hard spheres I. method of solution. *J. Chem. Phys.*, 56(6):3086–3093, 1972.
- [301] Z. Y. Wang and Y. Q. Ma. Monte Carlo determination of mixed electrolytes next to a planar dielectric interface with different surface charge distributions. *J. Chem. Phys.*, 131:244715, 2009.
- [302] Z. Y. Wang and Y. Q. Ma. Impact of head group charges, ionic sizes, and dielectric images on charge inversion: A Monte Carlo simulation study. *J. Phys. Chem. B*, 114(42):13386–13392, 2010.
- [303] B. Widom. Some topics in the theory of fluids. *J. Chem. Phys.*, 39(11):2808–2812, 1963.
- [304] B. Widom. Structure of interfaces from uniformity of the chemical potential. *J. Stat. Phys.*, 19:563–574, 1978.
- [305] Y. T. Xiang, A. Jamnik, and K. W. Yang. Structural properties of effective potential model by liquid state theories. *Chinese Phys. B*, 19(11):110505, 2010.
- [306] L. Mier y Teran, S. H. Suh, H. S. White, and H. T. Davis. A nonlocal free-energy density-functional approximation for the electrical double-layer. *J. Chem. Phys.*, 92(8):5087–5098, 1990.
- [307] Z. y. Wang and Y. q. Ma. Insights from Monte Carlo simulations on charge inversion of planar electric double layers in mixtures of asymmetric electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 133(6):064704, 2010.
- [308] J. Yang, P. T. Ellinor, W. A. Sather, J. F. Zhang, and R. Tsien. Molecular determinants of Ca^{2+} selectivity and ion permeation in L-type Ca^{2+} channels. *Nature*, 366:158–161, 1993.
- [309] Y. X. Yu and J. Z. Wu. Structures of hard-sphere fluids from a modified fundamental-measure theory. *J. Chem. Phys.*, 117(22):10156–10164, 2002.

- [310] D. T. Yue and E. Marban. Permeation in the dihydropyridine-sensitive calcium channel. Multi-ion occupancy but no anomalous mole-fraction effect between Ba^{2+} and Ca^{2+} . *J. Gen. Physiol.*, 95:911–939, 1990.
- [311] L. Yue, B. Navarro, D. Ren, A. Ramos, and D. E. Clapham. The cation selectivity filter of the bacterial sodium channel NaChBac. *J. Gen. Physiol.*, 120:845–853, 2002.
- [312] C. Zhang, S. Raugei, B. Eisenberg, and P. Carloni. Molecular dynamics in physiological solutions: Force fields, alkali metal ions, and ionic strength. *J. Chem. Theory Comput.*, 2010. in press.
- [313] L. R. Zhang, H. T. Davis, and H. S. White. Simulations of solvent effects on confined electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 98(7):5793–5799, 1993.
- [314] Q. Zheng, D. Chen, and G.-W. Wei. Second-order Poisson-Nernst-Planck solver for ion transport. *J. Comp. Phys.*, 230(13):5239–5262, 2011.
- [315] S. Zhou and A. Jamnik. Structural properties of a model system with effective interparticle interaction potential applicable in modeling of complex fluids. *J. Phys. Chem. B*, 112(44):13862–13872, 2008.
- [316] R. W. Zwanzig. High-temperature equation of state by a perturbation method. I. nonpolar gases. *J. Chem. Phys.*, 22:1420–1426, 1954.