

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

**KLASSZIKUS MOLEKULÁRIS SZIMULÁCIÓK:  
MÓDSZERFEJLESZTÉSEK ÉS PREDIKCIÓK**

KRISTÓF TAMÁS



Pannon Egyetem  
Természettudományi Központ  
Veszprém  
2023

## Tartalomjegyzék

	oldalszám
<b>1. Bevezetés</b> .....	1
<b>2. Fluidumok fázisegyensúlyai klasszikus molekuláris szimulációkkal és kapcsolódó módszertani fejlesztések</b> .....	4
<b>2.1. Irodalmi áttekintés</b> .....	4
2.1.1. <i>Gibbs-sokaságon végzett Monte Carlo szimulációk: irodalmi előzmények</i> .....	6
<b>2.2. Gibbs-sokaságon végzett szimulációk: eredmények</b> .....	12
2.2.1. <i>Általánosítás elegyekre</i> .....	12
2.2.2. <i>Kombináció extrapolációs módszerekkel</i> .....	15
2.2.3. <i>Alkalmazás merev gömbökből álló, töltött és töltetlen részecskéket tartalmazó rendszerekre</i> .....	21
2.2.4. <i>Alkalmazás C<sub>60</sub> fullerénre</i> .....	27
2.2.5. <i>Alkalmazás effektív párkölcsonhatási modell kidolgozására</i> .....	29
2.2.6. <i>Alkalmazás nagynyomású fázisegyensúlyok predikciójára</i> .....	33
2.2.7. <i>Alkalmazás polidiszperz rendszerek fluidum-fluidum egyensúlyaira</i> .....	38
2.2.8. <i>Kapcsolódó alfejezet. Mágneses tulajdonságok polidiszperz mágneses folyadékokban</i> .....	49
2.2.9. <i>Kapcsolódó alfejezet. A Joule-Thomson-effektus inverziós görbéjének meghatározása kén-hidrogénre</i> .....	53
<b>3. Molekuláris szimulációk geometriai kényszerek mellett: adszorpció és stacionárius anyagtranszport tanulmányozása nanopórusos rendszerekben</b> .....	57
<b>3.1. Irodalmi áttekintés</b> .....	57
3.1.1. <i>Nanopórusos zeolitok</i> .....	61
3.1.2. <i>Biológiai ioncsatornák szelektivitása</i> .....	63
<b>3.2. Adszorpció és stacionárius anyagtranszport nanopórusos rendszerekben: eredmények</b> .....	63
3.2.1. <i>Elegyadszorpciós egyensúlyok NaA zeoliton</i> .....	63
3.2.2. <i>Kapcsolódó alfejezet. A kémiai potenciál meghatározása új módszerrel sűrű rendszerekben</i> .....	71
3.2.3. <i>Ipari gázelegyek egyensúlyi adszorpciós elválasztása tisztán szilícium-dioxidos zeolitokon</i> .....	74

3.2.4. <i>Módszer stacionárius membrántranszport MD alapú atomi szimulációjára zeolitmembránokban</i> .....	78
<b>3.3. Pórustranszport MC alapú szimulációi</b> .....	86
3.3.1. <i>A dinamikus MC szimuláció</i> .....	86
3.3.2. <i>A DMC szimulációk alkalmazása biológiai ioncsatornáknban</i> .....	91
3.3.3. <i>Lokális egyensúlyok feltételezésével kombinált DMC módszer membrántranszport szimulációjára</i> .....	99
<b>4. A kaolinit interkalációjának és exfoliációjának szimulációja</b> .....	104
4.1. <b>Irodalmi áttekintés</b> .....	104
4.1.1. <i>A kaolinit interkalációja és exfoliációja</i> .....	105
4.2. <b>A kaolinit interkalációjának és exfoliációjának szimulációja: eredmények</b> .....	106
4.2.1. <i>Kezdeti interkalációs szimulációk kaolinnal</i> .....	106
4.2.2. <i>Kaolinit-vendégmolekula rendszerek stabilitásának vizsgálata</i> .....	108
4.2.3. <i>MD szimulációs predikciók interkalációra flexibilis molekulamodellekkel</i> .....	110
4.2.4. <i>Lapleválás kaolinitzemcsékről és a szabad lapok geometriája</i> .....	119
<b>Összefoglaló mondatok</b> .....	128
<b>Függelék</b> .....	130
Monte Carlo szimulációk .....	130
Molekuláris dinamikai szimulációk .....	137
Kölcsönhatási modellek .....	140
<i>A rendszer kölcsönhatásainak számításakor alkalmazott egyéb megfontolások</i> .....	145
A kémiai potenciál számítása a klasszikus molekuláris szimulációknban .....	147
<b>Köszönetnyilvánítás</b> .....	149
<b>Irodalomjegyzék</b> .....	150
<b>Saját publikációk, amelyekre a dolgozat épült</b> .....	175
<b>A dolgozat témköreihez kapcsolódó további publikációim a tudományos fokozat megszerzése óta</b> .....	178

# Klasszikus molekuláris szimulációk: módszerfejlesztések és predikciók

## 1. Bevezetés

A kémiai, anyagtudományi, vegyészmérnöki területen végzett szimulációk mára – a laboratóriumi vagy nagyobb léptékű valós rendszerekkel folytatott kísérletezés mellett – a tudományos megismerés kikerülhetetlen eszközeivé váltak. A számítógépek teljesítményének rohamos növekedése, a számítástechnika fejlődése, illetőleg az egyre újabb szimulációs eljárások megjelenése a szimulációkkal foglalkozó szakemberek lehetőségeit mostanra nagyban megnövelte. Az utóbbi évtizedek folyamán a feladatok megfogalmazásakor fokozatosan tolódott el a hangsúly a „mit lehet vizsgálni” kérdéstől a „mit szükséges vizsgálni” kérdés felé. Az anyagi rendszerek tanulmányozásához rendelkezésre álló szimulációs módszerekből azért természetesen továbbra is olyan meghatározó kritériumok alapján választunk, mint a rendszer mérete, a tanulmányozni kívánt időtartomány hossza, illetve a méretbeli és időbeli felbontás szükséges részletessége.

Az utóbbi évtizedekben kutatásaim jelentős részét a klasszikus molekuláris szimulációk területén végeztem. Molekuláris szimulációk segítségével a vizsgált rendszert leíró atomi/molekuláris szintű információkból makroszkopikus adatokat nyerhetünk a rendszerről, illetve – nagyobb részletességgel – mikroszkopikus szintű információkat is. Ezekből reméljük jobban megérteni azt, hogy milyen mikroszkopikus jelenségek/folyamatok eredményezik a makroszkopikus világ jelenségeit, és egyúttal szeretnénk mélyebb magyarázatokat nyerni mikroszkopikus szintű kísérleti megfigyelésekre is. Gyakran a „klasszikus” szóval jelölik az általam használt modellezési szintet, amelyben a teret általában folytonosnak tekintjük (folytonos energiaeloszlást használunk), és amelyben az atomok a legkisebb modellezett egységek, legtöbbször a tömegközéppontjukhoz rendelt kölcsönhatási centrumokkal. Ez a modellezési szint az atomok belsejébe már nem lát bele, de mélyebb, kvantumkémiai szintről nyert információkat azért szívesen felhasznál. (Mindez egyúttal azt is jelenti, hogy kutatásaimban nem vizsgáltam olyan jelenségeket, vagy olyan termodinamikai állapotokat, amelyek esetén a kvantumhatások számottevőnek tekinthetők.) Klasszikus molekuláris szimulációkra alapvetően

kétféle módszer létezik, a sztochasztikus Monte Carlo (MC) és a determinisztikus molekuláris dinamikai (MD) módszer. Az MC technika statisztikus mechanikai alapokon nyugszik, és – általában a rendszert alkotó részecskék konfigurációs tulajdonságai alapján – a rendszer mikroállapotainak teréből véletlenszerűen mintavételez. Az MD technika a newtoni mechanikán alapul, és a mikroállapotok terét a rendszer részecskéire ható erők segítségével az időben ténylegesen (vagy közelítőleg) egymást követő mikroállapotok előállításával szolgáltatja.

Kiváló munkatársakkal végzett kutatásaimban klasszikus molekuláris szimulációkkal vizsgáltunk fázisegyensúlyi jelenségeket, továbbá anyag-megkötődést vagy molekulák transzportját nanopórusokban, illetve maguknak a nanopórusos rendszereknek a jellemzőit. Nem figyelmen kívül hagyva a molekuláris szimulációk nyilvánvaló hasznát a statisztikus mechanikai elméleti eredmények tesztelésében, illetve a jelenségek mikroszkopikus szintű értelmezésében, dolgozatomban kiemelt hangsúlyt helyezek a szimulációk mérnöki gondolkodáshoz közel eső gyakorlati jelentőségére. Predikciós jellegű szimulációink anyagi rendszerek kísérleti úton megismert tartományainak kiterjesztését célozták. Munkáink a valós rendszerek részecskéinek kölcsönhatásaira vonatkozó effektív párpotenciálok fejlesztése témájában is ehhez kapcsolódtak.

Dolgozatom eredményeket bemutató része három fő fejezetre oszlik (2., 3. és 4. fejezet). Ezekből az első fejezet elsősorban fázisegyensúlyok molekuláris szimulációival foglalkozik, de benne jelentős hangsúly van a szimulációs módszerfejlesztéseken. A molekuláris szimulációk ehhez szükséges hátterének rövid általános bemutatása mindazonáltal a Függelék részbe került. Itt kissé részletesebben a Monte Carlo szimulációk hátterét ismertetem – nem feltétlenül a teoretikus, inkább a praktikus vonatkozásoknak adva nyomatékot –, mert módszerfejlesztéseim döntően ezekhez kapcsolódtak. A másik két fő fejezet (3. és 4. fejezet) alapvetően nanopórusos anyagi rendszerekkel foglalkozik. A két részre osztásnak az volt az oka, hogy a 4. fejezetben leírt, a kaolinit agyagásvány interkalációjához kapcsolódó szimulációs vizsgálataink (amelyekben intenzíven együtt tudtunk működni laborkísérleti munkát végző munkatársakkal is) a célok és módszerek tekintetében némileg különböztek a 3. fejezetben szereplő hagyományos adszorpciós és transzportvizsgálatoktól. Az első, eredményeket bemutató fejezetben (2. fejezet) általában saját szimulációs programok alkalmazásával elért eredményekről írok. Ezeket a programokat többnyire

Fortran programnyelven készítettem. A következő fejezetben (3. fejezet) bemutatott eredmények mögött már egy, jómagam és doktori témavezetettjeim által fejlesztett C++ programnyelvű házi programcsomag áll. Az utolsó fejezet (4. fejezet) anyagában előrehaladva egyre fontosabbá válik a szabadon hozzáférhető, nyílt forráskódú programcsomagok és segédprogramok használata. Bár a szimulációs programok és segédprogramok készítése eleinte munkám jelentős részét képezte, ezek technikai részleteire dolgozatomban nem térek ki.

Dolgozatomban képleteket csak ott mutatok be, ahol azt a megértéshez feltétlenül szükségesnek ítéltem meg. Az alkalmazott atomi kölcsönhatási modellekről a Függelék megfelelő részein kívül kizárólag ott szólok részletesebben, ahol az saját potenciálmodell-fejlesztésekhez kapcsolódik. A standard szimulációs részleteket általában szintén mellőzöm, kivéve, ha annak az adott témánál valamilyen szempontból egyedi jelentősége van. Egyes témák így született, időnként túlzottan tömörnek ható bemutatását a kapcsolódó témák bővebb kifejtésével egyenlítetttem ki. Minden fő fejezet első alfejezete (2.1., 3.1. és 4.1. alfejezet) tartalmazza az adott fő fejezethez szükséges szakirodalmi előzmények nagy részét. A saját eredmények mindig a második alfejezettől kerülnek bemutatásra (2.2., 3.2. és 3.3., illetve 4.2. alfejezet). Egyes esetekben nem volt elkerülhető a tényleges anyagi rendszer rövid leírásával egy kevés irodalmi háttér beillesztése az eredmények közé. Amikor az eredmények létrehozásáról van szó, többes szám első személyt használok, mivel az eredmények majdnem mindig közös munka során keletkeztek. Amennyiben a bemutatott közös eredmények egy része kizárólag munkatársaim érdeme, azt szövegesen igyekeztem egyértelműsíteni. Az irodalmi hivatkozásokat az első szerző vezetéknevének és a publikáció évszámának megadásával idézem, kivéve azokat a saját publikációkat, amelyekre a dolgozat épül (az utóbbiaknál S kezdőbetű után használom a publikáció évszámát).

## 2. Fluidumok fázisegyensúlyai klasszikus molekuláris szimulációkkal és kapcsolódó módszertani fejlesztések

### 2.1. Irodalmi áttekintés

Atomi/molekuláris fluidumok gőz-folyadék vagy folyadék-folyadék egyensúlyainak molekuláris szimuláción alapuló meghatározása az 1980-as évek közepén kapott nagy lendületet. Ettől kezdve egyre népszerűbbé váltak a Gibbs-sokaságú Monte Carlo (GEMC) szimulációk [Panagiotopoulos1987a, Panagiotopoulos1988] (ld. az erről szóló különálló alfejezetet), bár az egyéb versengő módszerek kidolgozása vagy fejlesztése sem állt le. A vizsgálatok tárgyaként időközben az egyszerű modellfluidumokat (pl. atomi Lennard-Jones (LJ) rendszer; ld. Függelék) felváltották az összetett, sokcentrumú modellekkel leírt (pl. flexibilis nagymolekulákból álló) fluidumok, és a jelenségek értelmezése mellett mára egyre inkább teret nyertek a kísérleti adatok kiegészítésére végzett szimulációk.

Úgy tűnhet, hogy fázisegyensúly vizsgálatára a legegyszerűbb módszer az, ha egyetlen szimulációs cellában létrehozunk egy olyan rendszert, amelyben egyszerre két fázis (pl. gőz és folyadék) van jelen [Lee1974, Alexandre1995]. Azonban a rendszer méret komoly korlátokat támaszt e tekintetben, hiszen a két egyensúlyi tömbfázis között ki fog alakulni egy határfelületi fázis, amelynek járulékaival számolni kell, és ez mindenekelőtt nagyon nagyszámú részecskével végzett és különösen hosszú MC vagy MD szimulációkat jelent. Az egyetlen szimulációs cellában végrehajtott szimulációk persze információkat tudnak adni szomszédos termodinamikai állapotpontokról is, illetőleg az állapotokat tervezetten egy adott hőmérséklet- és sűrűség tartományban is mintavételezhetik (pl. [Graham1990]). Ez utóbbi megoldás már szintén lehetőséget nyújthat a fázisegyensúlyi állapotok lokalizálására. Ha pl. gőz-folyadék vagy folyadék-folyadék fázisegyensúlyok meghatározásakor a kritikus ponthoz közelítünk, csökken az energiagát a két egyensúlyban levő fázis között, és a standard GEMC szimulációk nem fognak jól működni. Ekkor kimondottan előnyös, ha egyetlen szimulációs cellában idézzük elő két fázis gyakori egymásba való átalakulását, és így a kapott sűrűségeloszlásból fázisegyensúlyi adatokat tudunk nyerni. A „termodinamikai skálázásos” [Valleau1991] vagy a némileg hasonló DoS („density-of-states”) [Wang2001, Shell2002], illetve multikanonikus [Berg1992]

MC technikákkal a szabadenergia-függvény, vagy egy, az állapotösszeggel arányos mennyiség, és ezzel egyúttal fázisegyensúlyi adatok meghatározására is lehetőség nyílik.

A Clapeyron-egyenlet integrálásán alapuló, fázisegyensúlyt számító módszer („Gibbs-Duhem-integrálás” [Kofke1993]) már újra két szimulációs cellával dolgozik, de ezek termodinamikai állapotait szimulációs lépések nem kötik össze, a cellák ebből a szempontból egymástól függetlenek. A két szimulációs cellában párhuzamosan végzett NpT szimulációkkal a fázisegyensúlyi nyomás ( $p$ ) vs. hőmérséklet ( $T$ ) görbét kis lépésekben „két oldalról” követik, úgy, hogy a következő állapotponthoz mindig annak aktuális meredekségét határozzák meg (a két fázis  $H$  entalpiájának és  $V$  térfogatának szimulációs átlageredményeiből:  $dp/dT = (H^{\text{II}} - H^{\text{I}})/(V^{\text{II}} - V^{\text{I}})/T$ , ahol I és II a két fázis jele). Ehhez a szimulációsorozathoz mindig pontos fázisegyensúlyi kezdőpont kell, de ha az van, akkor az eljárással elvileg szilárd fázis részvételével kialakuló fázisegyensúlyok is meghatározhatók [Mehta1994]. Az eljárás egy kifinomultabb változata nem a fázisegyensúlyi görbét, hanem a hozzá tartozó szabadenergiákat becsli (mindkét egyensúlyi fázisban) [Escobedo2014], és vele nemcsak szilárd fázist tartalmazó, de más szempontból is bonyolult, nehezen számolható fázisegyensúlyok feltérképezésére is lehetőség nyílik.

Két fázisban külön-külön végzett szimulációkkal a fázisegyensúlyi állapot megtalálása történhet a Möller és Fischer által kidolgozott NpT + tesztrészecske-módszer [Möller1990] mintájára is. Ez a fent már említett módon, szomszédos állapotpontokból kinyerhető információkkal dolgozik, és valamennyi előzetes ismeretet megkíván az adott fázisegyensúly helyéről. Az eredeti módszer szerint a kiválasztott közös hőmérsékleten mindkét fázisra kell találni egy, az egyensúlyi nyomáshoz közel álló nyomást, majd a két fázis kémiai potenciáljának nyomásfüggését a kémiai potenciálok nyomás szerint vett Taylor-sorával kifejezni. A két függvény metszéspontjában a fázisegyensúlyi közös nyomás (és kémiai potenciál) megkapható. Az eljárásban csonka (első vagy második deriváltakkal felírt) Taylor-sorok használatosak, amelyekben a fellépő deriváltakat a két fázisban külön-külön, állandó hőmérsékleten, nyomáson és állandó részecskeszám mellett végzett szimulációkban számított egyszerű szimulációs átlagok vagy  $\langle A \rangle_{\varrho} - \langle A \varrho \rangle$  alakú fluktuációs formulák szolgáltatják (ahol  $\varrho$  az  $\langle A \rangle$  szimulációs átlagtulajdonság deriválási változójának konjugáltja). Boda, Liszi és Szalai több hasonló új módszert is javasolt a különböző



sokaságokra (NpT: [Boda1995], NVT: [Szalai1995],  $\mu$ VT: [Boda1996b]), amelyekkel nemcsak egy pontban, hanem egy adott hőmérséklet- és/vagy nyomástartományban meg lehet határozni a gőz-folyadék egyensúlyi tulajdonságokat. Az eredeti módszer e kiterjesztései azon a felismerésen alapulnak, hogy a különböző sokaságokon egyszerre két független intenzív változó szerint is felírhatók a Taylor-sorok, és ezek együtthatói a szimulációkból mind kiszámíthatók.

### *2.1.1. Gibbs-sokaságon végzett Monte Carlo szimulációk: irodalmi előzmények*

Az ún. Gibbs-sokaságú Monte Carlo (GEMC) technika [Panagiotopoulos1987a, Panagiotopoulos1988] lehetővé teszi a közvetlen fázisegyensúlyi számításokat a határfelület jelenléte nélkül. Ezekben a szimulációkban különálló, homogén fázisú alrendszerek egymással termodinamikai egyensúlyba kerülnek, és ezáltal az alrendszerek sokaságátlagaiként fázisegyensúlyi adatokat nyerhetünk. Módszertani fejlesztéssel foglalkozó első munkáim egyikében két új GEMC verziót javasoltam egykomponensű rendszerekre [Kristóf1996], és ezek az eredmények annak idején PhD dolgozatomban szerepeltek.

A GEMC szimuláció szépsége az egyszerűsége. Az eredeti eljárásban az egymással kapcsolatban levő alrendszerek termodinamikai egyensúlyának biztosítására a három alapvető típusú MC lépés szolgál: a rendszert alkotó részecskék pozícióinak az alrendszereken belül végrehajtott megváltoztatása, a részecskéknek az alrendszerekből való kivétele, vagy az alrendszerekbe való behelyezése, illetve az alrendszerek térfogatának megváltoztatása. Maga az ötlet valószínűleg az ezeknek az MC lépéseknek egyetlen szimulációba való olvasztására irányuló próbálkozásokból származik. Panagiotopoulos, a módszer megalkotója rájött, hogy ha az MC természetes alapsokaságán, az NVT sokaságon két különálló alrendszert vesz, és ezekkel az alapsokaság lépésein (részecsketranszláció, -rotáció, stb.) túlmenően a másik kétfajta MC alaplépést (a térfogat- és a részecskeszám-változtatást) speciális módon hajtja végre, akkor a két különböző alrendszerrel a fázisegyensúly feltételei teljesíthetők [Panagiotopoulos1987a]. A  $V$  térfogat- és  $N$  részecskeszám változtatásának különlegessége az volt, hogy ezeket a két alrendszerrel egyszerre valósította meg, egymás rovására, az össztérfogat és az összes részecskeszám állandósága mellett. Ezeket a lépéseket – amelyek eredetileg manosztát használatával egy  $p$  nyomásparaméterrel vezérelt térfogatváltoztatás, és anyagtartály használatával

egy  $\mu$  kémiai potenciálparaméterrel vezérelt részecskeszám-változtatás – a két alrendszerrel egyszerre, csatoltan is végezhetjük. Belátható ekkor, hogy a két alrendszerre azonos értékű  $p$  és  $\mu$  esetén ezek a paraméterek a csatolt lépések elfogadási kritériumaiból kiesnek. A fázisegyensúlynak a két fázis nyomására és a két fázis részecskéinek kémiai potenciáljára vonatkozó egyenlőségi kritériuma így teljesülni fog, csak nem tudjuk direkt módon, előre megadni, hogy milyen  $p$  és  $\mu$  értékek mellett. A harmadik kritérium, a termikus egyensúly feltétele az eljárásban akkor teljesül, ha a különböző alrendszereken belül egymástól függetlenül végrehajtott részecsketranszlációs, -rotációs, stb. lépések elfogadási kritériumába ugyanaz az előre definiált  $T$  hőmérsékletparaméter kerül (gyakori felírásmodban a  $k_B$  Boltzmann-állandóval szorzott reciproka, a  $\beta$  paraméter formájában). Vegyük észre, hogy ez összhangban van a Gibbs-féle fázisszabállyal, amely szerint ez esetben a szabadon megválasztható/változtatható intenzív állapotjelzők száma 1. Ennek továbbgondolásával új GEMC verziókra vonatkozó javaslatunk született [Kristóf1996]. Az egykomponensű fázisegyensúly állapotpontjának kiválasztására ugyanis van még két lehetőségünk, mivel a hőmérséklet helyett rögzíthetjük előre a nyomást vagy a kémiai potenciált is. Az új verziókban az alrendszerek vagy manosztáttal vannak egymástól függetlenül azonos  $p$  nyomáson tartva (NpH verzió), vagy anyagtartállyal azonos  $\mu$  kémiai potenciálon ( $\mu$ VL verzió).

Az eredeti módszer szerint [Panagiotopoulos1987a] az előre rögzített  $T$  hőmérséklet egyúttal azt is jelenti, hogy a termikus egyensúly beállításához nem szükséges csatolt (adott esetben a két alrendszerben aszimmetrikus fluktuációkat eredményező) MC lépéseket használni. Ennek analógiájára nyilván eszünkbe juthat, hogy előre rögzített fázisegyensúlyi nyomás esetén nem szükséges csatolt térfogatváltoztatási, illetve előre rögzített fázisegyensúlyi kémiai potenciál esetén nem szükséges csatolt részecskeszám-változtatási lépéseket alkalmazni. A csatolt lépések szükséges feltétele, hogy a megfelelő extenzív változók a fázisegyensúlyi rendszer egészére nézve rögzítettek legyenek (az eredeti módszer szerint ezek az előre nem ismert fázisegyensúlyi nyomás konjugált változója, a térfogat, és a kémiai potenciál konjugált változója, a részecskeszám). Ha a szimuláció paramétereiként előre megadható a fázisegyensúlyi nyomás vagy a kémiai potenciál, akkor a megkötésekből az egyik vagy a másik felszabadul, és a szimulációban ezután vagy a két alrendszer térfogata, vagy a két alrendszer részecskeszáma változhat egymástól függetlenül. Ennek

persze az ára az, hogy a hőmérséklet konjugáltjaként a belső energia megfelelő Legendre-transzformáltjának értékét is rögzíteni kell a teljes rendszerre, és ezen energiák két alrendszer közötti megoszlására szabályos MC lépéseket kidolgozni. Állandó nyomáson, amikor a szimulációban éppen nincs részecskeszám-változtatás, a  $H = E + pV$  entalpia alrendszerek közötti változtatása adja az alrendszerek között lejátszódó hőforgalom elemi lépéseit ( $E$  a belső energia). Állandó kémiai potenciál mellett ugyanezt a szerepet az  $L = E - \mu N$  Hill-energia tölti be (amikor nincs térfogatváltoztatási lépés). Az NVT sokaságot alapsokaságként felhasználó eredeti GEMC módszernek [Panagiotopoulos1987a] tehát automatikusan adódó előnyös tulajdonsága, hogy az alrendszereket egymástól függetlenül termosztálhatjuk (indirekt módon) egy előre megadott  $T$  hőmérsékletre. Az új verziók nem ilyen izoterm, hanem adiabatikus sokaságú MC eljárásokat igényelnek, amelyek a megszokott sémától kissé eltérő elfogadási kritériumokra épülnek (ld. Függelék).

A fenti logika szerint elméletileg egy NVE sokaságra alapozott GEMC eljárás is elképzelhető (ld. az MD természetes alapsokasága az NVE sokaság), amelyben az eredeti térfogat- és részecskeszám-változtatás mellett még csatolt belső energiaváltoztatást is alkalmazunk. Ekkor azonban részben nem használjuk ki a lehetőségünket a fázisegyensúlyi állapotpont közvetlen beállítására (a fázisegyensúly mindhárom intenzív állapotjelzőjét szimulációs átlagként kellene megkapnunk), másrészt mindhárom extenzív állapotjelző értékének megadása különböző sűrűségű egyensúlyi fázisokkal a feladatot a teljes rendszer tekintetében túlhatározottá teszi. Az elmondottak alapján a kompozitsokaság  $Q$  állapotösszegére elképzelhető lehetőségek egykomponensű kétfázisú rendszer esetén (kezdvé az eredetivel) a következők:

$$Q^{\mu p T(NVT)} = c \sum_{N^I=1}^N \int_0^V dV^I Q^{NVT,I} Q^{NVT,II}, \quad (2.1)$$

$$Q^{\mu p T(NpH)} = c \sum_{N^I=0}^N \int_0^H dH^I Q^{NpH,I} Q^{NpH,II}, \quad (2.2)$$

$$Q^{\mu p T(\mu VL)} = c \int_0^L dL^I \int_0^V dV^I Q^{\mu VL,I} Q^{\mu VL,II}. \quad (2.3)$$

Egykomponensű esetben a csatolt GEMC lépések elfogadási kritériumai a Függelékben leírt MC alaplépésekre vonatkozó elfogadási kritériumok alapján formálisan megkaphatók (persze a GEMC állapotösszegek alapján is levezethetők).

Az I és II alrendszer térfogatának csatolt megváltoztatása egy véletlenszerű (pozitív vagy negatív)  $\Delta V$  értékkel lényegében az egyedi térfogatváltoztatási kritériumok szorzataként adódik (ld. F10)). Tehát az  $U$  potenciális energia változásával felírható elfogadási valószínűség erre a lépésre NVT alapsokaságon [Panagiotopoulos1987a]

$$\mathcal{P}_V^{\mu p T(NVT)} = \min \left( 1, \exp \left( -\beta \Delta U^I + N^I \ln \frac{V^I + \Delta V}{V^I} - \beta \Delta U^{II} + N^{II} \ln \frac{V^{II} - \Delta V}{V^{II}} \right) \right), \quad (2.4)$$

a  $K$  kinetikus energia felhasználásával pedig adiabatikus alapsokaságokon (csak translációs szabadsági fokkal rendelkező részecskékre) [Kristóf1996]

$$\mathcal{P}_V^{\mu p T(\mu VL)} = \min \left( 1, \exp \left( (3N^I/2 - 1) \ln \left( \frac{K^I - \Delta U^I}{K^I} \right) + N^I \ln \frac{V^I + \Delta V}{V^I} - (3N^{II}/2 - 1) \ln \left( \frac{K^{II} - \Delta U^{II}}{K^{II}} \right) + N^{II} \ln \frac{V^{II} - \Delta V}{V^{II}} \right) \right). \quad (2.5)$$

Hasonlóan, egy részecskének az I alrendszerből a II alrendszerbe történő átvitelekor az új konfigurációt a következő valószínűséggel generáljuk [Panagiotopoulos1987a]:

$$\mathcal{P}_N^{\mu p T(NVT)} = \min \left( 1, \exp \left( -\beta \Delta U^I - \beta \Delta U^{II} + \ln \frac{N^I V^{II}}{(N^{II} + 1)V^I} \right) \right), \quad (2.6)$$

vagy a gamma-függvény ( $\Gamma$ ) használatával [Kristóf1996]

$$\mathcal{P}_N^{\mu p T(NpH)} = \min \left( 1, \frac{\Gamma(3N^I/2)}{\Gamma(3(N^I - 1)/2)} \frac{\Gamma(3N^{II}/2)}{\Gamma(3(N^{II} + 1)/2)} \exp \left( (3N^I/2 - 1) \ln \left( \frac{K^I - \Delta U^I}{K^I} \right) - (3N^{II}/2 - 1) \ln \left( \frac{K^{II} - \Delta U^{II}}{K^{II}} \right) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{K^{II} - \Delta U^{II}}{K^I - \Delta U^I} \right) + \ln \frac{N^I V^{II}}{(N^{II} + 1)V^I} \right) \right). \quad (2.7)$$

Megjegyzendő, hogy több komponens esetén ez utóbbi kifejezések csak annyiban változnak, hogy  $N^{I(II)}$  helyébe mindenhol az  $i$ . komponens részecskeszámát,  $N_i^{I(II)}$ -t kell írni, és az alrendszerek közötti részecsketranszfer-lépéseket a különböző komponensek véletlenszerűen kiválasztott részecskéire egymástól függetlenül kell végrehajtani.

Az alrendszerek közötti hőcserélés elfogadási kritériuma alakjában azonos lesz a két alrendszerben egymástól függetlenül végrehajtott egy-egy részecskepozíció-változtatás elfogadási kritériumainak szorzatával. A különbség az, hogy a csatolt lépés során a  $K^I$  és  $K^{II}$  kinetikus energiák megváltozása nem az alrendszerek potenciális energiáinak változásából adódik ( $\Delta U^I = \Delta U^{II} = 0$ ), hanem a megfelelő energiaparaméter ( $E, H, L, R$ ) alrendszerek közötti

eloszlásának egy  $\Delta$  értékkel való megváltoztatásából. Csak translációs szabadsági fokkal rendelkező részecskék esetén ez a kritérium [Kristóf1996]

$$\mathcal{P}_q^{\mu p T} = \min \left( 1, \exp \left( (3N/2 - 1) \ln \left( \frac{K^I + \Delta K}{K^I} \right) - (3N/2 - 1) \ln \left( \frac{K^{II} - \Delta K}{K^{II}} \right) \right) \right). \quad (2.8)$$

A GEMC eljárás egymással egyensúlyban levő fluidumfázisokkal működik megfelelően, szilárd résztvevő fázissal nem, tehát leginkább gőz-folyadék egyensúlyok szimulációjára alkalmazzák. Az eredeti módszer egyik hátránya, hogy kisebb hőmérsékleteken a folyadékfázisban nagy hibával lehet meghatározni a nyomást. Ezért általában egyensúlyi nyomásnak a gőzoldalon kapott értéket fogadjuk el. Kisebb hőmérsékleteken a részecskecsere elfogadása lehet még problémás, mivel a sűrű folyadékfázisban igen kis valószínűséggel találhatók megfelelő energetikai környezettel rendelkező, megfelelő méretű üregek, ahová egy újabb részecskét be lehet helyezni (általában ezért nem működik szilárd fázis részvételével az eljárás). A részecskecsere-lépés hatékonyabb mintavételezésére történtek kísérletek, és pl. flexibilis molekulák esetén leginkább a konfigurációs irányítás különböző technikáival [Siepmann1992, Frenkel2002] értek el eredményeket. Szintén inkább kisebb hőmérsékleten jelentkezik a két egyensúlyi fázis túlzottan nagy sűrűségkülönbségéből adódó másik nehézség, amikor az alrendszerek térfogatának csatolt megváltoztatása egy  $|\Delta V|$  értékkel vagy a sűrűbb fázisban működik nagyon kicsi elfogadási aránnyal ( $|\Delta V|$  túl nagy), vagy a hígabb fázisban eredményez rossz hatékonyságú mintavételezést ( $|\Delta V|$  túl kicsi). Az új, NpH verzió ebből a szempontból nagyon alkalmasnak tűnt, mivel a csatolt térfogatváltoztatás hiányában elkerülhető vele az a számítási korlátok miatt korábban gyakran alkalmazott trükk, hogy a két fázis térfogatának közel azonos értéken tartásához a gőzfázist szélsőségesen kicsi (a számítás pontosságát csorbító mértékben kicsi) részecskeszámúra tervezik (a térfogattal ellentétben a gőz- és a folyadékfázis entalpiájának nagysága hasonló részecskeszámoknál nem tér el olyan jelentősen egymástól).

A többkomponensű rendszerekre köztölt eredeti GEMC módszer a hőmérséklet mellett a nyomást is előre rögzíti, ami gyakorlatilag azt jelenti, hogy az alrendszerek térfogatváltoztatása egymástól függetlenül történik, és az egyedi térfogatváltoztatásokra a Függelékben megadott elfogadási feltétel lesz érvényes (benne a beállítandó nyomással). A fentiekben már említett módon itt az alrendszerek közötti részecske-transzfer-lépés elfogadási kritériumát a (2.6)

egyenlet adja, de legalább két komponens váltakozó, egymástól független transzferével. Az eddigiek alapján két komponenssel a megfelelő állapotösszeg formálisan a következőképpen írható fel:

$$Q^{\mu pT(NpT)} = C \sum_{N_1^I=1}^{N_1} \sum_{N_2^I=1}^{N_2} Q^{NpT,I} Q^{NpT,II}. \quad (2.9)$$

A Gibbs-sokaságú technika tisztán MD megvalósítására is sor került [Palmer1994, Bratschi2007]. Ennek előnye, hogy párhuzamos számítógépekre jobban adaptálható, és sűrűbb rendszerekben a direkt részecskebeillesztés gátoltsága kisebb, de maga az algoritmus meglehetősen bonyolult és hosszadalmas számítást igényel. Az MD algoritmus MC lépésekkel elegyített verzióját többkomponensű rendszerekre Baranyai és munkatársai dolgozták ki [Baranyai1996]. Érdekes újítás volt még a „termodinamikai skálázásos” és a GEMC technika egyesítése [Kiyohara1996], amellyel egyszerre több hőmérsékleten lehet megkapni a fázisegyensúlyi eredményeket. Miként azt Canongia Lopes és Tildesley felismerte [Canongia2000], a GEMC eljárásnak elvileg nem kell korlátozódnia csupán két fázis egyensúlyára, hanem három- vagy akár többfázisú egyensúlyok is vizsgálhatók vele.

Panagiotopoulos eredeti felismerésének [Panagiotopoulos1987a] a saját idejében megvolt a maga fontos gyakorlati szerepe a különféle fázisegyensúlyok molekuláris szintű vizsgálatainak ekkoriban bekövetkező hatalmas mértékű számszerű növekedésében, de – véleményem szerint – még nagyobb volt a szemléletformáló ereje a molekuláris szimulációs technikák későbbi robbanásszerű fejlődésére nézve. A GEMC szimulációk népszerűsége az utóbbi évtizedben – elsősorban a számítási kapacitások igen nagymérvű növekedésének következtében – jelentősen csökkent. Mára már nem okoz gondot tetemes számú állapotpontot egyfázisú szimulációkkal feltérképezni, és a keresett állapotpont-tartományhoz konstruált állapotegyenlet segítségével adott esetben fázis-szeparációt lokalizálni. Időközben továbbá megjelentek újabb hatékony (szintén nagyobb számítási igényű) extrapolációs, vagy szomszédos állapotpontok sokaságát egyszerre mintavételező szimulációs technikák (pl. [Grzelak2008], [Escobedo2014]), illetve ezek kombinációi is (pl. [Desgranges2018]), amelyekkel a fázisegyensúlyi kérdések ugyancsak jól vizsgálhatók.

## 2.2. Gibbs-sokaságon végzett szimulációk: eredmények

### 2.2.1. Általánosítás elegyekre

A Gibbs-sokaságú technika elegyekre eredetileg közölt módszerének [Panagiotopoulos1988] általánosítását, több versengő verzióra való kiterjesztését először mi javasoltuk [S1998] (megjegyzés: hivatkozva e munkánkra, később Escobedo is foglalkozott a kérdéssel [Escobedo2000], generalizált összefüggésekkel a téma lehető legteljesebb elméleti általánosítását megadva). Az általunk közölt 8 különböző GEMC verzió kétkomponensű kétfázisú rendszerekre vonatkozik (ld. 2.1. táblázat). Ezekből 3 adiabatikus alapsokaságú verzió a 2.1.1. alfejezetben említett verziók kézenfekvő kiterjesztése két komponensre ( $N_1N_2VE$ ,  $N_1N_2pH$  és  $\mu_1\mu_2VL$  alapsokaság), 3 verzió pedig ezek olyan változata, amelyekben az alrendszerek szeparált, egyedi termosztálása direkt módon mintavételezett hőcsere lépésekkel (ld. Függelék) valósul meg ( $N_1N_2VT(E)$ ,  $N_1N_2pT(H)$  és  $\mu_1N_2VT(L)$  verzió). További két verzió adódik akkor, ha csak az egyik komponens kémiai potenciálját rögzítjük. Ebből a  $\mu_1N_2VL$  alapsokaságú verzió – az  $N_1N_2VE$ ,  $N_1N_2pH$  és  $N_1N_2VT(E)$  verziókhöz hasonlóan – nem használja ki az előre megadható intenzív állapotjelzők maximális számát (kétkomponensű kétfázisú rendszerekre ez 2), a  $\mu_1N_2pR$  alapsokaságú verzió pedig a  $\mu_1N_2VT(L)$  verzióhoz hasonlít abban, hogy esetükben  $p$  vagy  $T$  megkötése miatt az egyik komponens kémiai potenciáljának rögzítését fel kellett oldani. Ha ezekhez még hozzáadjuk a két eredeti, NVT és  $NpT$  alapsokaságú GEMC verziót, akkor a fázisegyensúlyi számítás megvalósítási lehetőségeire már két komponens esetén is kétjegyű számot kapunk. Belátható, hogy három komponens esetén a variációk száma nagyban nő, de ezek különösebb nehézség nélkül végiggondolhatók.

A kérdés elméleti jelentőségét kihangsúlyozva, eredményemnek elsősorban maguknak a változatos GEMC szimulációs lehetőségeknek a felismerését tekintem. Ehhez a felismeréshez szükséges volt az MC módszerekkel megvalósítható közönséges izoterm és adiabatikus termodinamikai sokaságok egyfajta felsorolása, számbavétele. Megduplázva az alrendszerek számát, szimulációs többletlépések gyanánt ezekhez elő kellett írni az adott sokaság független extenzív állapotjelzőinek fluktuációját is. Belátható, hogy ilyenkor mindig két alrendszer csatolt MC lépéséről van szó, és a sokaság többi független állapotjelzője mindig a fázisegyensúlyi kritériumokban szereplő intenzív állapotjelzők egyike ( $\mu$ ,  $p$  vagy  $T$ ). Az új GEMC verziókhöz tartozó MC lépések

elfogadási kritériumainak megadásával továbbá rávilágítottunk arra, hogy ezek a szimulációs lépések, pontosabban számítógépes programrutinjaik, sok közös műveletet tartalmaznak (ld. pl. az összetett, több MC lépés vezérlésére is alkalmas (F13)-(F17) elfogadási kritériumokat). Az összes verziót így könnyen lehetett egyetlen kompakt programcsomagban implementálni (a 2. fejezetben bemutatott minden szimulációnk saját szimulációs programmal futott).

2.1. táblázat. Kétkomponensű kétfázisú rendszerekre javasolt új GEMC verziók [S1998].

GEMC alapsokaság	az alrendszerek független MC lépései ( $r, V, N$ vagy $q$ változtatása) / vonatkozó elfogadási kritérium	két alrendszer csatolt MC lépései ( $V, N$ vagy $q$ változtatása) / vonatkozó elfogadási kritérium
$N_1N_2VE$	$r$ / (F12)	$V, N_1, N_2, q$ / (2.5), (2.7), (2.8)
$N_1N_2pH$	$r, V$ / (F13)	$N_1, N_2, q$ / (2.7), (2.8)
$\mu_1\mu_2VL$	$r, N_1, N_2$ / (F14)	$V, q$ / (2.5), (2.8)
$N_1N_2VT(E)$	$r, q$ / (F12), (F17)	$V, N_1, N_2$ / (2.5), (2.7)
$N_1N_2pT(H)$	$r, V, q$ / (F13), (F17)	$N_1, N_2$ / (2.7)
$\mu_1N_2VT(L)$	$r, N_1, q$ / (F14), (F17)	$V, N_2$ / (2.5), (2.7)
$\mu_1N_2VL$	$r, N_1$ / (F14)	$V, N_2, q$ / (2.5), (2.7), (2.8)
$\mu_1N_2pR$	$r, N_1, V$ / (F15)	$N_2, q$ / (2.7), (2.8)

Eredeti publikációnkban ugyan közöltük az új GEMC eljárások egyes lépéseire vonatkozó elfogadási kritériumokat, de itt ettől eltekintek. A Függelék, és az előző, 2.1.1. alfejezet leírásából mindezek triviális módon következnek: az általános szabály szerint az adott verzióban az egyes fázisokra előírt, egymástól függetlenül végrehajtandó MC lépésekre a Függelék megfelelő elfogadási kritériumai vonatkoznak, a csatolt lépésekre pedig a 2.1.1. alfejezet összefüggései (ld. 2.1. táblázat). Minderre egyedüli példaként álljon itt a  $\mu_1N_2pR$  alapsokaságú GEMC verzió. Ennek kompozit állapotösszege a következő:

$$Q^{\mu p T(\mu_1 N_2 p R)} = C \sum_{N_2=0}^{N_2} \int_0^R dR^1 Q^{\mu_1 N_2 p R, I} Q^{\mu_1 N_2 p R, II}. \quad (2.10)$$

E verzió szimulációs lépései jól illusztrálják az eljárások szoros kapcsolatát egymással. A két fázisban külön-külön végrehajtandó MC lépések – a transláció, a térfogatváltoztatás, a részecskék behelyezése és kivétele – a Függelékben megadott egykomponensű egyfázisú  $\mu p R$  sokaság ((F15)) MC lépései lesznek, azzal a kikötéssel, hogy részecskebehelyezés és -kivétel csak az 1-es komponensre történik, és a megfelelő elfogadási kritériumban  $N$  helyett  $N_1$ -et írunk. A csatolt lépések közül a 2-es komponensre vonatkozó részecskecsere-lépés elfogadási feltétele a (2.7) lesz,  $N$  helyett értelemszerűen  $N_2$ -t írva, és a hőcserelépés (2.8) kritériumában pedig a  $K = R - pV + \mu_1 N_1 - U$  kifejezést kell



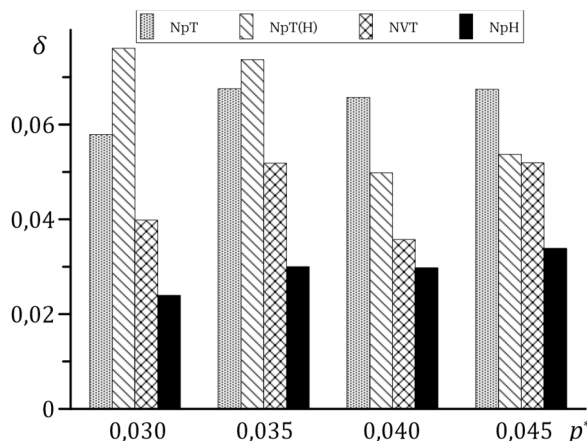
használni. (Megjegyzés: itt akkor is megtartom a belső energia megfelelő Legendre-transzformáltjaiként előálló Hill-energia és Ray-energia megnevezést, illetve  $L$  és  $R$  jelölésüket, amikor nem az összes komponens részecskeszámai szerinti deriváltakkal képezzük a transzformáltat).

Az ide tartozó számítási eredményeink egy részéből egy táblázatot és egy ábrát mutatok be, amelyek érzékeltetik a különböző verziók teljesítményét. A rendszert, amelyre a 2.2. táblázat adatai vonatkoznak, korábban Tsangaris és munkatársai [Tsangaris1992] NpT alapsokaságú GEMC szimulációkkal vizsgálták, ezért a szimulációs eredményeinket az ő eredményeikkel vetettük össze.

2.2. táblázat. Azonos komponensparaméterekkel rendelkező kétkomponensű Lennard-Jones elegy gőz-folyadék egyensúlyára kapott GEMC szimulációs átlageredmények (e speciális elegyben a egyes kölcsönhatások energiaparamétere 3/4-e az azonos molekulákénak). A zárójelben levő szám a redukált egységben megadott átlageredmény statisztikai bizonytalanságát mutatja az adott szám utolsó értékes jegyeiben. I: folyadékfázis; II: gőzfázis.  $T^* = k_B T / \epsilon$ ,  $p^* = p \sigma^3 / \epsilon$ ,  $V^* = V / \sigma^3$ .

	$N^I$	$N^{II}$	$T^*I$	$T^*II$	$p^*II$	$(U^*/N)^I$	$(U^*/N)^{II}$	$(N/V^*)^I$	$(N/V^*)^{II}$	$x_1^I$	$x_1^{II}$
$N_1N_2pT$ [Tsangaris1992]			1,000	1,000	0,040	-4,55(4)	-0,40(1)	0,679(4)	0,051(0)	0,081(6)	0,365(19)
$N_1N_2pT$	264	248	1,000	1,000	0,040	-4,52(8)	-0,40(1)	0,676(8)	0,051(1)	0,090(12)	0,372(13)
$N_1N_2pT(H)$	234	278	1,000	1,000	0,040	-4,59(5)	-0,40(1)	0,683(5)	0,051(1)	0,077(10)	0,353(11)
$N_1N_2VT$	253	259	1,000	1,000	0,040(1)	-4,59(4)	-0,40(2)	0,684(5)	0,051(2)	0,080(9)	0,370(10)
$N_1N_2pH$	261	251	0,993(8)	0,994(7)	0,040	-4,59(8)	-0,40(1)	0,685(9)	0,051(1)	0,085(7)	0,374(7)
$\mu_1\mu_2VL$	213	255	1,009(6)	1,007(5)	0,042(1)	-4,47(5)	-0,41(1)	0,671(5)	0,053(1)	0,094(15)	0,377(10)
$\mu_1N_2VL$	288	255	1,008(6)	1,008(5)	0,041(1)	-4,46(9)	-0,40(1)	0,670(9)	0,052(2)	0,097(18)	0,384(13)
$\mu_1N_2VT(L)$	285	238	1,000	1,000	0,039(1)	-4,49(7)	-0,38(2)	0,674(6)	0,049(2)	0,099(15)	0,385(12)
$\mu_1N_2pR$	277	247	1,005(6)	1,004(6)	0,040	-4,48(9)	-0,39(1)	0,671(10)	0,050(1)	0,093(18)	0,385(17)

A táblázat alapján kijelenthető, hogy a különböző verziók egymással lényegében ekvivalens eredményeket szolgáltatnak. Talán a leginkább feltűnő az volt, hogy az NpH alapsokaságú GEMC verzió viszonylag kis statisztikus hibával adta a móltörteket. Ezt a sajátosságot megerősítendő, négy verzióval (NpT, NpT(H), NVT, NpH) többször megismételt, ugyanolyan hosszúságú szimulációkat végeztünk, az adott fázisegyensúlyi hőmérsékletet és négy különböző nyomást megcélozva. A 2.1. ábra mutatja, hogy az NpH alapsokaságú verzió ebből a szempontból jobban teljesített, mint a többiek.



2.1. ábra. A 2.2. táblázat rendszerével az 1-es komponens gőz- és folyadékfázisú móltörtjei számtani közepének relatív statisztikai bizonytalansága néhány GEMC alapsokaságon, több szimuláció eredményéből átlagolva.

Az előre megjósolható volt, hogy általános fázisegyensúlyi problémákra az egyes új GEMC verziók nem lesznek feltétlenül és mindig előnyösebben alkalmazhatók, mint a hagyományos verziók. Ugyanakkor az LJ modellelgyek fenti speciális példáján kívül is vannak esetek, amelyekben látszik valamelyik verzió előnye. Önmagában az adiabatikus alapsokaságok használata egyes esetekben a kísérleti körülményekhez való jobb illeszkedést segítheti elő, kis rendszerek termodinamikájának és fluktuációjának leírására alkalmasabb lehet [Escobedo2005], illetve esetenként ergodicitási problémák elkerülésére, enyhítésére szolgálhat. Ám pl. érdekes lehet az NpH verzió használata az iteratív számításos megközelítést igénylő izoentalpiás (adiabatikus-izobár) „flash”-lepárlás szimulációjára is.

### 2.2.2. Kombináció extrapolációs módszerekkel

A GEMC módszereknek hatékony általánosítása lehet még a Taylor-sorfejtéses extrapolációs módszerekkel való kombinációjuk [S2002a, S2002b, S2004a].

Ha 0 index jelöli a szimulációs alappontot, és a  $\langle \rangle$  zárójel a szimulációs átlagot (várható értéket), akkor egy GEMC szimulációs alappont környezetében egy konfigurációs tulajdonság másodrendű Taylor-sora a sokaság  $\rho$  független intenzív tulajdonsága szerint a következő alakban kapható meg (a deriváltakat most a fázisegyensúlyi görbe mentén kell érteni):

$$A^T(\varrho) = \langle A \rangle_0 + \left( \frac{d\langle A \rangle}{d\varrho} \right)_0 (\varrho - \varrho_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2\langle A \rangle}{d\varrho^2} \right)_0 (\varrho - \varrho_0)^2, \quad (2.11)$$

A várható érték kifejezésének szabályos deriválásával a megfelelő deriváltak most tartalmazni fogják a Gibbs-sokaság állapotösszegét és annak deriváltját:

$$\frac{d\langle A \rangle}{d\varrho} = \langle A \rangle \langle \varphi \rangle - \langle A\varphi \rangle, \text{ ahol } \varphi = \frac{1}{Q^{\mu p T}} \frac{dQ^{\mu p T}}{d\varrho}, \quad (2.12)$$

és

$$\frac{d^2\langle A \rangle}{d\varrho^2} = 2\langle A \rangle \langle \varphi \rangle^2 + \langle A \rangle \langle \varphi^2 \rangle - 2\langle A\varphi \rangle \langle \varphi \rangle + \langle A\varphi^2 \rangle. \quad (2.13)$$

$\varrho = \beta$  célszerű választásával, az NVT alapsokaságú Gibbs-sokaságra  $\varphi = U^I + U^{II}$  [S2002a]. Az egyszerűség kedvéért először egyetlen komponensnél és translációs mozgásformánál maradva, a deriválás eredménye [S2004a] az NpH alapsokaság esetén  $\varphi = (3N^I/2 - 1)V^I/K^I + (3N^{II}/2 - 1)V^{II}/K^{II}$ , a  $\mu$ VL alapsokaság esetén pedig  $\varphi = (3N^I/2 - 1)N^I/K^I + (3N^{II}/2 - 1)N^{II}/K^{II}$  lesz.

Vizsgálatainkban megállapítottuk, hogy a fenti átlagértékek és kombinációik használata a különböző GEMC szimulációkkal még kielégítő extrapolációs pontosságot ad, de a deriválási rendűség növekedésével a további szükséges tagokat egyre nagyobb statisztikus hibával kapjuk: tehát az alappont környezetében vett harmad- vagy negyedrendű Taylor-sorokkal már nem lesz pontosabb az extrapolációs közelítés. A pontosság adott esetben javítható a másodrendű sor Padé-approximációjával [Gray1984]:

$$A^{T(P)}(\varrho) = \langle A \rangle_0 + \left( \frac{d\langle A \rangle}{d\varrho} \right)_0 (\varrho - \varrho_0) / \left( 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{d^2\langle A \rangle}{d\varrho^2} \right)_0 (\varrho - \varrho_0)^2 / \left( \frac{d\langle A \rangle}{d\varrho} \right)_0 (\varrho - \varrho_0) \right), \quad (2.14)$$

ha az összefüggés második tagjának nevezőjében levő hányados 1-nél jóval kisebb értékű (tudomásunk szerint szimulációkban korábban ezt a megoldást mások nem alkalmazták).

A Gibbs-Duhem-egyenlet különböző átalakításaival további pontosítás érhető el, mivel így a Clapeyron-egyenlethez hasonló fázisegyensúlyi összefüggésekhez jutunk. Ezeknek az a haszna, hogy velük az első deriváltak egyszerű szimulációs átlagokból számolhatók, a második deriváltak pedig ezek analitikus deriválásából adódóan csak a szimulációs átlagok első deriváltjait tartalmazzák (így csak ezekre kell használni egyszerű fluktuációs formulákat). Az NVT alapsokaságon kapható adatokkal a felírható Clapeyron-típusú egyenletek a következők:

$$\frac{d\langle \beta p \rangle}{d\beta} = - \frac{\langle U^{II}/N^{II} \rangle - \langle U^I/N^I \rangle}{\langle V^{II}/N^{II} \rangle - \langle V^I/N^I \rangle} \text{ és } \frac{d\langle \beta \mu \rangle}{d\beta} = - \frac{\langle U^{II}/V^{II} \rangle - \langle U^I/V^I \rangle}{\langle N^{II}/V^{II} \rangle - \langle N^I/V^I \rangle}. \quad (2.15)$$

Az NpH alapsokaságon ezek célszerűen felírt alakja

$$\frac{d\langle\beta\rangle}{dp} = -\langle\beta\rangle \frac{\langle V^{\text{II}}/N^{\text{II}} \rangle - \langle V^{\text{I}}/N^{\text{I}} \rangle}{\langle H^{\text{II}}/N^{\text{II}} \rangle - \langle H^{\text{I}}/N^{\text{I}} \rangle} \quad \text{és} \quad \frac{d\langle\beta\mu\rangle}{dp} = \langle\beta\rangle \frac{\langle V^{\text{II}}/H^{\text{II}} \rangle - \langle V^{\text{I}}/H^{\text{I}} \rangle}{\langle 1/H^{\text{II}} \rangle - \langle 1/H^{\text{I}} \rangle}, \quad (2.16)$$

és  $\mu$ VL alapsokaságon pedig

$$\frac{d\langle\beta\rangle}{d\mu} = \langle\beta\rangle \frac{\langle N^{\text{II}}/V^{\text{II}} \rangle - \langle N^{\text{I}}/V^{\text{I}} \rangle}{\langle L^{\text{II}}/V^{\text{II}} \rangle - \langle L^{\text{I}}/V^{\text{I}} \rangle} \quad \text{és} \quad \frac{d\langle\beta p\rangle}{d\mu} = \langle\beta\rangle \frac{\langle 1/L^{\text{II}} \rangle - \langle 1/L^{\text{I}} \rangle}{\langle V^{\text{II}}/L^{\text{II}} \rangle - \langle V^{\text{I}}/L^{\text{I}} \rangle}. \quad (2.17)$$

Ha a kifejezések bal oldalát másodrendű Taylor-sorokból vagy Padé-közelítésükkel határozzuk meg, akkor a jobb oldalakkal való egyezés mértékéből (a belső konzisztencia vizsgálatával) az egy szimulációs ponthoz tartozó releváns extrapolációs tartomány terjedelmére nyerhetünk információt. Az egyenletekben megjelenő extenzív tulajdonságok egyúttal azt is jelzik, hogy a fázisegyensúlyi kritériumokban szereplő intenzív állapotjelzőkön kívül mely fázisegyensúlyi tulajdonságok adódnak még automatikusan. Ezekből a gyakorlatban az  $N/V$  és az  $U/N$  tulajdonságok számítása, illetve Taylor-sorok felírásával belőlük az extrapolált adatok kinyerése tekinthető tipikusnak.

Külön megemlítendő, hogy ellentétben az egyfázisú szimulációkkal, a telítési görbe mentén vett hőkapacitások – mint az egyensúlyi gőz- és folyadékfázisra jellemző további termodinamikai adatok – ezekkel a módszerekkel direkt módon határozhatók meg. A telítési görbe mentén vett hőkapacitás három lehetséges, viszonylag összetett képletverziója közül álljon itt szemléltetésül az  $NpH$  alapsokaságra érvényes összefüggés:

$$c_s = -\langle 1/T \rangle \langle H^{\text{I,II}}/N^{\text{I,II}} \rangle + \langle 1/T \rangle \frac{d\langle\beta\mu\rangle}{dp} / \frac{d\langle\beta\rangle}{dp} - \langle 1/T \rangle \langle\beta\rangle \frac{d\langle H^{\text{I,II}}/N^{\text{I,II}} \rangle}{dp} / \frac{d\langle\beta\rangle}{dp}. \quad (2.18)$$

Ennek a kifejezésnek a másik két verzióéval szemben az az előnye, hogy itt csak egyedül az egy részecskére jutó entalpia nyomás szerinti deriváltját kell nagyobb statisztikai hibával terhelt fluktuációs formulával kiszámítani.

Az eddig bemutatott eljárások kiterjeszthetők elegyekre is. Ám legalább két komponens tartalmazó rendszerben akár áttérhetünk az  $NpT$  alapsokaságra is, és ekkor egyszerre két független intenzív tulajdonság szerint is használhatjuk az extrapolációs eljárást. A (2.11)-(2.13) egyenletekben  $\varrho = \beta$  célszerű választásával értelemszerűen  $\varphi = U + pV$ , és  $\varrho = p$  választásával  $\varphi = V$ , továbbá a Clapeyron-típusú egyenleteknek az  $x$  móltörttel felírt alakjai a következők:

$$\left( \frac{d\langle\beta\mu_i\rangle}{d\beta} \right) = \frac{(1 - \langle x_i^{\text{I}} \rangle) \langle (U + pV)^{\text{II}}/N^{\text{II}} \rangle - (1 - \langle x_i^{\text{II}} \rangle) \langle (U + pV)^{\text{I}}/N^{\text{I}} \rangle}{\langle x_i^{\text{II}} \rangle - \langle x_i^{\text{I}} \rangle} \quad (2.19)$$

és

$$\left( \frac{d\langle\beta\mu_i\rangle}{dp} \right) = \beta \frac{(1 - \langle x_i^{\text{I}} \rangle) \langle V^{\text{II}}/N^{\text{II}} \rangle - (1 - \langle x_i^{\text{II}} \rangle) \langle V^{\text{I}}/N^{\text{I}} \rangle}{\langle x_i^{\text{II}} \rangle - \langle x_i^{\text{I}} \rangle}. \quad (2.20)$$

Így vegyes Taylor-sorokat is képezhetünk (vegyes deriváltak használatával), és egyszerre a hőmérséklet és a nyomás szerint is extrapolálhatunk. A módszer már természetesen nemcsak gőz-folyadék egyensúly, hanem folyadék-folyadék egyensúly vizsgálatára is alkalmas lesz.

A kombinált módszereket LJ rendszerek fázisegyensúlyain teszteltük. Ahol kellett, a kémiai potenciált a Widom-féle tesztrészecske-módszerrel [Widom1963], a nyomást a viriál kiszámításával határoztuk meg. Magukban a szimulációs alappontokban mindenütt kielégítő egyezés mutatkozott a különböző verziók és az irodalom eredményei között. Az egykomponensű LJ rendszerekkel végzett szimulációk és extrapolációs számítások általános megállapításai a következő néhány mondatban foglalhatók össze.

(1) Szűk tartományban kiváló extrapolációs teljesítmény érhető el a gőz-folyadék egyensúlyi adatokra, akkor is, ha kizárólag az első deriváltakat használjuk.

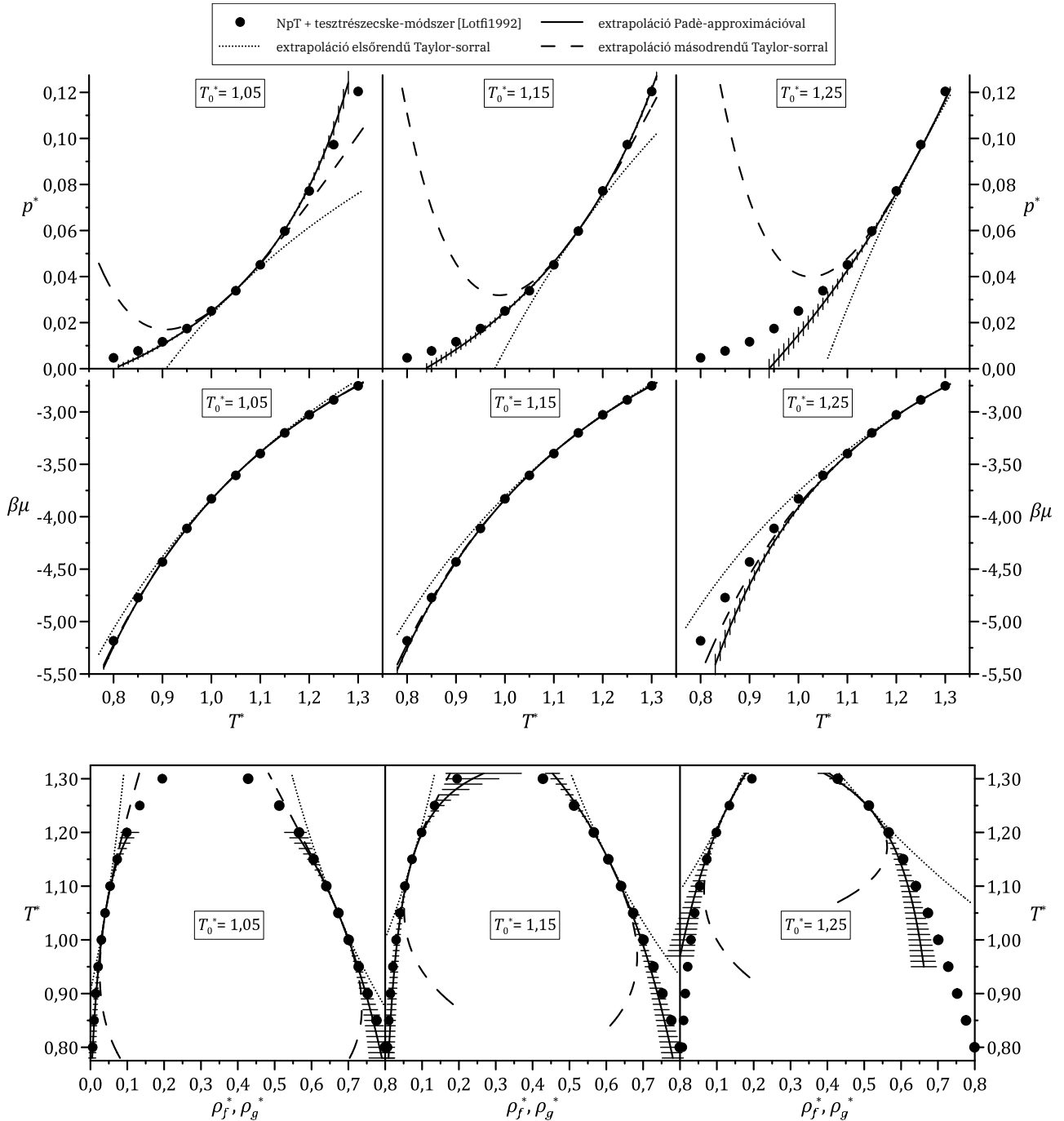
(2) A második deriváltak használatával jóval szélesebb tartományokban működik az extrapoláció, de a tartományok szélén gyorsan és nagymértékben romlik az extrapoláció minősége. Ezt alapvetően a második deriváltak nagy statisztikus hibája befolyásolja, ezért a helyzet sokkal jobb a nyomás, a hőmérséklet vagy a kémiai potenciál extrapolációja esetén, mivel ezek esetében a szimulációs átlagoknak csak az első deriváltjai jelennek meg.

(3) A másodrendű Taylor-sorokra Padè-approximációt alkalmazva nagyban javul a pontosság, és szélesedik az extrapolációs tartomány; esetenként kettő, maximum három szimulációs pontból megbízhatóan reprodukálható a direkt GEMC szimulációkkal egyébként befogható teljes tartomány. E tapasztalatok ellenére sem szabad azonban elfeledkezni arról a tényről, hogy a Padè-approximáció jóságára nincs teljesen általános feltétel, és ez a közelítés – ritka esetekben – feltűnően rontani tudja az extrapolációt.

(4) Az  $N_pH$  vagy a  $\mu VL$  alapsokaságú verzióknál ismét mutatkozik egy kis előny, mivel ezeknél a szimulációs alappontokban nem szimulációs átlag a nyomás vagy a kémiai potenciál (az NVT alapsokaságon ezek számítandók). A hőmérséklettel szemben (ha az szimulációs átlagként adódik) ezek a tulajdonságok általában nagyobb statisztikus hibával határozhatók meg (a viriálon keresztül, vagy a szokásos Widom-féle tesztrészecske-módszerrel), különösen a folyadékoldalon.

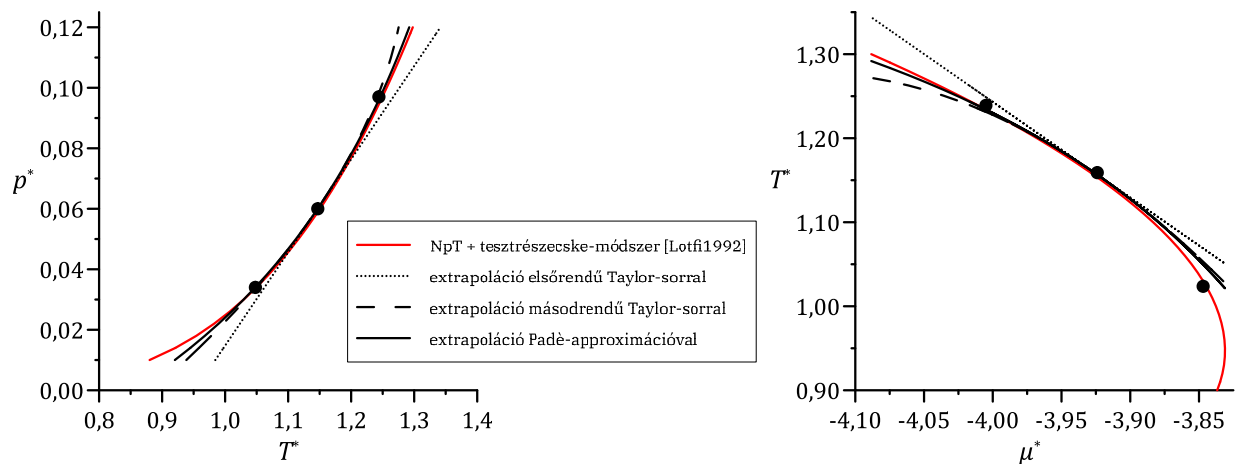
Az elmondottakat a 2.2. és a 2.3. ábra illusztrálja. A 2.2. ábra azt mutatja, hogy az NVT alapsokaságon miként lesz egyre jobb az extrapoláció minősége az első-

és másodrendű Taylor-sor, illetve a Padé-approximáció használatával a fázis-egyensúlyi nyomásra és a sűrűségekre. A kritikus ponthoz közelítve – a szimulációs alappontok statisztikus hibáinak növekedéséhez hasonlóan – természetesen az extrapolációs minőség is romlik.



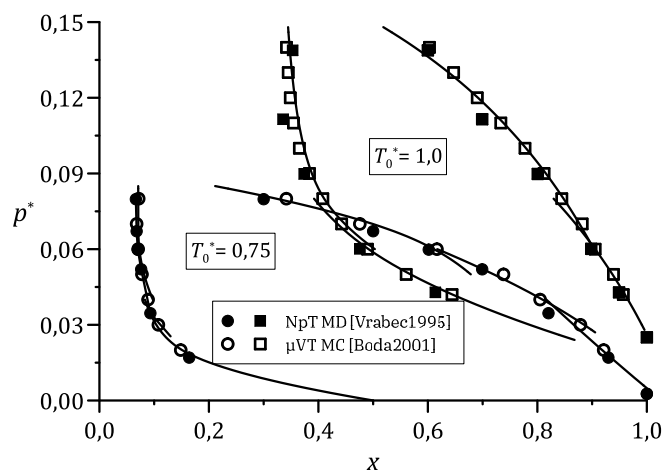
2.2. ábra. Egykomponensű Lennard-Jones rendszer gőz-folyadék egyensúlyára három különböző hőmérsékletű szimulációs alappontból ( $T_0^*$ ) kapott NVT alapsokaságú Taylor-extrapolációs GEMC eredmények (fentről lefelé: gőznyomás és fázisegyensúlyi kémiai potenciál a hőmérséklet függvényében, illetve ortobár gőz- és folyadéksűrűség). A Padé-approximációval vett extrapolációra becsült hibák is láthatók. A redukált tulajdonságok:  $p^* = p\sigma^3/\epsilon$ ,  $T^* = k_B T/\epsilon$ ,  $\rho^* = N\sigma^3/V$ .

Hasonlóan, a 2.3. ábra az NpH és a  $\mu$ VL alapsokaságon elért extrapolációs teljesítményt érzékelteti egy-egy fázisegyensúlyi intenzív állapotjelzőre.



2.3. ábra. Egykomponensű Lennard-Jones rendszer gőz-folyadék egyensúlyára kapott Taylor-extrapolációs GEMC eredmények a  $p^*=0,060$  szimulációs alappontból NpH alapsokaságon (bal oldali ábrarészlet) és a  $\mu^*=-3,924$  szimulációs alappontból  $\mu$ VL alapsokaságon (jobb oldali ábrarészlet). A szimbólum az adott, illetve a számításokban használt másik két szimulációs alappontot jelöli. A redukált tulajdonságok:  $p^* = p\sigma^3/\epsilon$ ,  $T^* = k_B T/\epsilon$ ,  $\mu^* = \mu/\epsilon$ .

A 2.4. ábra a biner LJ rendszerekre végzett tesztek és az NpT alapsokaságú extrapolációs módszer elegyeknél megmutatkozó képességének érzékeltetésére szolgál (itt az elegy két komponense azonos méretű, de az egyik komponens energiaparamétere kétszerese a másikénak, és a vegyes kölcsönhatás energiaparamétere a kettő mértani közepe). Az ábrán látható kisebb hőmérsékletű gőz-folyadék egyensúlyi görbepárt elegendő volt három különböző nyomású, a nagyobb hőmérsékletű görbepárt pedig elegendő volt csak két különböző nyomású GEMC szimulációból megszerkeszteni. Hasonló extrapolációs minőséget kaptunk, amikor adott nyomáson a hőmérséklet függvényében számoltuk ugyanezen rendszer gőz-folyadék egyensúlyát. Szintén megbízhatóan végrehajtható volt biner LJ folyadékelegy szételegyedését mutató fázisegyensúlyi pontok extrapolációs számítása is, de ez utóbbinál jobban kellett ügyelni a GEMC futtatások szimulációs paramétereinek beállítására. (Megjegyzés: mivel a kémiai potenciál nemkonfigurációs része szimuláció nélkül megkapható, ezért kémiai potenciál alatt a továbbiakban gyakran csak a kémiai potenciál konfigurációs részét értem.)



2.4. ábra. Padé-approximációval javított másodrendű Taylor-sorral vett extrapolációs eredmények (folytonos vonalak) NpT alapsokaságú GEMC szimulációkból biner Lennard-Jones rendszer gőz-folyadék egyensúlyára. (Az ábrázolásban egymást metsző adatsorok két különböző alapponti hőmérsékleten érvényes nyomás vs. összetétel görbepárra vonatkoznak;  $x$  az erősebben kölcsönható komponens móltörtje.) A redukált tulajdonságok:  $p^* = p\sigma^3/\epsilon$ ,  $T^* = k_B T/\epsilon$ .

### 2.2.3. Alkalmazás merev gömbökből álló, töltött és töltetlen részecskéket tartalmazó rendszerekre

A fluidum-fluidum fázisszeparáció vizsgálata érdekes lehet olyan merev gömbökből álló modellrendszerekben, ahol a merev gömbök egy része töltéssel rendelkezik (mint ismert, tisztán merev gömbökből álló egykomponensű modellrendszerben gőz-folyadék egyensúly nem létezik). Ez a fajta modellrendszer (a továbbiakban SPM, „solvent primitive model” [Henderson1986]) tekinthető a legegyszerűbb olyan elektrolitoldat-modellnek, amelyben mind az ionok, mind az oldószer molekuláris természete megjelenik. A vele rokon PM rendszerben (ld. Függelék) nincsenek töltetlen merev gömbök. Egyszeresen töltött ionokból álló SPM rendszer fázisegyensúlyát molekuláris szimulációval korábban csak kvalitatíve vizsgálták [Shelley1999] (már ami az adott munkában a fázisegyensúlyi pontok meghatározásának elvileg tökéletlen módját és ebből adódó pontatlanságát illeti), és mi GEMC szimulációkkal aránylag pontos fázisegyensúlyi eredményeket tudtunk nyerni [S2000].

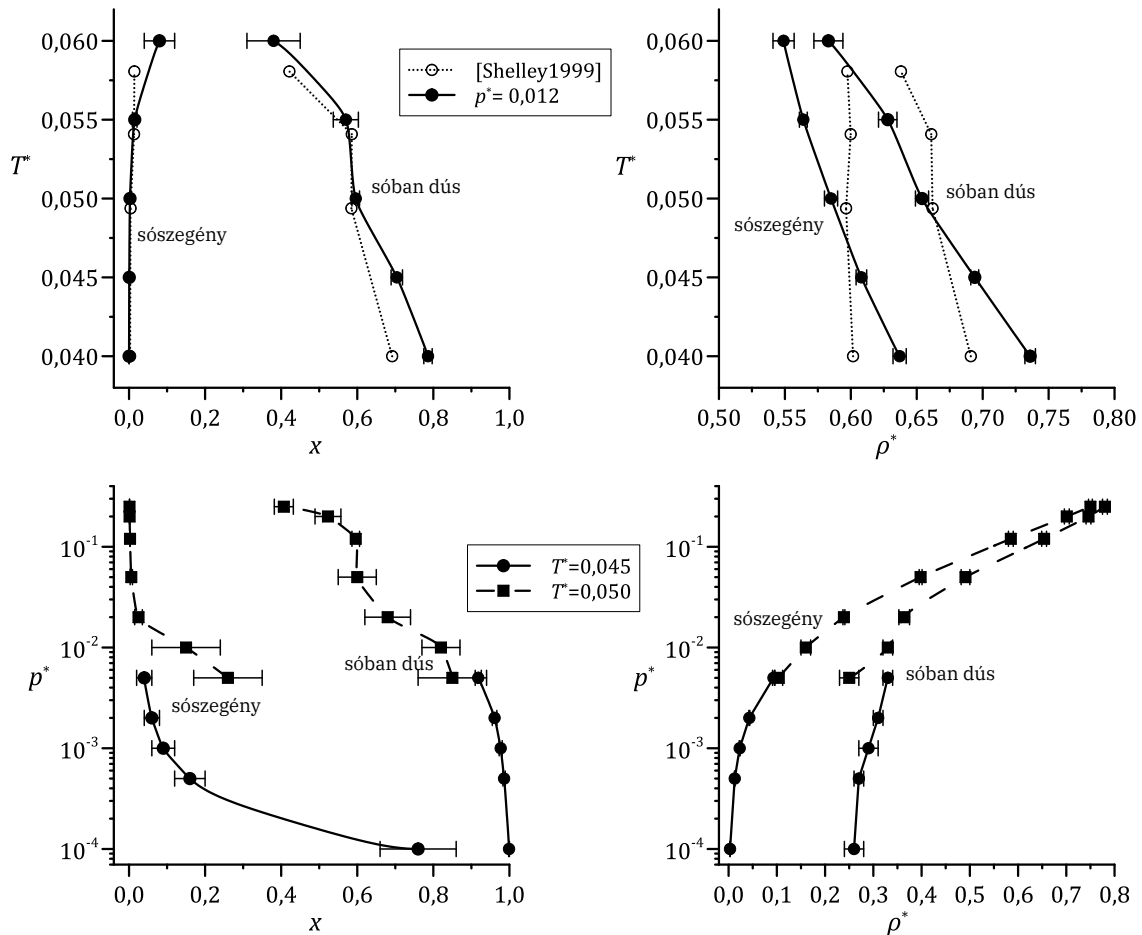
NpT és NpH alapsokaságú GEMC eljárásokat használtunk, és a gyakorta lassú konvergencia miatt viszonylag hosszú futtatásokat. Kisebb sűrűségeknél a jellemző ionpárképződés miatt a távolságirányításos részecskebehelyezés és részecskekivétel technikáját [Orkoulas1994] alkalmaztuk pozitív és negatív ionból álló ionpárokra, nagyobb sűrűségeknél pedig az identitáscserével megvalósított távolságirányításos technikát (az utóbbinál az egyik fázisban



egyidejűleg kellett egy-egy pozitív és negatív töltést rendelni két töltetlen részecskéhez, és a másik fázisban ezzel párhuzamosan megszüntetni egy ionpár töltéseit; ld. Függelék). Ezek a módszerek az elvégzett GEMC számítások képességeit nagyban javították: nagyobb sűrűségek esetén is jól működtek a szimulációk, illetve jobb konvergenciát tapasztaltunk. Alkalmazhatóságukat megkönnyítette az, hogy a vizsgált rendszerben minden részecske azonos merevgömbi átmérővel rendelkezett. A hosszú hatótávolságú Coulomb-kölcsönhatásokat mindig az Ewald-összegzéssel számítottuk [deLeeuw1980].

A 2.5. ábra egy rögzített nyomáson mutatja a szétváló fázisok összetételét és sűrűségét a hőmérséklet függvényében (felső ábrarészletek), és két rögzített hőmérsékleten az összetételek és sűrűségek nyomásfüggését (alsó ábrarészletek). Az adott nyomáson a sűrűbb és hígabb sóoldatokra való szétválás hőmérsékletfüggése a növekvő hőmérséklettel láthatóan egy mérsékelt, de még jelentős sótartalmú kritikus ponthoz tart; ennek a helye persze függ az alkalmazott nyomástól is. A nyomásfüggés vizsgálatához a hőmérsékleti pontokat a PM rendszer ismert fázisszétválásának tartományában [Orkoulas1999] (pontosabban, a nagyobb hőmérsékletet célzottan a PM rendszer kritikus pontja közelében) választottuk ki. A legérdekesebb felismerésnek itt az tekinthető, hogy az egészen kis nyomások felé haladva a só móltörtje mindkét fázisban 1-hez tart, vagyis az SPM rendszer a PM rendszerré igyekszik átalakulni. Fordítva is fogalmazhatunk: a szételegyedés sóban dúsabb és sóban szegényebb oldatokra a nyomás növelésével egyre határozottabbá válik, és közben észrevehető, hogy a teljes rendszer összetétele tolódik a tiszta merevgömbi rendszer felé. A nagyobbik vizsgált hőmérsékleten ennek további követésére megpróbálkoztunk egészen nagy nyomásokon is GEMC szimulációkat végezni, de az ábrán látható pontpárok feletti tartományban ezek már – a részecske-behelyezéseknek az igen nagy sűrűségeknél bekövetkező gátoltsága miatt – nem voltak sikeresek. Ebben az irányban várható lenne egy felső kritikus szételegyedési pont, de az eredmények alapján nem lehet megmondani, hogy ezt nem fedi-e el egy szilárd-folyadék egyensúly. Becslést erre úgy tettünk, hogy a nagyobb vizsgált hőmérsékleten számolt két sűrűséggörbéhez polinomot illesztettünk, és extrapoláltunk, keresve a metszéspontjukat. Miután a metszéspontra  $\rho^*=0,85$  és  $p^*=0,38$  adódott, ebből a kritikus kompresszibilitási tényező 8,94 lett. Ez az érték és a metszésponti sűrűség is kisebb, mint a tiszta merevgömbi rendszer szilárd-folyadék egyensúlyához tartozó fluidumoldali

kompresszibilitási tényező és sűrűség értéke (11,03 és 0,943 [Frenkel2002]). Tehát ez alapján felső kritikus szételegyedési pont várható. Azonban elméletileg nem zárható ki, hogy a nagyobb sótartalmú oldalon a vártnál előbb következik be dermedés, és emiatt mégsem jut el a rendszer a felső kritikus szételegyedési pontba.



2.5. ábra. Az SPM rendszer fluidum-fluidum fázisegyensúlyi ionmóltörtjei ( $x$ ) és sűrűségei ( $\rho^*$ ) a hőmérséklet szerint állandó nyomáson vagy a nyomás szerint állandó hőmérsékleteken, GEMC szimulációkból. Az üres szimbólumok Shelley és Patey közelítő eredményei [Shelley1999] a hőmérséklet függvényében, de változó nyomásokon. A redukált tulajdonságok:  $\rho^* = Nd^3/V$ ,  $p^* = pd^4/q^2$ ,  $T^* = k_B Td/q^2$ , ahol  $d$  a merev gömbök átmérője és  $q$  az iontöltés.

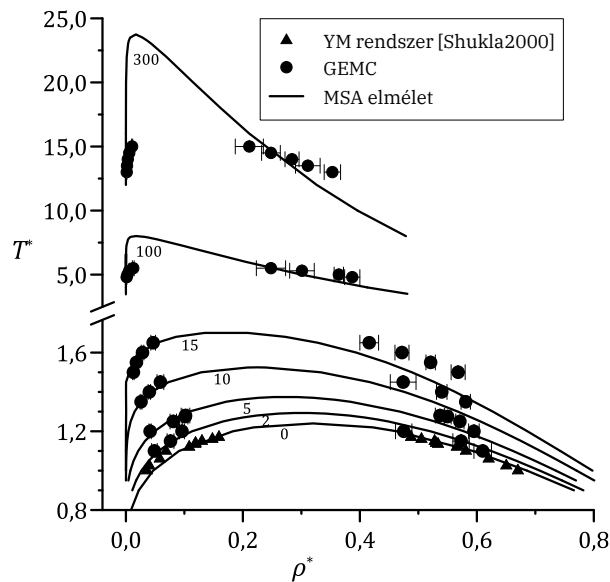
Az eredményeknek a PM modell fázisegyensúlyi adataival való összevetése után általánosságban azt is meg tudtuk erősíteni, amit Shelley és Patey közelítő szimulációs vizsgálatai [Shelley1999], illetve Caccamo és Malescio elméleti számításai [Caccamo1989] már korábban sugalltak: az SPM rendszernek a PM rendszerből való létrehozásakor (vagyis töltetlen merev gömböknek a PM rendszerhez való adagolásakor) a kritikus hőmérséklet növekedése és az instabil

tartomány szélesedése várható. Meg kell jegyezni, hogy a PM rendszer fázisegyensúlya az erős ion-ion kölcsönhatásokból adódó ionpár- és klaszterképződés miatt szimulációkkal nehezen határozható meg, és a valódi elektrolitokhoz képest nagyon kis hőmérsékleten jelenik meg.

Az elektrolitoknak a PM rendszeren túlmutató további egyszerűsített modelljét szolgáltatja a CYM rendszer („charged Yukawa model”). Ebben a  $d$  átmérőjű merevgömbi részecskék a töltés-töltés kölcsönhatáson kívül egy diszperziós vonzó kölcsönhatással is rendelkeznek, amelyet a  $\sigma_{\alpha\beta}^Y = 1,81/d$  méretparaméterrel bíró vonzó Yukawa-potenciállal írtunk le (ld. (F23); az alábbiakban az ezzel a merevgömbi Yukawa-potenciállal vett modellfluidumra az YM jelölést is használom, ha a részecskék töltetlenek). A Coulomb- és Yukawa-potenciál párhuzamos alkalmazása miatt a CYM rendszer egy fontos további paramétere lesz a két kölcsönhatási energia arányát definiáló  $q^* = q^2/\epsilon\epsilon^Y d$  csatolási tényező (ahol  $\epsilon$  a relatív permittivitás és  $\epsilon^Y$  a Yukawa-potenciál energia-paramétere). Ennek kis értékeinél logikusan az YM rendszer klasszikus gőzfolyadék egyensúlyi viselkedése kell, hogy megjelenjen, némileg nagyobb kritikus hőmérsékletekkel. A vegyes, CYM-YM rendszer így az SPM rendszer diszperziós vonzási kölcsönhatással kiegészített analógja lesz. Először, referenciarendszerként, a CYM rendszert tanulmányoztuk, NVT alapsokaságú GEMC szimulációkkal [S2003a].

Az eredmények a 2.6. ábrán láthatók. A kritikus hőmérséklet a csatolási tényező növelésével egyértelműen nő, ám a kritikus sűrűség csökken, mint ahogy a fázisok sűrűsége közötti különbség is. Feltételezhető, hogy ebben az irányban határesetben a PM rendszert és fázisegyensúlyát kapjuk vissza. Mivel a  $q^*$  csatolási tényező valójában a CYM rendszer és a PM rendszer szokásos módon definiált redukált hőmérsékleteinek aránya, a hőmérsékletadatokat a PM rendszerre is át tudjuk konvertálni. A  $q^*=100$  és  $300$  esetén a nagyjából becsülhető redukált kritikus hőmérséklet  $5$  és  $15$ , és ezek átszámolva egyaránt  $T_{PM}^*=0,05$  értékűnek adódnak (ez közelítőleg a PM rendszer kritikus hőmérséklete). A PM rendszerre vonatkozó korábbi GEMC szimulációink pontjai átskálázva végül tényleg nagyon közel kerültek a legnagyobb csatolási tényezőnél ábrázolt görbéhez, illetve ennél a csatolási tényezőnél szimulációs pillanatfelvételek is jellegzetes szerkezeti azonosságokat mutattak a PM rendszerrel (ionpárok és kisméretű ionklaszterek megjelenése). A szimulációs eredményeket mindig az MSA („mean spherical approximation”) elmélet [Lebowitz1966,

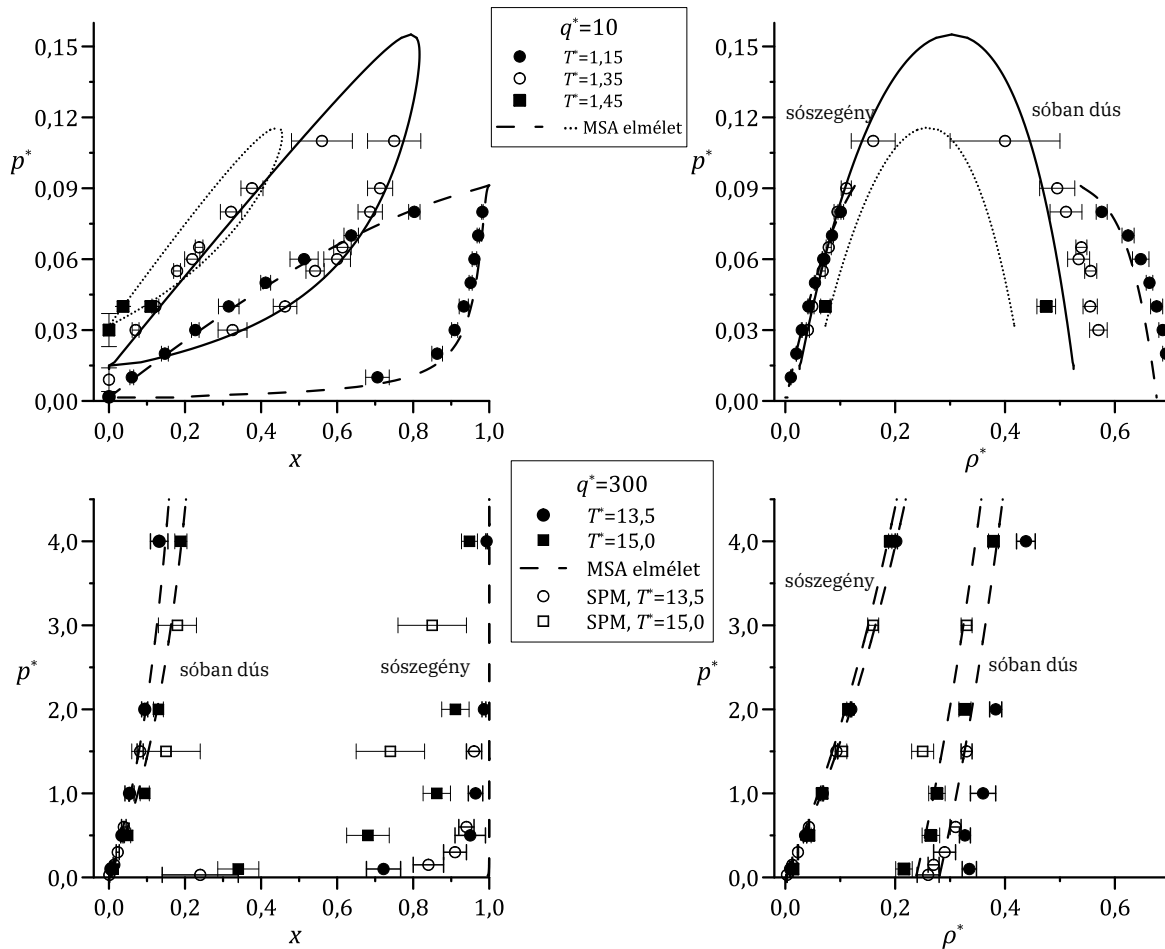
Henderson1995] segítségével a szerzőtársak által meghatározott görbékkel vetettük össze. Némely esetben az MSA-görbék egészen kiváló kvantitatív egyezést adtak a szimulációkkal; ez a csatolási tényező növelésével romlott, de kvalitatíve megfelelő maradt.



2.6. ábra. Az CYM rendszer fluidum-fluidum fázisegyensúlyi ortobár sűrűségei különböző  $q^*$  csatolási tényezőknél (a csatolási tényezők értékei az egyes görbék feliratában láthatók). A redukált tulajdonságok:  $\rho^* = Nd^3/V$ ,  $T^* = k_B T/\epsilon^Y$ .

Az eddig elmondottakból az is következik, hogy a CYM-YM rendszer a csatolási tényező növelésével határesetben az SPM rendszert adja, ha azonosnak vesszük a töltött és töltetlen részecskék Yukawa-paramétereit. Az egész rendszerben azonos Yukawa-paraméterekkel az MSA elmélet alkalmazása is könnyebb. Az így tervezett vizsgálatokhoz előre rögzített hőmérséklet-nyomás pontpárokban végeztünk hosszú GEMC szimulációkat [S2004b]. A technikai részletek a fentiekhez hasonlóak voltak (Ewald-összegzés, részecskeáthelyezés identitáscserével, stb.), kivéve a tiszta YM és CYM referenciarendszereket, amelyeknél a nyomást a szimulációkban nem lehetett előre megadni, hanem számítani kellett. A merevgömbi potenciál miatt azonban a hagyományos, a párpotenciálok deriváltjaként kapott viriál kiszámításán alapuló módszer itt nem volt alkalmazható. Helyette Harismiadis és munkatársainak módszerét használtuk [Harismiadis1996], amely a nyomást a szabadenergián keresztül, térfogatfluktuációból becsli (tehát gondolatmenetében az eljárás a Widom-féle tesztészecske-módszerhez hasonlóan működik). A 2.7. ábra a vizsgált a CYM-YM

rendszerre különböző hőmérsékleteken mutatja a szétváló fázisok sűrűségét és összetételét a nyomás függvényében.



2.7. ábra. A CYM-YM rendszer fluidum-fluidum fázisegyensúlyi YM-móltörtjei ( $x$ ) és sűrűségei ( $\rho^*$ ) a nyomás ( $p^*$ ) szerint többféle hőmérséklet ( $T^*$ ) és csatolási tényező ( $q^*$ ) mellett. Referenciaként az SPM rendszerre is láthatók eredmények (a statisztikai bizonytalanságokat hibabárok jelölik). A redukált tulajdonságok:  $\rho^* = Nd^3/V$ ,  $p^* = pd^3/\epsilon$ ,  $T^* = k_B T/\epsilon$ ,  $q^* = q^2/\epsilon\epsilon^Y d$ .

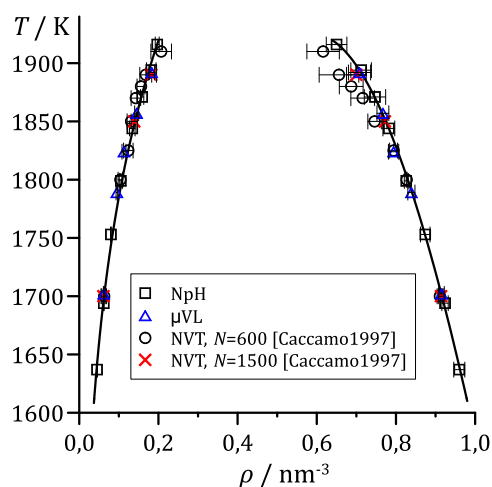
Mivel kisebb csatolási tényezőnél a fázisok kis energiakülönbsége miatt a párhuzamos szimulációs cellákban igen nehéz volt két egymástól eltérő stabil fázist kapni, az MSA elmélet nagy segítségnek bizonyult a teljes fázisegyensúlyi viselkedésre vonatkozó előzetes tájékozódásra. Az elmélet és szimuláció kisebb hőmérsékleteken tapasztalható kiváló egyezése miatt úgy gondoljuk, hogy az ábrán látható legnagyobb vizsgált hőmérsékleten is használható fázisegyensúlyi görbét becsültünk, pedig csak egyetlen elegyszimulációs eredményünk volt. A felső ábrarészleteken látható kisebb hőmérsékleteken a teljes összetétel-tartományban megfigyelhető egy gőz-folyadék jellegű fázisszétválás, és megállapításunk szerint nagyobb hőmérsékleteken mindig egy felső kritikus

szételegyedési nyomáspont várható. Nagyobb csatolási tényezőknél az SPM rendszer viselkedése kezd előtűnni, az egymástól összetételében és sűrűségében is jelentősen eltérő, sóban dúsabb és sóban szegényebb fluidumfázisokra szétválás, illetve az egyensúlyi fázispárok sűrűségeinek nyomással való monoton növekedése tekintetében (a móltörtfüggés az előzőekhez képest itt csak látszólag fordított, mivel most a töltetlen részecskék móltörtje van a vízszintes tengelyen). Megjegyzendő, hogy a kisebb sótartalmú oldal összetételének kivételével az MSA elmélet a nagyobb csatolási tényezőknél is egészen jól reprodukálja a szimulációs eredményeket. Nagyobb nyomásokon a szimulációk szintén nem tudtak szolgáltatni eredményeket, így nyitott kérdés maradt a várható felső kritikus szételegyedési pont esetleges elfedése egy szilárd-folyadék egyensúly fellépésével. A nagyobb csatolási tényezőknél adott nyomáson a hőmérséklet szerint vizsgálva a rendszert, ugyanúgy felismerhető a hasonlóság az SPM rendszerrel, mivel a szimulációkból újra megfigyelhető a sűrűbb és hígabb fázisokra szétválás, világosan azonosítható felső kritikus szételegyedési hőmérséklet kíséretében (az erre vonatkozó ábrát itt külön nem mutatom be).

#### *2.2.4. Alkalmazás $C_{60}$ fullerénre*

Ugyan kizárólag egykomponensű fázisegyensúlyról szól a téma, de érdekes volt felhasználni az újabb GEMC technikákat a  $C_{60}$  fullerénnel kapcsolatban az 1990-es években felmerült kérdés vizsgálatára is. Eszerint, ha elfogadjuk az anyag hármaspontjára vonatkozó becslést ( $1700 \pm 100$  K [Cheng1993]), állapítsuk meg, létezhet-e nem csupán metastabil folyadékfázisa. Ehhez a tisztán szénatomokból álló anyag alkalmas intermolekuláris potenciálmodelljével kellett meghatározni a gőz-folyadék egyensúlyi ortobár sűrűséggörbét és ebből a gőz-folyadék egyensúlyi kritikus pontot [S1999a]. Az egész természetesen nem irodalmi előzmények nélkül való volt, és a feladathoz felhasználtunk egy, a  $C_{60}$ -ra már korábban kidolgozott effektív párpotenciált [Girifalco1992], amely a molekulák szénatomjainak összes lehetséges intermolekuláris kölcsönhatását két gömb diszperziós jellegű vonzó, illetőleg lágygömbi taszító kölcsönhatásába vonta össze. A modell a 12-6-os LJ párpotenciálhoz képest meredekebb lágygömbi taszítást és rövidebb távolságon belül lecsengő, kisebb szélességű, de intenzívebb vonzást ír elő (megjegyzés: a hasonló, szűk potenciálvölgyekkel leírható fluidumok gőz-folyadék egyensúlyának létezése mindig kérdéses [Asherie1996, Liu2005, Ganzenmüller2009]).

Az eredeti és újabb GEMC verziókkal általunk számolt fázisegyensúlyi eredmények közül a legjellemzőbbeket a 2.8. ábra mutatja.



2.8. ábra. A  $C_{60}$  modelljével egykomponensű GEMC alapsokaságokon meghatározott gőz-folyadék egyensúlyi ortobár sűrűségek (statisztikai bizonytalanságukat hibabárok jelölik). Folytonos vonallal csak az NpH alapsokaságú eredmények vannak összekötve.

A munka során elvégzett számítások konvergenciája a molekulák viszonylag merev taszítópotenciálja miatt lassú volt, de az eredményeknek a rendszer részecskeszámától való függése a korábbi irodalmi adatokkal ellentétben – jelen esetben köszönhetően a szabályszerű hosszútávú korrekciók kiszámításának és alkalmazásának – elhanyagolható volt. Mindazonáltal a  $\mu$ VL alapsokaságú verzió esetében a számítások pontossága érdekében nagyobb részecskeszámokat kellett használni, mivel a szomszédos hőmérsékleti pontokhoz tartozó fázisegyensúlyi kémiai potenciálok numerikus értékei közel estek egymáshoz. A különböző alapsokaságú GEMC verziókkal kapott eredmények meglehetősen hasonlóak lettek egymáshoz, kivéve a kritikus pont közelében. Ebben a tartományban leginkább az NVT alapsokaságú verzióval volt tapasztalható az, hogy a szimuláció során a fázisok időnként identitást cserélt egymással (egy adott szimulációs cellában gőzből folyadék vagy folyadékból gőz lett, közben mintavételezve kétfázisú tartományokat is), és ekkor minden alkalmazható technikai fogás ellenére nagy statisztikus hibával terhelt eredményeket lehetett kapni.

A fázisegyensúlyi ortobár sűrűséggörbék adataiból a kritikus pont hőmérsékletét és sűrűségét egzakt nemklasszikus hatványkitevővel vett Wegner-expansziós [Wegner1972, Vega1992] közelítéssel határoztuk meg:

$$\rho^{L,V} = \rho_K \pm B(1 - T/T_K)^{0,325} + C(1 - T/T_K), \quad (2.21)$$

ahol a K index a kritikus pontot jelöli, illetve B és C az egyensúlyi gőz- (V) vagy a folyadékfázis (L) sűrűségeinek hőmérsékletfüggésének leírásához illesztendő állandók. Az így becsült kritikus hőmérséklet az NVT, a  $\mu$ VL és az NpH alapsokaságú verzióval rendre 1934 K, 1947 K és 1952 K lett. Az eredetileg valószínűsíthető kritikus ponthoz legközelebb az NpH alapsokaságú verzióval lehetett hibátlan szimulációt végezni, ezért az ezzel a verzióval becsült kritikus hőmérséklet tűnt a legpontosabbnak. A kapott, hármasponti hőmérsékletnél jelentősen nagyobb kritikus hőmérséklet végül megerősítette a stabil folyadékfázis valószínű meglétére vonatkozó korábbi irodalmi feltételezést.

### *2.2.5. Alkalmazás effektív párkölsönhatási modell kidolgozására*

Tiszta anyagok megfelelően pontos párkölsönhatási modelljei (effektív párpotenciáljai) segítségével megjósolhatjuk az anyagi sajátságokat kísérletekkel nem feltérképezhető állapotpontokban is, számíthatjuk elegyek tulajdonságait, vagy az anyagi tulajdonságok kísérleti módszerekkel korlátozottan megfigyelhető molekuláris szintű részleteibe nyerhetünk betekintést. Az effektív párpotenciálok döntően kísérleti adatok alapján paraméterezik. Fluidumok esetén gyakran elvárt, hogy a párpotenciál segítségével a tiszta fázisok mellett a gőz-folyadék egyensúly adatai is jól reprodukálhatóak legyenek. Ez fordítva is igaz: önmagában a tiszta anyag gőz-folyadék egyensúlyát a hőmérséklet függvényében jól reprodukáló párpotenciálok a tiszta fázisok belső állapotpontjaiban is sokszor kiválóan vissza tudják adni a kísérleti  $p$ - $V$ - $T$  tulajdonságokat és egyéb termodinamikai adatokat.

Az ammónia fontos ipari termék és alapanyag, és egyúttal viszonylag egyszerű vegyület ahhoz, hogy termodinamikai tulajdonságainak számításával a molekuláris szimulációk korábbi, intenzív módszerfejlesztési periódusában ilyen fejlesztések tesztalánya legyen. Előzetes irodalmi eredményekre alapozva [Jorgensen1980, Hinchliffe1981, Impey1984], atomi tömegközéppontokhoz kötött kölsönhatási centrumokból álló intermolekuláris párpotenciált fejlesztettünk [S1999b] ki az anyagra. Merev kémiai kötésekkel leírt molekula-modellt alkalmazva, a szokásos kiindulópontként a molekula geometriáját a kísérleti adatoknak megfelelően rögzítettük: a nitrogénatom és a hidrogénatomok között érvényes kölestávolságokat 0,10124 nm, a kölestszögeket  $106,68^\circ$  értékre állítottuk be. Szintén korábbi minták alapján 12-6-os LJ kölsönhatás és



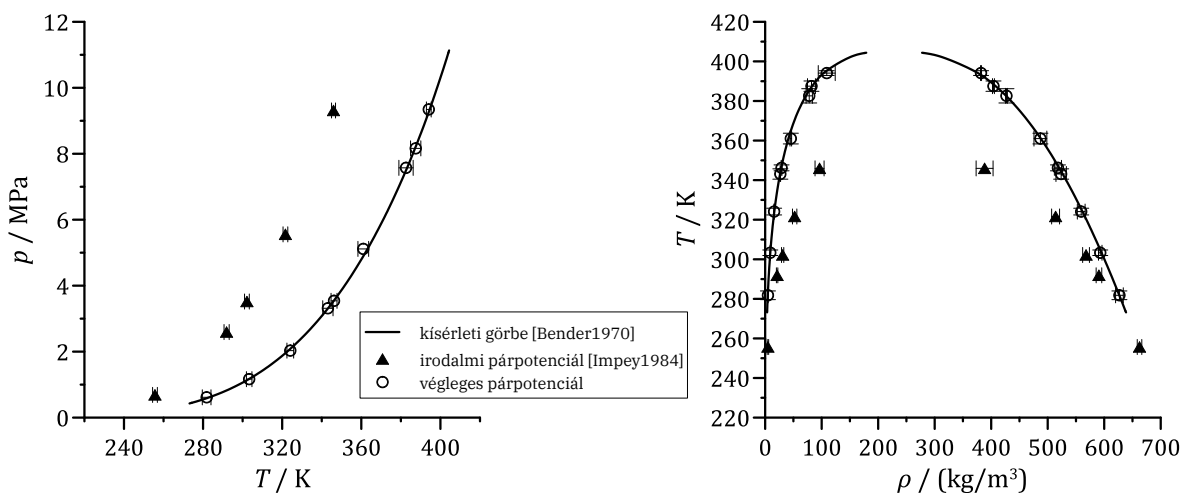
Coulomb-kölcsönhatás kombinációját rendeltük a nitrogénatom, és tisztán Coulomb-kölcsönhatást a hidrogénatomok tömegközéppontjaihoz.

A paraméterillesztési folyamat során elsősorban az NpH alapsokaságú GEMC eljárásra támaszkodtunk. Ennek jelentős előnye volt a más-más kölcsönhatási paraméterekkel vagy más-más nyomáson megismételt számításokban, amikor az előző számítás konfigurációjából indítottuk az újat. Az NpH alapsokaságú GEMC eljárásban egy új állapotpontbeli rendszer entalpiatartalmának megfelelő szimulációs szétosztása az egykomponensű egyensúlyi fázisok között ugyanis rendkívül könnyen és gyorsan ment végbe, míg ugyanez az NVT alapsokaságú GEMC eljárás esetén a térfogattal nehézkesen működött (az utóbbinál az összes térfogatnak az új számításhoz célszerű változtatása gyakran magával vonta a részecskepozíciók változtatását is, a kiindulási teljes térfogat változtatása nélkül pedig a térfogatcsere-lépések nem hatékony volta miatt az új egyensúlyi állapot nagyon lassan állt be). Az NpH alapsokaságú GEMC szimulációk ráadásul gyorsabbak voltak, mert a nyomásnak a viriálon keresztül történő, jelentős többletszámítással járó meghatározása elkerülhető volt.

A szisztematikus paraméterezés megkönnyítésére időnként a számított fázisegyensúlyi tulajdonságoknak a 2.2.2. alfejezetben bemutatott deriváltjait is meghatároztuk, csak ezúttal a párpotenciál paraméterei szerint: ezzel egyfajta érzékenységvizsgálatot is végeztünk a paraméterváltoztatásokra. Észszerű korlátot tudtunk továbbá adni a nitrogénatom LJ méretparaméterére (0,33-0,35 nm), azzal, hogy figyelembe vettük a röntgen- [Narten1977] és neutrondiffrakciós [Ricci1995] kísérletekből meghatározott parciális (atom-atom) párkorrelációs függvényeket, összehasonlítva ezek első csúcsainak pozícióit NpT MC szimulációkkal folyadékfázisban számított parciális párkorrelációs függvények csúcspozícióival (ld. Függelék). Az atomokhoz rendelt parciális töltésekre a molekula töltéssemlegességén túl egyetlen korlátozás volt: a modellmolekula dipólusmomentuma nem lehetett kisebb az izolált ammóniamolekula dipólusmomentumánál (1,47 D, a megszokott SI helyett itt CGS egységben). Az ugyanis tapasztalatból ismert, hogy hasonló, merev kémiai kötést tartalmazó molekula-modellek esetében a kísérleti gőzfázisú dipólusmomentum értéke általában nem elegendően nagy ahhoz, hogy a kísérleti gőz-folyadék egyensúlyi adatokat reprodukálni lehessen. Impey és Klein korábbi effektív párpotenciáljából [Impey1984] kiindulva, több mint tíz különböző paraméterkombinációra számítottuk ki a gőz-folyadék egyensúlyi ortobár sűrűséggörbét, változtatva a

nitrogénatomhoz rendelt LJ méret- és energiaparaméter, illetve a parciális töltés értékét (ez utóbbinak a harmada volt a hidrogénatomok parciális töltése).

A kiindulási értékekhez képest végül mind a nitrogénatom parciális töltését, mind az LJ energiaparamétereit növelni kellett. Az optimált végső érték az LJ energiaparaméterre  $2,347 \cdot 10^{-21}$  J, a méretparaméterre 0,3385 nm, a parciális töltésre pedig  $-1,035|e|$  lett (ahol  $e$  az elektron töltése). A 2.9. ábra mutatja az új párpotenciál kiváló teljesítményét a gőz-folyadék egyensúlyi sűrűségek reprodukálásában, széles hőmérséklet- és nyomástartományban.



2.9. ábra. Az ammónia gőznyomás- (bal oldali ábrarészlet) és ortobár sűrűséggörbéje (jobb oldali ábrarészlet). A szimbólumok saját szimulációs eredmények, a folytonos vonal a Bender-állapotegyenlettel [Bender1970] kapott, kísérlettel egyenértékű eredményssor.

A párolgáshők számított görbéje hasonlóan jó (csupán minimálisan rosszabb) egyezést adott. A kritikus pont adatainak meghatározása céljából a szimulációs eredményekre a (2.21) egyenlet (Wegner-expanziós közelítés) kissé egyszerűsített változatával és az Antoine-egyenlettel illesztettünk. A kísérleti kritikus hőmérsékletet (405,4 K) így 0,44%-kal alulbecsültük, a kritikus nyomást (11,33 MPa) pedig 2,47%-kal felülbecsültük. A szimulációs eredményeket néhány folyadék- és szuperkritikus állapotpontban is összevetettük a valósággal, és szintén jó egyezéseket kaptunk (2.3. táblázat).

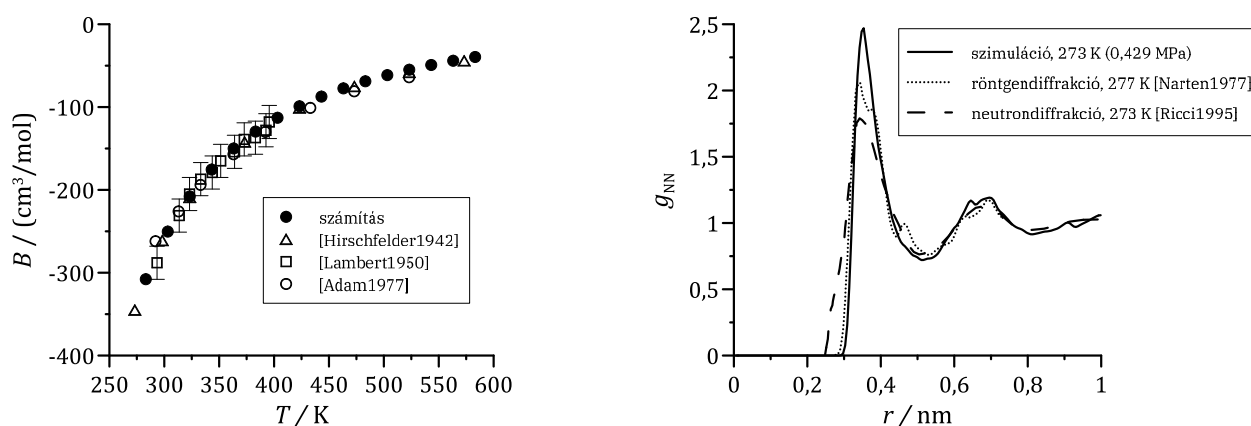
2.3. táblázat. NpT MC szimulációkból és a Bender-állapotegyenlettel [Bender1970] kapott reziduális entalpiák és sűrűségek folyadék- és szuperkritikus állapotpontokban.

$T / K$	$p/\text{MPa}$	$H^{\text{szimuláció}} / (\text{kJ/kg})$	$H^{\text{állapotegyenlet}} / (\text{kJ/kg})$	$\rho^{\text{szimuláció}} / (\text{kg/m}^3)$	$\rho^{\text{állapotegyenlet}} / (\text{kg/m}^3)$
273	0,429	$1343 \pm 5$	1298	$642,5 \pm 3,2$	638,6
420	1,0	$21,4 \pm 1,5$	22,5	$5,00 \pm 0,04$	5,02
420	5,0	$120,4 \pm 1,7$	123,9	$28,76 \pm 1,8$	28,98
420	10,0	$276 \pm 7$	299	$73,9 \pm 1,5$	77,2

A második viriálkoefficiens is meghatározottuk a Rayleigh-egyenlettel:

$$B = 2\pi N \int_0^{\infty} \langle e^{-\beta\phi} - 1 \rangle_{\Omega} r^2 dr, \quad (2.22)$$

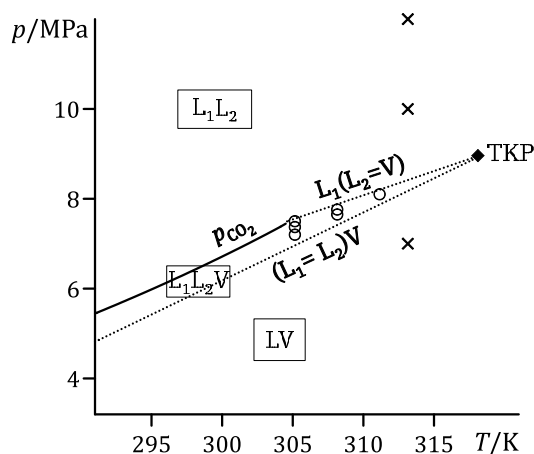
ahol  $\phi$  a párpotenciál,  $r$  két molekula tömegközéppontja közötti távolság és  $\Omega$  a molekulák relatív orientációja. A numerikus integrálás során egy molekulapár energiáját pm-enként vett  $r$  távolságoknál – a Boltzmann-faktorhoz tényleges járulékot adó tartományon belül – egyenként 10000 és 500000 közötti véletlen orientációpár átlagaként számítottuk ki. A 2.10. ábra bal oldali ábrarészletén a széles hőmérséklettartományban kapott eredmények több mint kielégítő összecsengése látszik a kísérleti eredményekkel. A számított szerkezeti tulajdonságok esetén a kísérletekkel való jó egyezést a nitrogén-nitrogén parciális párkorrelációs függvény példáján mutatom be (2.10. ábra, jobb oldali ábrarészlet). Az optimált párpotenciálunkkal a csúcsok pozícióját helyesen lehetett visszakapni. Bár a számított első csúcs alakja és intenzitása a kísérletekhez képest kissé tömöttebb szerkezetet sugall, de látható az is, hogy a különböző berendezésekkel nyert kísérleti eredmények között is számottevő eltérés van.



2.10. ábra. Az ammónia második viriálkoefficiense különböző hőmérsékleteken (bal oldali ábrarészlet) és nitrogén-nitrogén parciális párkorrelációs függvénye (jobb oldali ábrarészlet).

### 2.2.6. Alkalmazás nagynyomású fázisegyensúlyok predikciójára

Többkomponensű vizes rendszerek nagynyomású fázisegyensúlyai technológiai jelentőségüknél fogva érdekesek. Vízen jól oldódó szerves komponensek (pl. egyes alkoholok, ketonok, karbonsavak) nagynyomású szén-dioxiddal már szobahőmérséklet környékén kivonhatók a vizes oldatból. Ezek, a szén-dioxiddal együtt legalább három komponensből álló rendszerek a légköri nyomásnál egy vagy két nagyságrenddel nagyobb nyomáson gazdag fázisegyensúlyi viselkedéssel bírnak, gőz-folyadék egyensúly megvalósulása mellett folyadék-folyadék szételegyedést is mutathatnak. Ennek kvalitatív képe a 2.11. ábrán látszik. A folytonos és szaggatott vonalakkal határolt háromfázisú tartományban és felette általában szén-dioxidban dús folyadék különböző szervesanyag-tartalmú vizes oldattal van egyensúlyban.



2.11. ábra. Kvalitatív nyomás-hőmérséklet diagram háromkomponensű, szén-dioxidot, metanol és vizet tartalmazó rendszerre ( $p_{CO_2}$  a szén-dioxid gőznyomásgörbéje).  $L_1L_2$ : folyadék-folyadék egyensúlyi kétfázisú tartomány; LV: gőz-folyadék egyensúlyi tartomány;  $L_1L_2V$ : háromfázisú tartomány;  $\times, o$ : rendelkezésre álló kísérleti fázisegyensúlyi pontok [Yoon1993]; TKP: trikritikus pont (a háromfázisú egyensúly megszűnését jelző végpont) [Efremova1966].

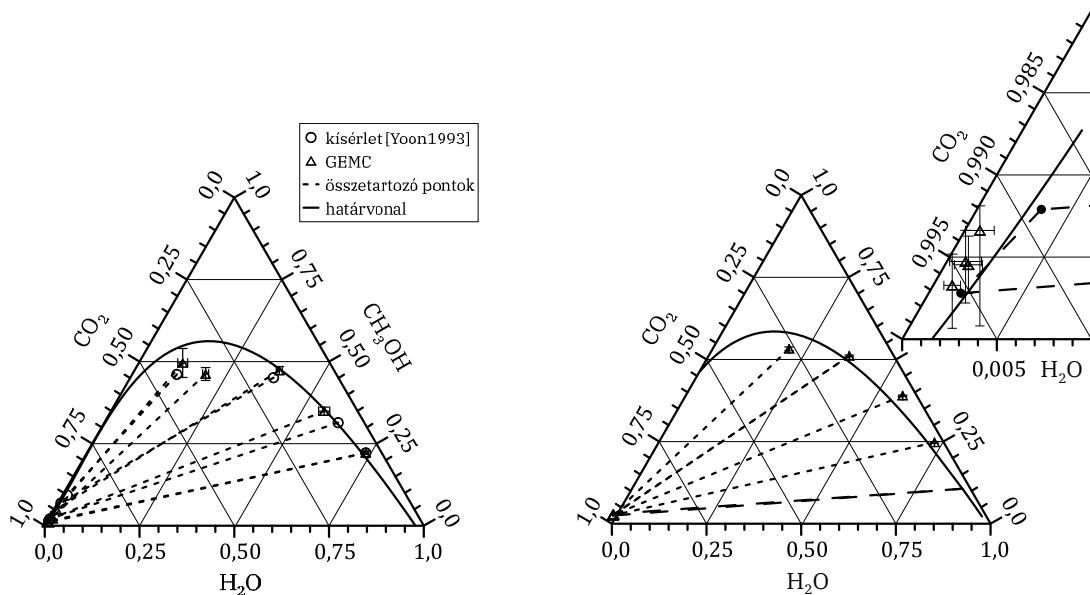
Szén-dioxid, metanol és víz alkotta rendszer két- és háromfázisú egyensúlyainak meghatározására különböző hőmérsékleten és nyomáson végeztünk GEMC szimulációkat [S2002c]. A komponensekre atomi felbontású, realiztikus, LJ+Coulomb típusú intermolekuláris kölcsönhatási modelleket használtunk, valós kötéstávolságokkal és atomi méretparaméterekkel: a szén-dioxidra az EPM2 modellt [Harris1995], a metanolra Leeuwen és Smit modelljét [vanLeeuwen1995] és a vízre az SPC [Berendsen1981] modellt (néhány esetben

ellenőrzésként a TIP4P [Jorgensen1983] modellt is). A szimulációkban szabályos hosszú távú kölcsönhatási korrekciókkal számoltunk.

Normál folyadékok ilyen „site-site” típusú modelljeivel már a szobahőmérsékletű és légköri nyomású folyadékfázisokba történő szimulációs részecskebehelyezés is nehézkes szokott lenni, mivel a megfelelő méretű üregek szórványos előfordulása miatt a véletlenszerű behelyezés rendkívül ritkán sikeres. Emiatt, és mivel GEMC szimulációkban egyszerre három komponens összes részecskeszámának előzetes rögzítése kevés szabadságot hagy a fázis-egyensúlyi összetételek spontán kialakulására, több esetben speciális eljárásort alkalmaztunk a részecskék fázisok közötti cseréjére. Ez azt jelentette, hogy direkt részecskecsere a két fázis között csak a szén-dioxid molekuláira volt (ezek véletlenszerű behelyezése a fázisokba viszonylag nagyobb elfogadási rátával működött), de a metanolra a szén-dioxid részvételével megvalósított identitáscsere szolgáltatott közvetett részecsketranszfert a fázisok között (ld. Függelék). Mindeközben a vízmolekulák egy, a két fázisban előre (és azonos értékre) beállított kémiai potenciálkülönbséggel vezérelt identitáscsere lépésben vettek részt a metanol molekuláival. Így tulajdonképpen  $N_1\Delta\mu_{23}pT$  alapsokaságon végeztünk GEMC szimulációkat (ld. a fázisszabály szerint kétfázisú egyensúlyban három intenzív állapotjelző rögzítése három komponens esetén megengedett), ahol a metanol és a víz molekuláira a teljes rendszer nyitott volt. Az eredmények ellenőrzésére néhány pontban  $\mu_1N_2N_3pT$  alapsokaságon is futtattunk további saját GEMC programverziót. Itt a szén-dioxid molekulái az egyedi fázisok és egy adott kémiai potenciálú implicit anyagtartály között cserélődtek, miközben a másik két komponensre a szén-dioxid részvételével megvalósított identitáscserékkel hajtottunk végre közvetett részecsketranszfert a két fázis között.

Elsősorban a szimulációs eredményeink kísérleti adatokkal való egyezésének szemléltetésére szolgál a 2.12. ábra bal oldali ábrarészlete, míg a jobb oldali ábrarészlet új szimulációs predikciókat mutat. A szimulációs eredményeket minden esetben összehasonlítottuk az Adrian és munkatársai által a Peng-Robinson állapotegyenlet felhasználásával kapott görbékkel [Adrian1998]. A 2.12. ábra részben a szimulációs pontoknak a kevés kísérleti adattal való megfelelő, a meghatározás bizonytalanságán belüli egyezését mutatja (a szén-dioxidban dús fázis jó egyezései a kép mérete miatt kevésbé jól láthatók), részben az állapotegyenlet reális jóslását a fázisszétválásokra. Az itt nem ábrázolt nagyobb nyomású adatoknál már nagyobbak voltak a páronkénti

(kísérleti vs. szimuláció, kísérlet vs. állapotegyenlet, szimuláció vs. állapotegyenlet) eltérések, de a viszonylag nehéz, összetett kísérletekkel nyert adatokkal még mindig egészen jó egyezéseket lehetett kapni (figyelembe véve e kísérletek nagyobb mérési hibáit is).



2.12. ábra. Folyadék-folyadék egyensúlyi móltörtök a vizsgált háromkomponensű rendszerre 313,15 K hőmérsékleten és 10,0 MPa nyomáson (bal oldali ábrarészlet), illetve gőz-folyadék egyensúlyi móltörtök 303,15 K hőmérsékleten és 7,0 MPa nyomáson (jobb oldali ábrarészlet). Az összetartozó fázisegyensúlyi pontokat szaggatott vonal köti össze, és a folytonos vonal a kétfázisú tartomány Peng-Robinson-állapotegyenlettel [Adrian1998] számolt határvonalára (a hosszú szaggatott vonal a jobb oldali ábrarészleten a háromfázisú tartományt jelöli).

A szimulációk numerikus eredményeinek egy jelentős részét a 2.4.-2.5. táblázat tartalmazza. A 2.4. táblázat azt is érzékelteti, hogy szimulációs predikció alatt nemcsak azt értjük, hogy olyan állapotpontokban kapunk eredményeket, amelyekben nincs kísérleti adat, hanem a kísérletekkel feltérképezett állapotpontok részletesebb leírását is. Ennek nyilván előfeltétele, hogy az ismert kísérleti eredmények reprodukálása megfelelő legyen, ami maguknak az alkalmazott kölcsönhatási modelleknek az alkalmasságát támasztja alá (az elméleti és gyakorlati szempontból korrekt módon végrehajtott szimuláció előfeltétel). A nagynyomású kísérletekből [Yoon1993] pl. sűrűsége és belső energiára vonatkozó adatok nem állnak rendelkezésre.

2.4. táblázat. GEMC szimulációs fázisegyensúlyi eredmények a vizsgált háromkomponensű rendszerre 313,15 K hőmérsékleten. L a folyadékfázis, V a gőzfázis (vagy a kevésbé sűrű folyadékfázis) jele. A zárójelben levő szám az átlageredmény statisztikai bizonytalanságát mutatja az adott szám utolsó értékes jegyeiben. (Az adatok többsége a diszperziós kölcsönhatásokra a Lorentz-Berthelot-szabály és a Coulomb-kölcsönhatásokra az Ewald-összegzés felhasználásával született.)

$p/\text{MPa}$	$\rho^L/(\text{kg}/\text{m}^3)$	$\rho^V/(\text{kg}/\text{m}^3)$	$U^L/(\text{kJ}/\text{kg})$	$U^V/(\text{kJ}/\text{kg})$	$x_{\text{CO}_2}^L$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}^L$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^L$	$x_{\text{CO}_2}^V$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}^V$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^V$
7,0	873,9(47)	176,8(85)	-1291(42)	-50,3(26)	0,118(19)	0,441(10)	0,441(10)	0,994(2)	0,005(2)	0,001(1)
7,0	919,5(53)	178,6(56)	-1751(43)	-50,8(16)	0,038(11)	0,225(2)	0,737(9)	0,996(1)	0,003(1)	0,001(1)
7,0	891,2(47)	177,9(74)	-1507(36)	-50,9(26)	0,065(12)	0,361(5)	0,574(8)	0,994(1)	0,005(1)	0,001(1)
7,0	866,7(49)	177,5(63)	-1248(36)	-51,1(22)	0,120(16)	0,493(9)	0,387(7)	0,991(4)	0,007(2)	0,002(2)
7,0	853,8(65)	180,0(88)	-961(36)	-52,0(32)	0,244(24)	0,533(17)	0,223(7)	0,992(4)	0,007(3)	0,001(1)
7,0	844,3(55)	180,6(85)	-832(44)	-52,5(39)	0,310(35)	0,582(29)	0,108(6)	0,991(5)	0,008(5)	0,001(1)
7,0 <sup>a</sup>	836(21)	178,3(42)	-836(47)	-51,7(15)	0,301(50)	0,590(42)	0,109(9)	0,991(1)	0,008(1)	0,001(1)
7,0 <sup>b</sup>	844(19)	178,3(56)	-871(47)	-52,0(16)	0,276(49)	0,611(41)	0,113(8)	0,991(2)	0,008(2)	0,001(1)
10,0	923,7(53)	520(110)	-1738(25)	-136(30)	0,042(7)	0,222(3)	0,736(6)	0,985(1)	0,011(9)	0,004(4)
10,0	892,1(57)	560(110)	-1451(56)	-154(35)	0,088(21)	0,349(7)	0,563(15)	0,969(3)	0,023(18)	0,008(8)
10,0	874,5(53)	620(120)	-1205(33)	-180(34)	0,145(17)	0,473(11)	0,382(8)	0,945(3)	0,050(24)	0,005(4)
10,0	863,5(61)	510(120)	-826(35)	-129(30)	0,345(27)	0,462(19)	0,193(8)	0,987(10)	0,012(10)	0,001(1)
12,0	923,0(66)	667(59)	-1707(32)	-165(13)	0,051(9)	0,220(2)	0,729(7)	0,990(7)	0,008(5)	0,002(2)
12,0	898,6(76)	699(71)	-1337(61)	-174(18)	0,134(25)	0,333(9)	0,533(16)	0,984(8)	0,014(8)	0,002(2)
12,0	877,3(77)	677(78)	-1061(43)	-171(20)	0,222(24)	0,435(13)	0,343(11)	0,982(1)	0,016(12)	0,002(2)
12,0	864,7(76)	701(55)	-914(56)	-192(26)	0,281(39)	0,505(27)	0,214(11)	0,954(3)	0,042(25)	0,004(4)
12,0	863(12)	736(56)	-702(19)	-203(30)	0,424(17)	0,485(14)	0,091(3)	0,948(4)	0,050(35)	0,002(2)

<sup>a</sup> a Lorentz-Berthelot-szabály alkalmazásával és a Coulomb-kölcsönhatást a reakcióter-módszerrel számítva

<sup>b</sup> a geometriai keverési szabály alkalmazásával és a Coulomb-kölcsönhatást a reakcióter-módszerrel számítva

2.5. táblázat. GEMC szimulációs fázisegyensúlyi eredmények a vizsgált háromkomponensű rendszerre a várható háromfázisú tartomány környékén. L a folyadékfázis, V a gőzfázis (vagy a kevésbé sűrű folyadékfázis) jele. A zárójelben levő számok az átlageredmények statisztikai bizonytalanságát mutatják az adott szám utolsó értékes jegyeiben. (Az adatok a diszperziós kölcsönhatásokra a geometriai keverési szabály és a Coulomb-kölcsönhatásokra a reakcióter-módszer felhasználásával születtek.)

$T/\text{K}$	$p/\text{MPa}$	$\rho^L/(\text{kg}/\text{m}^3)$	$\rho^V/(\text{kg}/\text{m}^3)$	$x_{\text{CO}_2}^L$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}^L$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^L$	$x_{\text{CO}_2}^V$	$x_{\text{CH}_3\text{OH}}^V$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^V$
308,15	6,0	872(13)	148(3)	0,129(20)	0,491(11)	0,380(9)	0,995(2)	0,004(2)	0,001(1)
308,15	7,0	875(18)	188(10)	0,134(30)	0,488(16)	0,378(14)	0,993(3)	0,006(3)	0,001(1)
308,15	7,8	881(17)	241(18)	0,142(32)	0,483(18)	0,375(14)	0,993(2)	0,006(2)	0,001(1)
308,15	8,2	881(20)	294(45)	0,171(37)	0,465(20)	0,364(17)	0,988(7)	0,011(7)	0,001(1)
308,15	8,6	882(14)	391(102)	0,178(25)	0,462(14)	0,360(11)	0,990(4)	0,008(3)	0,001(1)
308,15	9,0	883(18)	535(121)	0,200(30)	0,449(17)	0,351(14)	0,986(8)	0,012(7)	0,002(2)
308,15	10,0	885(25)	705(52)	0,173(37)	0,456(17)	0,371(22)	0,958(29)	0,035(22)	0,007(7)
308,15	11,0	887(17)	734(30)	0,182(30)	0,452(17)	0,366(14)	0,965(17)	0,030(13)	0,004(4)
298,15	5,0	883(12)	119(4)	0,106(18)	0,505(10)	0,389(8)	0,996(2)	0,003(2)	0,001(1)
298,15	6,0	889(14)	162(7)	0,138(26)	0,487(15)	0,375(11)	0,996(1)	0,003(1)	0,001(1)
298,15	7,0	894(12)	244(24)	0,143(22)	0,483(12)	0,374(10)	0,995(2)	0,004(1)	0,001(1)
298,15	7,0	895(11)	766(38)	0,127(16)	0,467(13)	0,406(15)	0,930(24)	0,061(21)	0,009(4)
298,15	8,0	897(13)	780(40)	0,173(24)	0,450(18)	0,377(10)	0,934(33)	0,052(24)	0,014(11)
298,15	9,0	897(21)	785(28)	0,173(36)	0,460(21)	0,367(16)	0,976(11)	0,021(10)	0,002(2)

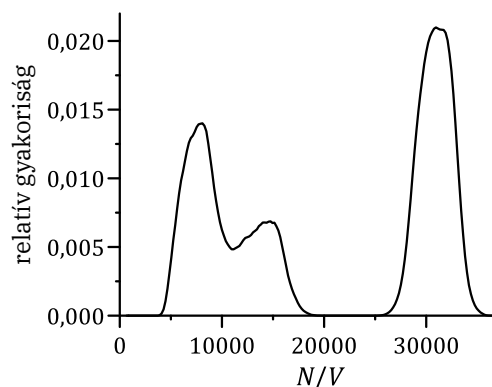
A 2.5. táblázatban olyan kétfázisú szimulációs eredmények láthatók, amelyek a szén-dioxid kritikus hőmérséklete (304,2 K) környékén születtek. A nagyobb sűrűségű folyadékfázis sűrűségadatai a 2.4. táblázat megfelelő adataihoz

hasonlóak, és egy viszonylag szűk tartományban mozognak. Feltűnő azonban a hígabb fázis sűrűségének alakulása. 298,15 K hőmérsékleten és 7,0 MPa nyomáson az adatok egy éles ugrást mutatnak (azonos bemenő  $p$  és  $T$  adattal, de különböző összes részecskeszámmal indított két GEMC szimulációból nyert eredmények alapján). 308,15 K hőmérsékleten már nincs ilyen éles ugrás, de az egymáshoz közeli nyomáspontokban kapott sűrűségek egy intenzív átmenetet jeleznek – ezekben a pontokban jóval nagyobb statisztikus hibával –, gőz-folyadék egyensúlyból folyadék-folyadék egyensúlyba. Kísérleti utalások alapján az adott anyagi rendszernek ennek a tartománynak a közelében lehet számítani háromfázisú egyensúlyokra. Ezért itt megpróbálkoztunk direkt háromfázisú GEMC szimulációkkal is. Az elvégzett hosszabb szimulációk során azonban a kezdeti, reálisnak tűnő három fázisból majdnem mindig két fázis azonossá vált (a fázisok közötti kis energiagát miatt a fázisok rendszeres identitásváltása mellett). Egyedül egy NVT alapsokaságú GEMC szimuláció szolgáltatott stabilnak tűnő eredményt 298,15 K hőmérsékleten: a nyomás  $6,9 \pm 0,3$  MPa lett, a sűrűségek rendre  $894 \pm 13$  kg/m<sup>3</sup>,  $733 \pm 43$  kg/m<sup>3</sup> és  $265 \pm 41$  kg/m<sup>3</sup> értékűnek adódtak, a széndioxid / metanol móltörtpárok pedig a sűrűbb folyadékfázisban  $0,125 \pm 0,021$  /  $0,477 \pm 0,013$ , a hígabb folyadékfázisban  $0,962 \pm 0,017$  /  $0,035 \pm 0,015$  és a gőzfázisban  $0,990 \pm 0,008$  /  $0,008 \pm 0,006$  értékűek lettek. A kapott móltörtek trendje viszonylag jól egyezik egy kissé nagyobb hőmérsékleten és nyomáson kapott kísérleti eredménnyel.

A fennálló szimulációs korlátok miatt nem tudhattuk biztosan, hogy a kölcsönhatási modellek lehetséges pontatlansága eleve megakadályozná-e az adott anyagi rendszer háromfázisú egyensúlyára vonatkozó kvantitatív predikciót. E rendszerben a háromfázisú tartomány olyan szűk, hogy egy belsejében levő ponthoz mindig közel van valamilyen, az adott fázisegyensúly megszűnését jelző kritikus végpont, ami miatt egyes fázispárok között kicsi energiagátakra lehet számítani. Mindazonáltal megkíséreltük legalább kvalitatíve megerősíteni a háromfázisú egyensúlyok meglétét a modell-rendszerben. Erre a fent említett speciális,  $N_1\Delta\mu_{23}pT$  alapsokaságon végzett kétdobozos GEMC szimulációkat alkalmaztuk. A 2.13. ábra azt mutatja, hogy egy ilyen, 308,15 K hőmérsékleten és 8,6 MPa nyomáson végzett GEMC szimuláció során az egyik szimulációs cellában állandóan egy nagy sűrűségű folyadékfázis volt, a másik cellában pedig egy gőzfázis és egy kis sűrűségű folyadékfázis között fluktuáló alrendszer (ehhez a megállapításhoz persze ellenőrizni kellett, hogy a



szimuláció során a dobozok között nem lépett-e fel identitásváltás). Itt a három fázis jelenlétét jelző sűrűségprofil a metanol- és vízmolekulák identitáscseréjének vezérlésére szolgáló  $\Delta\mu$  paraméter iteratív beállításával sikerült megkapni (mivel e két komponensre a teljes rendszer nyitott volt, az egyik alrendszer könnyebben tudott egyetlen szimulációs cellán belül rendszeres átmenetet produkálni a két kisebb sűrűségű fázis között). Az ábra adatait átszámolva, a sűrűségek közelítőleg  $890 \text{ kg/m}^3$ ,  $650 \text{ kg/m}^3$  és  $340 \text{ kg/m}^3$  értékűnek adódtak, a szén-dioxid / metanol móltört-párok pedig a sűrűbb folyadékfázisban  $0,17 / 0,45$ , a hígabb folyadék- és gőzfázisban pedig egyaránt közelítőleg  $0,995 / 0,005$  értékűek lettek. Hasonló eredményeket kaptunk akkor is, amikor az SPC vízmodellt a TIP4P vízmodellel helyettesítettük, illetve akkor is, amikor változtattunk a vegyes diszperziós kölcsönhatásokra alkalmazott szabályon. A hígabb folyadék- és gőzfázis összetételének nagyfokú hasonlósága az e hőmérsékleten rendelkezésre álló kísérleti adatok esetében is mindig megjelenik, de hozzá kell tenni, hogy a kísérleti nyomás valamivel kisebb. Az erősen átlapolódó sűrűségcsúcsok miatt a szimulált háromfázisú állapotpontról nehéz eldönteni, hogy az a modellrendszer háromfázisú tartományának mélyen a belsejében van-e, vagy csak egy kritikus végpont közelében.



2.13. ábra. Részecskesűrűség-eloszlás a vizsgált háromkomponensű rendszerre speciális GEMC szimulációból  $308,15 \text{ K}$  hőmérsékleten és  $8,6 \text{ MPa}$  nyomáson.

### 2.2.7. Alkalmazás polidiszperz rendszerek fluidum-fluidum egyensúlyaira

A kolloid fluidumok nagy többsége polidiszperz rendszer. Emiatt fázisátalakulásaik a molekuláris fluidumokéhoz képest még nagyobb változatosságot mutatnak, ugyanakkor sokszor nehezebben vizsgálhatók. Egy polidiszperz rendszert elvileg tekinthetünk egy végtelen komponensszámú elegynek,

amelyben a részecskék mérete, alakja, kölcsönhatásai lényegében folytonos függvény szerint változnak. Így a komponensmóltörtek egyedi adatai egyetlen folytonos eloszlásfüggvénnyel helyettesíthetők. Kétféle polidiszperzitásról szoktunk beszélni, aszerint, hogy ennek az eloszlásnak az alakja függ-e vagy pedig független a rendszer hőmérsékletétől és sűrűségétől. Az utóbbi talán gyakoribb, de pl. egyes O/V („olaj a vízben”) emulziók vagy nemionos micelláris oldatok viselkedése leírható a (végtelen számú) komponensek kémiai potenciáljának különbségeire megadott eloszlásfüggvények segítségével [Stapleton1988]. Ezek a függvények a diszperz részecskék méretének alakulását a hőmérséklet és a sűrűség függvényében vezérlik.

Változó polidiszperzitású rendszerek gőz-folyadék jellegű egyensúlyait a 2.2.3. alfejezetben leírt YM rendszerben vizsgáltuk, viszonylag hosszadalmas NVT és NpH alapsokaságú GEMC szimulációk segítségével, ahol a részecskeszám néhány száztól ezerig változott [S2001]. Viszonyításként LJ elegyre is számoltunk. A polidiszperz elegyekben minden komponens azonos energiaparaméterrel rendelkezett, és kizárólag a méretparaméterek változtak komponensenként, úgy, hogy a vegyes kölcsönhatások számításakor a két eltérő méretérték számtani közepét használtuk (a Lorentz-Berthelot-szabálynak megfelelően). A méret-eloszlás mintavételi vezérlő függvényét Gauss-eloszlással definiáltuk [Stapleton1990]. Ha egyaránt  $\sigma$ -val jelöljük az YM rendszerben fellépő merevgömbi és az LJ rendszerben fellépő lágygömbi taszítás méretparaméterét, akkor az  $a \leq \sigma/\sigma_0 \leq b$  mérethatárok között ez a függvény mindkettőben az

$$F_u = \frac{\exp(-0,5(\sigma/\sigma_0 - 1)^2/s^2)}{s\sqrt{2\pi}}, \quad (2.23)$$

alakban írható, ahol  $s$  a 0 és  $\infty$  elméleti mérethatárok esetén érvényes standard deviáció és  $\sigma_0$  a monodiszperz esetre ( $s=0$ ) jellemző részecskeméret.  $F_u$  a méretváltoztatási MC lépéseknek a bemeneti függvénye volt: ezek az egyes szimulációs cellákon belül a translációs lépések elfogadási kritériumával megkísérelt MC lépések, amelyekben a részecske tömegközéppontja változatlan marad, de mérete az  $F_u$  eloszlásból egyenletes valószínűséggel generált méretre változik. Az eljárás végeredményben a mérettartományban szomszédosnak tekinthető részecskék kémiai potenciáljai közötti különbségekre definiál megkötéseket. E megkötések  $N$  részecske esetén tehát  $N-1$  szabadsági fokot távolítanak el a rendszerből, és így az kvázi-egykomponensűnek lesz tekinthető [Stapleton1990]. Maga az MC mintavételezés nyilvánvalóan a részecskék  $F_u$ -tól

eltérő átlagos méreteloszlását eredményezi, és az eltérés mértéke mindig a termodinamikai állapotponttól függ.

Ha a gőz-folyadék egyensúlyi görbe mentén a kritikus ponthoz közelítünk, az energiagát csökken a két egyensúlyban levő fázis között, és a GEMC szimulációk egyszer csak nem fognak jól működni. Az egyensúlyi fázisok közötti kis energiagát ugyanakkor lehetővé teszi, hogy a bemeneti paraméterek ügyes beállításával egyetlen szimulációs cellában is gyakran át tudjunk alakítani egymásba két fázist. Így időnként az egyik, időnként a másik fázis tulajdonságait mintavételezhetjük. A számítás pontossága növelhető, ha ebben az állapot-tartományban több szimulációs pontban is végzünk „egydobozos” szimulációkat, és a lehető legtöbb információ kinyerése érdekében adataikat hisztogramok felvételével kombináljuk. Ferrenberg és Swendsen [Ferrenberg1989], illetve Conrad és de Pablo [Conrad1998] nyomán egy  $U, V, p$  és  $T$  jellemzőkkel rendelkező állapot  $m$  darab NpT szimulációból becsült nem normált valószínűsége

$$P(U, V; p, T) = \frac{\sum_{i=1}^m h_i(U, V) P^{NpT}(U, V; p, T) / V^N}{\sum_{j=1}^m n_j P^{NpT}(U, V; p_j, T_j) / V^N / C_j}, \quad (2.24)$$

ahol  $h_i(U, V)$  az adott extenzív tulajdonságokkal bíró állapotnak az  $i$ . szimuláció hisztogramjában gyűjtött gyakorisága,  $n_j$  az összes állapotnak a  $j$ . szimuláció hisztogramjában gyűjtött bruttó gyakorisága, és

$$C_j = \sum_{U, V} P^{NpT}(U, V; p_j, T_j) / V^N \quad (2.25)$$

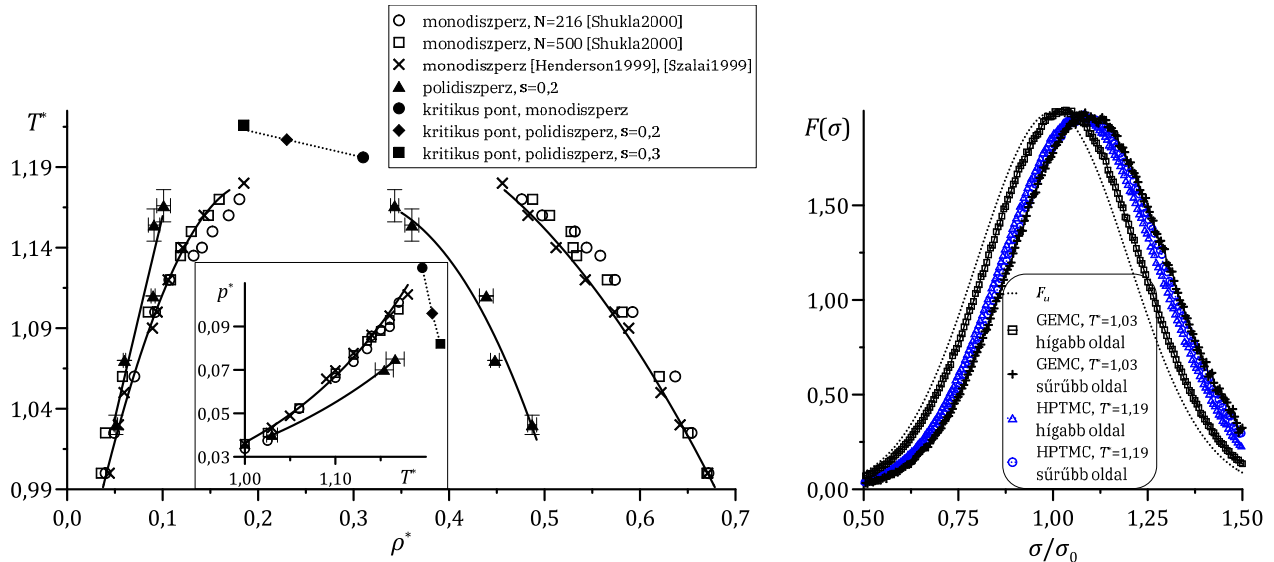
(ez utóbbi konstans iteratív módon, önkonzistens közelítéssel meghatározható). Természetesen annak, hogy a szimulációkból helyes fázisegyensúlyi adatokat kapjunk, nem csupán a két egyensúlyi fázis közötti átmenetek létrejötte a feltétele, hanem az is, hogy az egyes szimulációk mintavételezett állapotai elegendően átlapolódjanak. Mindezek teljesülését még elősegíthetjük a párhuzamosan végzett „egydobozos” NpT szimulációk konfigurációinak időközönként egymás között végrehajtott teljes cseréjével („hyperparallel tempering MC”, HPTMC [Yan1999]). Az  $i$ . és  $j$ . „szomszédos” szimuláció megkísérelt teljes konfigurációcseréjének elfogadási kritériuma értelemszerűen

$$\mathcal{P}_V^{NpT} = \min \left( 1, \exp((\beta_i - \beta_j)(U_i - U_j) + (p_i \beta_i - p_j \beta_j)(V_i - V_j)) \right). \quad (2.26)$$

Megjegyzendő, hogy mivel a részecskeszám változtatásával hatékonyabban lehet a rendszerek sűrűségét változtatni, ezért a kritikus pont közelében a sűrűségugrások előidézésére célszerű lett volna  $\mu$ VT sokaságot használni [Orkoulas1999], azonban a súlyozáshoz elégséges minőségű hisztogramok

gyűjtése a vizsgált polidiszperz rendszer komponenseinek nagy száma miatt gyakorlatilag kivitelezhetetlen volt.

Kétféle polidiszperz rendszert vizsgáltunk, az első szűkebb méreteloszlású ( $s = 0,2$ ,  $a = 0,5$  és  $b = 1,5$ ), a második szélesebb ( $s = 0,3$ ,  $a = 0,3$  és  $b = 1,7$ ). A 2.14. ábra bal oldali ábrarészlete a monodiszperz YM rendszerre ismert irodalmi eredmények mellett mutatja be a saját GEMC eredményeket.



2.14. ábra. Az YM rendszer fázisegyensúlyi adatai GEMC szimulációkból (bal oldali ábrarészlet) és részecskeméret-eloszlásai (jobb oldali ábrarészlet). A redukált tulajdonságok:  $T^* = k_B T/\epsilon$ ,  $p^* = p\sigma_0^3/\epsilon$ ,  $\rho^* = N\sigma_0^3/V$ .

Az  $s = 0,2$  értékkel jellemzett polidiszperz YM fluidum mindkét fázisa minden hőmérsékleten kisebb sűrűségű lett a monodiszperz párjához képest, és az eltérés a sűrűbb fázisban különösen szembeötlő volt (a hígabb oldalon inkább csak a kritikus ponthoz közelítve volt nagyobb az eltérés). A polidiszperz rendszerben tehát az egymással egyensúlyban levő fázisok között kisebb volt a sűrűségkülönbség, ami valószínűleg entrópiikus hatásnak tulajdonítható (a nagyobb variációs lehetőség a különböző mikroállapotok megvalósítására csökkentheti a két fázis termodinamikai távolságát egymástól). A 2.14. ábra jobb oldali ábrarészlete ugyanakkor azt érzékelteti, hogy a részecskék méreteloszlása  $F_u$ -hoz képest eltolódott a nagyobb csúcserőterek irányában, illetve ez az eltolódás a sűrűbb fázisban mindig nagyobb mértékű volt. A kritikus ponthoz közelítve viszont jól látható, hogy a két fázisban kapott eloszlásgörbék (kék szimbólumok) már alig különböztek egymástól.

A hőmérsékletet növelve, a GEMC szimulációkkal nem befogható tartományban HPTMC eljárással és hisztogramok kombinálásával határoztuk meg a fázisegyensúlyokat. Ezzel már – a jobb extrapoláció céljából – elég közel jutottunk a kritikus ponthoz. A kritikus pont közelében a korrelációs hossz is növekszik, és túlnyúlhat a szimulációs cella véges méretein, így a szimulációs adatok elvileg érdemben eltérhetnek a termodinamikai limithez tartozó értékektől. Ebben a vizsgálat sorozatban ezért úgy döntöttünk, hogy az adatokat további feldolgozásnak vetjük alá, és végül végesméret-skálázással, Bruce és Wilding [Bruce1992] módszerével extrapoláltunk a valós kritikus ponthoz (ehhez más-más részecskeszám mellett végeztünk szimulációkat). A szokásos módon redukált kritikus hőmérsékletek a monodiszperz,  $s = 0,2$  és  $s = 0,3$  esetre rendre 1,196, 1,207 és 1,216 értékűnek adódtak (ld. a 2.14. ábrán is), a redukált kritikus sűrűségek, csak az  $s = 0,2$  és  $s = 0,3$  esetre, rendre 0,230 és 0,185, a redukált kritikus nyomások pedig 0,096 és 0,082 értékűek lettek. A kritikus hőmérsékletek növekedése és a kritikus sűrűségek csökkenése a polidiszperzitás mértékének növekedésével az egyensúlyi sűrűséggörbe-párok alakulásából logikusan következik. A kritikus nyomások változása a sűrűséggel párhuzamos.

Mivel a monodiszperz és az  $s = 0,2$  értékkel jellemzett polidiszperz LJ fluidum fázisegyensúlyi pontjaira voltak irodalmi adatok [Stapleton1990], ezeket GEMC szimulációkkal nem számoltuk újra (csak egy ellenőrző teszt erejéig). A polidiszperz LJ rendszernél is megállapíthatók voltak ugyanazok a trendek, mint az YM rendszernél. Ez igaz a kritikus pontok adataira is, amelyeket saját, kizárólag „egydobozos” NpT szimulációinkkal a kritikus pont környezetére koncentrálnak határoztunk meg. A végesméret-skálázást is használva, az LJ rendszer monodiszperz,  $s = 0,2$  és  $s = 0,3$  eseteire a redukált kritikus hőmérsékletek rendre 1,313, 1,334 és 1,344 értékűek, a redukált kritikus sűrűségek rendre 0,319, 0,244 és 0,193 értékűek, a redukált kritikus nyomások pedig rendre 0,130, 0,111 és 0,094 értékűek adódtak. Tehát a változások a polidiszperzitás mértékének növekedésével az LJ rendszernél is jelentősek voltak.

Mágneses folyadékok kétfázisú fázisegyensúlyát szintén tanulmányoztuk GEMC szimulációkkal [S2004c]. A mágneses folyadékok olyan, általában stabil kolloid rendszerek, amelyekben permanens mágneses momentummal rendelkező nanométeres méretű részecskék vannak folyadékhordozóban szétoszlatva [Rosensweig1985]. Ezen anyagok folyadék-folyadék egyensúlyaira

(folyadékra jellemző mágneses részecskesűrűség a sűrűbb és gőzre jellemző részecskesűrűség a hígabb folyadékfázisban) kísérleti megfigyelések [Cousin2001] és elméleti eredmények [Stevens1995, Teixeira2000] is léteznek.

A szokásos részecskeszintű modellezés ezekben a rendszerekben explicit módon csak a gömbszerű mágneses részecskék egymás közötti kölcsönhatásaival számol, és a folyadék-hordozó hatását közvetve, e páros kölcsönhatásokon keresztül veszi figyelembe [Teixeira2000]. Első fázisegyensúlyi vizsgálatainkban a domináns, (mágneses) dipoláris kölcsönhatás (ld. (F25)) mellett a stabilitást biztosító, rövid távú taszítást, illetve a természetes módon fennálló diszperziós vonzást a részecskék között együttesen olyan LJ kölcsönhatással vettük figyelembe, amelyben a részecsketávolság  $\zeta$ -val eltolt változata szerepelt ( $r - \zeta$ ). Az LJ párpotenciál szokásos  $\sigma$  méretparamétere a mágneses magok átmérőjét reprezentálta, és a  $\zeta$  további méretparaméter a részecskéken levő stabilizáló nemmágneses réteg vastagságát volt hivatott modellezni. Az alkalmazott LJ kölcsönhatás vonzó részének szükségességét indokolta, hogy a dipoláris folyadékok fluidum-fluidum egyensúlya általában akkor jön létre, ha a részecskék között van der Waals-jellegű vonzó kölcsönhatás is érvényesül [Teixeira2000].

A  $\sigma$  mágneses magátmérő és a részecske  $m$  permanens mágneses momentuma között egyértelmű összefüggés van:

$$m = \mu_0 M_d \pi \sigma^3 / 6, \quad (2.27)$$

ahol  $\mu_0$  a vákuum permeabilitása és  $M_d$  a mágneses részecskéket alkotó anyag telítési mágnesezhetősége tömbfázisban. A valódi mágneses folyadékokban a részecskéknek különböző mérete és mágneses momentuma van, amelyek eloszlása a tapasztalat szerint általában elég pontosan leírható az aszimmetrikus, de egyetlen csúccsal rendelkező gamma-eloszlással [Shliomis1990]:

$$F(\sigma) = \left(\frac{\zeta}{\sigma_0}\right) \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^\alpha \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)}{\Gamma(\alpha + 1)}, \quad (2.28)$$

ahol  $\alpha$  és  $\sigma_0$  az eloszlás alakját meghatározó két paraméter,  $\Gamma$  a gamma-függvény, és itt a hosszegységet  $\zeta$ -val definiáltuk, amelyet az egyszerűség kedvéért 1 nm-nek vettünk (ismert továbbá, hogy a gamma-eloszlás számunkra érdekes átlagaira a  $\bar{\sigma} = \sigma_0(\alpha + 1)$  és a  $\overline{\sigma^3} = \sigma_0^3(\alpha + 1)(\alpha + 2)(\alpha + 3)$  összefüggést lehet használni).

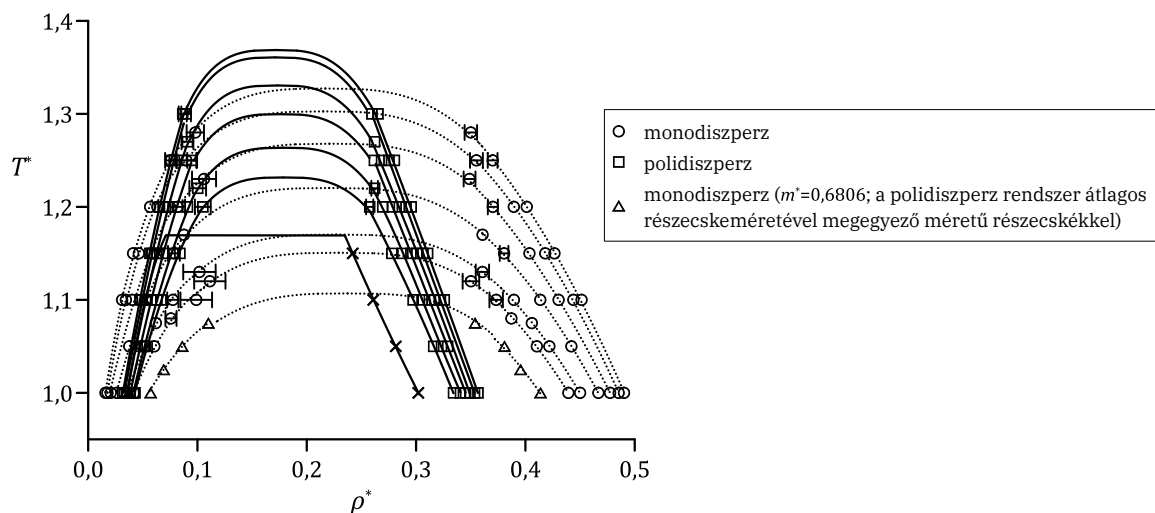
GEMC szimulációink NVT alapsokaságon folytak, mivel azt modelleztük, hogy mi történik egy adott térfogatú edénybe töltött állandó polidiszperzitású

rendszerrel, ha kétfázisú fázisegyensúlyt hozunk benne létre (ekkor tehát a polidiszperz eloszlás a teljes rendszerben megőrződik). Ezen kívül teljes, a kritikus hőmérsékletig érvényes ortobár sűrűséggörbét kívántunk meghatározni, ami csak akkor lehetséges, ha a bemért anyafázis sűrűsége azonos a rendszer (kvázi-egykomponensű jelleggel bíró) kritikus pontjában érvényes sűrűséggel. Más bemérési sűrűségeknél az egyensúlyi fázisok egyikének sűrűsége már a kritikus hőmérsékletnél kisebb hőmérsékleten azonossá válik a bemérési sűrűséggel, és a másik fázis mennyisége végtelenül kicsi lesz (vagyis a fázisegyensúly ennél a végpontnál megszűnik, és nagyobb hőmérsékleteken nem létezik). Mindezek miatt munkaigényes iteratív fázisegyensúlyi számítás-sorozatok végrehajtása vált szükségessé. A hőmérsékletet folyamatosan növelve, egészen az említett végpontig végeztünk GEMC szimulációkat, majd a Wegner-expansió [Wegner1972] közelítéssel megbecsültünk egy pszeudokritikus pontot. Az arra kapott pszeudokritikus sűrűségnek az adott bemérési sűrűségtől való eltérése ismeretében módosítottunk a bemérési sűrűségen, és újraindult az ortobár sűrűséggörbe meghatározása. Az iteráció a bemérési és a kritikus sűrűség megfelelő, a meghatározás bizonytalanságán belüli egyezéséig folyt (általában 4-5 iteráció volt szükséges).

A GEMC szimulációs metodikát még identitáscserével megvalósított részecsketranszfer-lépésekkel is ki kellett egészíteni, mivel a nagyobb részecskék normál véletlenszerű áthelyezései a másik egyensúlyi fázisba csak elenyésző mértékben lettek volna sikeresek. Így is több százmillió MC lépéses szimulációk voltak szükségesek, miközben a standard diszperziós hosszú távú korrekciók használatán túl a dipoláris kölcsönhatás korrekt számítására a nagy számításigényű Ewald-összegzést alkalmaztuk. A polidiszperzitást leíró gamma-függvény paraméterei  $\sigma_0=1$  nm és  $\alpha=6$  voltak. Ennek görbét az 1000 részecskés szimulációkhoz úgy diszkretizáltuk, hogy 2 és 14 nm között vettünk 7 darab 2 nm szélességű mérettartományt. Ezzel 1%-on belül reprodukáltuk a folytonos eloszlású rendszer átlagos részecskeméretét, és gyakorlatilag tökéletesen visszakaptuk az átlagos mágneses momentumot.

A 2.15. ábra összefoglalja a rendszer teljes ortobár részecskesűrűség-görbéinek alakulását a külső mágneses tér függvényében (külső mágneses tér jelenlétében az  $i$ . részecskére a  $\phi_i^{\text{külső}} = \mathbf{m}_i \cdot \mathcal{H}$  egyrészecske-kölcsönhatások adnak többletenergiákat a rendszerben). A változó polidiszperzitású YM rendszerhez hasonlóan az egymással egyensúlyban levő fázisok közötti

sűrűségkülönbség a polidiszperz rendszerben kisebb lett, mint a polidiszperz-átlaggal azonos redukált mágneses momentumú részecskékből álló monodiszperz referenciarendszerben. A sűrűséggörbék trendjeinek megfelelően a polidiszperz rendszerben nagyobb lett a redukált kritikus hőmérséklet és kisebb a redukált kritikus sűrűség. Ha azonban a kritikus pontban kiszámoltuk a részecskék összes valós térfogatának az adott rendszer térfogatához viszonyított arányát, akkor az – a redukált kritikus sűrűségek viszonya miatt első ránézésre meglepő módon – a polidiszperz rendszerben volt nagyobb. Figyelembe kell azonban venni, hogy a 2.15. ábra eredményeinél használt redukált tulajdonságok definícióiban szereplő redukáló méretparaméter a polidiszperz rendszer átlagos mágneses magátmérője ( $\bar{\sigma}_3 = \sqrt[3]{\sigma^3}$ , köbös átlag), ami nagyobb, mint az ugyanolyan redukált mágneses momentumú monodiszperz referenciarendszerben levő részecskék mérete. Tehát nyugodtan kijelenthetjük, hogy a polidiszperz rendszer részecskéi a rendelkezésre álló teret jobban ki tudják tölteni. Az egymással egyensúlyban levő fázisokban ellenőriztük a részecskék méreteloszlását is, és az YM rendszerhez hasonlókat tapasztaltunk: a sűrűbb fázisban mindig átlagosan nagyobb részecskék voltak.



2.15. ábra. Állandó polidiszperzitású mágneses folyadék ( $\langle m^* \rangle = 1$ ) fázisegyensúlyi adatai GEMC szimulációkból. A monodiszperz referenciarendszer ( $m^* = 1$ ) ugyanolyan anyagi minőségű. A folytonos (polidiszperz rendszer) és szaggatott (monodiszperz rendszer) görbék lentől fölfelé a  $\mathcal{H}^*$  redukált mágneses tér 0, 1, 2,5, 5, 10 és 20 értékeihez tartoznak.  $\times$ : a monodiszperz referenciarendszer fázisegyensúlyi nyomását  $T^* = 1,0$  redukált hőmérsékleten reprodukáló polidiszperz rendszer (ortobár sűrűséggörbe kritikus pont alatti végponttal). A redukált tulajdonságok:  $m^* = m / \sqrt{4\pi\mu_0\epsilon\bar{\sigma}_3^3}$ ,  $\mathcal{H}^* = \mathcal{H} \sqrt{4\pi\mu_0\bar{\sigma}_3^3} / \epsilon$ ,  $\rho^* = N\bar{\sigma}_3^3 / V$ ,  $T^* = k_B T / \epsilon$ .



A 2.15. ábrán az is látszik, hogy a rendszer belső energiáját önmagában is növelő külső mágneses tér távolítja egymástól az egyensúlyi fázispárok sűrűségét, a tér erősödésével párhuzamosan egyre nagyobb mértékben. Ez a tapasztalat összhangban van monodiszperz dipoláris rendszerekre kapott korábbi eredményekkel [Stevens1995, Boda1996a]. A  $\zeta$  (eltolási) paraméter használata ezeket a trendeket vizsgálataink szerint érdemben nem befolyásolta, csak kissé növelte az egyensúlyi hígabb fázisok sűrűségét, és kissé csökkentette a sűrűbbekét, illetve a kritikus hőmérsékletet is. Az erősebb külső mágneses tér egyébként a részecskék intenzívebb rendeződését is eredményezte a tér irányában, ami az egyedi dipólus-dipólus párkölsönhatások átlagos erősödését is maga után vonta, de persze ennek mértéke nagyon aszimmetrikusan, a sűrűbb fázis javára alakult. A sűrűségek hőmérsékletfüggésében fellépő változásoknak megfelelően a külső tér nagyobb értékeinél a kritikus pont hőmérséklete is nagyobb lett.

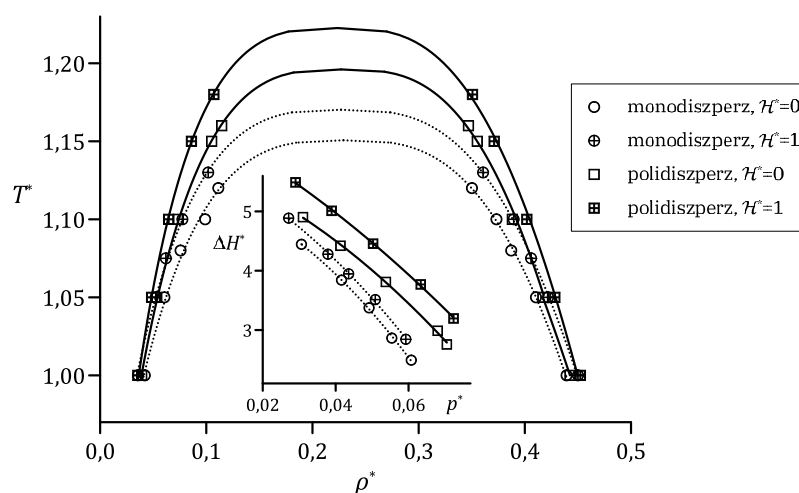
A részecskék aktuális fázistérfogatra vonatkoztatott mágneses momentumvektorainak összegzésével mágnesezettségi adatokat is számoltunk az egyensúlyi fázisokban. A nagyon eltérő fázissűrűségek miatt ezen adatok trendjeinek az interpretációja nehézkes, ezért az adott térerősségre vonatkozó fázisegyensúlyi mágnesezettségi eredményeket egyetlen ponttal jellemző kritikus pontra is meghatároztuk a mágnesezettséget (a sűrűségek kritikus ponthoz való extrapolációjára használt közelítést a mágnesezettségre is érvényesnek tekintettük). A térerősség függvényében számolt kritikus mágnesezettségek minden esetben nagyobbak bizonyultak a polidiszperz rendszerben, mint a monodiszperz megfelelőjükben. A polidiszperz rendszer nagyobb mágnesezettségeiért részben a folyamatosan újraképződő aggregátumok, klaszterek jelenléte volt felelős, amelyek képződésében az átlagnál nagyobb mágneses momentumú részecskéknek kiemelt szerepük van. A térerősség egészen nagy értékeinél persze mindkét fajta rendszer kritikus mágnesezettsége ugyanahhoz a telítési értékhez tartott, ami nyilván megerősíti a számítások helyességét, hiszen telítésben a mágnesezettség már nem függ az egyedi mágneses dipólusok értékének eloszlásától, pusztán az átlaguktól (ami itt a definíció szerint azonos).

A nagyobb részecskék kitüntetett szerepe a polidiszperz mágneses folyadékokban a részecskeátmérő harmadik hatványával arányos mágneses

momentum miatt is könnyen belátható. Éppen ezért a folytonos eloszlásfüggvények diszkretizálásakor a nem elegendően finom felbontású felosztás, illetve a felső mérethatár helytelen megválasztása a szimulációs eredményekben hibákat okozhat. A változó polidiszperzitású YM rendszerben azért volt lehetséges ez a fajta diszkretizálás elkerülése és kvázi-folytonos eloszlás megvalósítása, mivel nem a végső méreteloszlás volt ismert, hanem a részecskék kémiai potenciáljának eloszlása (illetve egy ezzel arányos függvény), és a részecskeméret az ismert mintavételi eloszlásfüggvény alapján folyamatosan változtathatóak voltak. Ezt a tényt továbbgondolva, iteratív megoldással lehetségesnek tűnt kvázi-folytonos eloszlás megvalósítása állandó polidiszperzitású rendszerekben is. A problémára korábban már javasoltak olyan szimulációs megoldást, amelyben a kémiai potenciál eloszlását iterálták nagykanonikus sokaságon [Escobedo2001a, Wilding2002], de az állandó térfogaton és egyetlen szimulációs cellával működött. Az általunk kidolgozott új eljárás [S2005a] a fentiekben már leírt, adott eloszlásból egyenletes valószínűséggel generált részecskemérettel megkísérelt méretváltoztatási lépésekkel operál (a hasonló lépéseket a szakirodalomban „szemigrand” sokaságú lépéseknek szokták nevezni). Az eljárás lényege, hogy a méretváltoztatási lépés  $F_u$  mintavételi függvénye a szimuláció során folyamatosan módosul, egészen addig, amíg pontosan visszacapjuk a megcélzott részecske-eloszlást. Mágneses foyadékokra az  $F_u$  mintavételi függvény célszerűen gamma-eloszlású. Az aktuális szimulációs konfigurációk numerikus adatainak kezelése természetesen nem hagyhatja ki teljesen a függvénydiszkretizálást, de a diszkrét méretintervallumok meglétét egyúttal kihasználhattuk az iteratív eljárás lehető legegyszerűbb megvalósítására (maguk a GEMC szimulációk úgyszólván elég összetettek voltak). Ennek megfelelően, egy adott szimulációs periódushoz a méretskálán sűrűn (0,1-0,2 nm-enként) felvett pontokban rendre meghatároztuk az átlagos gyakoriságokat a teljes rendszerre, és a következő szimulációs periódushoz a mintavételi  $F_u$  függvény e pontokban érvényes értékeit ezeknek a gyakoriságoknak a méreteloszlás célfüggvény-értékeitől való eltérései szerint korrigáltuk. A pontonkénti eltérések ilyenfajta minimalizálása során a rendszer tulajdonságokhoz nagy járulékokat adó nagyméretű, bár kis előfordulási valószínűségű részecskék esetén így egyedileg is finomítani lehetett az iteráció módján (ezeknél a korrigálásakor 5%-ra maximáltuk a lehetséges relatív eltéréseket). Jóllehet a szimulációk meglehetősen hosszúak voltak, az egyensúlyi

átlagoló periódusokban már nagyon pontosan lehetett reprodukálni a teljes rendszer megcélzott állandó méreteloszlását (itt a mintavételi függvény közel változatlanul tartható volt, ha az eltérésekből számolt korrekciókra használt csillapító paraméter értéke az egyensúlyba hozó szakaszban folyamatosan csökkent).

A 2.15. ábra rendszeréhez hasonló, de  $\sigma_0 = 0,2$  nm és  $\alpha = 39$  paraméterekkel leírt gamma-eloszlású polidiszperz mágneses folyadékokra határoztuk meg így a fázisegyensúlyi eredményeket [S2005a]. Ez az eloszlás a korábban használt gamma-eloszlásnál szűkebb, egy 8 nm körüli átlaggal rendelkező Gauss-eloszlást közelít, csak a nagyobb méreteknél tér el tőle. A választásnak az volt a célja, hogy a kisebb aszimmetriából fakadóan a polidiszperz rendszer átlagos mágneses momentumával rendelkező monodiszperz rendszerben a részecskeméret is nagyon hasonló legyen a polidiszperz rendszer átlagos részecskeméretéhez (ld. itt a  $\sqrt[3]{\langle \sigma^3 \rangle}$  csak <2,5%-kal nagyobb a  $\bar{\sigma}$ -nál). Ezzel a részecskék térkitöltése a polidiszperz és a monodiszperz rendszerben ugyanazon körülmények között közel egyforma lett. A méreteloszlás kezelésén kívül minden szimulációs paraméter és eljárás a fentiekhez hasonló volt, így a monodiszperz rendszerre vonatkozó eredmények a fentiekkel azonosak. Az eredmények a 2.16. ábrán láthatók.



2.16. ábra. Állandó polidiszperzitású mágneses folyadék ( $\langle m^* \rangle = 1$ ) fázisegyensúlyi adatai GEMC szimulációkból. A monodiszperz referenciarendszer ( $m^* = 1$ ) ugyanolyan anyagi minőségű. A beszúrt kis ábra a redukált fázisátalakulási hő ( $\Delta H^*$ ) nyomásfüggését mutatja.

Az ábrán leginkább az a feltűnő, hogy az egyensúlyi fázisok közötti sűrűségkülönbségek a korábbiakkal szemben most a polidiszperz rendszerben

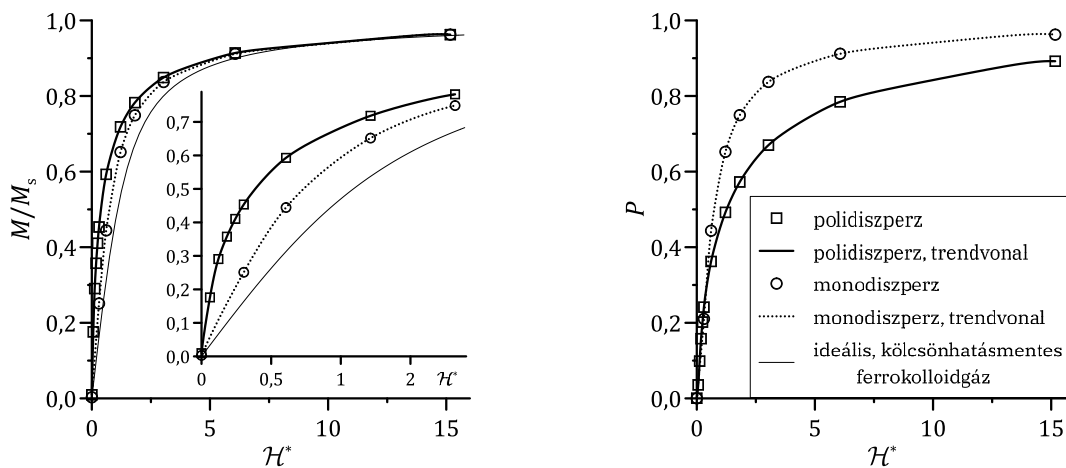
nagyobbak, jelezve a polidiszperzitás hatásának összetettségét a fázisegyensúlyi állapotokra (a trendek helyességét az új módszer használata nélkül, a polidiszperz rendszer durva felbontásban diszkretizált változatával közelítőleg ellenőriztük). Ezek a sűrűségeltérések nem olyan jelentősek, bár a növekedés a becsülhető kritikus hőmérsékletekben, illetve a fázisátalakulási hő számolt értékeiben már számottevő (a polidiszperz rendszer javára). Ez utóbbi szorosán összefügg az egyensúlyi fázisok részecskeeloszlásai között újra tapasztalt jellegzetes különbséggel (a sűrűbb fázisban az eloszlás eltolódik a nagyobb részecskeméreték irányában), és ismét felhívja a figyelmet az átlagosnál nagyobb részecskék kitüntetett szerepére. Kétségtelenül e részecskék miatt nagyobbak az eltérések az egymással egyensúlyban levő polidiszperz fázisok potenciális energiáinak értékei között is (ld.  $\Delta H = \Delta U + p\Delta(1/\rho)$ ). Indirekt módon ez megnyilvánul abban is, hogy a külső mágneses tér a polidiszperz rendszerben nagyobb mértékben növeli a fázisátalakulási hő értékét.

### *2.2.8. Kapcsolódó alfejezet. Mágneses tulajdonságok polidiszperz mágneses folyadékokban*

Tömbfázisú szimulációkat is végeztünk mágneses folyadékok modellrendszereiben, ahol elsősorban a mágneses folyadékok speciális jellemzőjét, a mágnesezhetőségét tanulmányoztuk [S2003b]. Mivel ezek az elemzések a fázisegyensúlyi vizsgálatainkhoz referenciaként szolgáltak, és a lehetséges részecskeaggregátumokról a fentiekben nem esett szó, röviden kitérek ezekre is. Fontos rögzíteni, hogy a külső mágneses tér a fázisegyensúlyok kialakulására irányfüggetlen befolyással bír. A rendszer belső energiáját önmagában, az egyrészecske-kölcsönhatásokon keresztül növeli, de ehhez a mágneses részecskéknek a tér irányában való rendeződése a dipoláris párkölcsönhatásaik erősödése miatt még többletjárulékot tud szolgáltatni. Úgy tűnik, hogy a potenciális energiának a rendeződésből származó és a mágnesezettségben is kifejeződő többlete a polidiszperz rendszerekben jelentősebb. Annak idején az elsők között voltunk, akik a polidiszperzitás hatását szimulációs (és elméleti) módszerekkel vizsgálták mágneses folyadékok modellrendszereiben [S2003b].

A háromdimenziós (3D) tömbfázisban végzett szimulációinkban használt modellrendszer a fentiekhez annyiban különbözött, hogy a  $\zeta$ -val eltolt LJ párpotenciál helyett WCA párpotenciált (ld. (F20)) alkalmaztunk, amellyel a részecskék átmérőjét a  $\sigma$  mágneses magátmérő  $2^{1/6}$ -szorosára állítottuk be. A

polidiszperz eloszlás gamma-függvényének paramétereit ebben az esetben laborkísérletekben vizsgált mágneses folyadékok adataival egyeztetek meg. A kanonikus MC szimulációinkban szerkezeti tulajdonságok mellett szimulációs átlagként számoltunk mágnesezettséget ( $M$ ) és polarizációt ( $P$ ). Az előbbi a részecskék fázistérfigattal osztott mágneses momentumvektorainak összegéből adódott, az utóbbi az egyedi mágneses egységvektoroknak a dipólus-momentumok aktuális átlagos irányával (a direktor irányával [Levesque1994]) vett skaláris szorzataiból ( $P$ -t korrektebb módon rendparaméternek hívjuk). A 2.17. ábra egy nagyobb számítási csomagból választott egyetlen esetben illusztrálja ezeket az eredményeinket a külső mágneses tér erőssége függvényében.



2.17. ábra. Állandó polidiszperzitású mágneses folyadék relatív mágnesezettségi görbéje (bal oldali ábrarészlet) és polarizációjának külső mágneses tértől való függése (jobb oldali ábrarészlet) kanonikus MC szimulációkból  $T^*=1,0$ ,  $\rho^*=0.249$  és  $\langle m^* \rangle = 1,648$  mellett. A monodiszperz referenciarendszer részecskéi a polidiszperz rendszer átlagos részecskeméretével azonos méretűek, és átlagos mágneses momentumával azonos mágneses momentummal rendelkeznek, azonban anyagi minőségük eltérő. Az alkalmazott gamma-eloszlás paramétereit:  $\sigma_0 = 0,97$  nm és  $\alpha = 7,54$  [Ivanov2001]; a mágneses magátméretük 2 nm és 20 nm között 10 diszkrét tartományra lettek felosztva.  $M_s = \langle m^* \rangle \rho^*$ .

Az előzőekkel szemben itt a monodiszperz referenciarendszer részecskéinek nemcsak a mágneses momentuma, hanem a mérete is azonos volt a polidiszperz rendszer megfelelő átlagos értékeivel. Ezt a referenciarendszert elméletileg úgy lehet létrehozni, hogy annak részecskéi más tömbfázisú telítési mágnesezettséggel rendelkező mágneses anyagból állnak. Nagy külső tereknél mindkét rendszer mágnesezettsége közelít ugyanahhoz a telítési mágnesezettséghez (amikor minden mágneses dipólus tökéletesen rendeződik a

tér irányában). Az ábrán azonban jól látható, hogy gyenge és közepes külső térnél a polidiszperz rendszer szignifikánsan nagyobb mágnesezettségű, mint a monodiszperz rendszer. A rendparaméter görbéje ugyanakkor fordított viszonyt jelez, ami azt sugallja, hogy a polidiszperz rendszer részecskéi átlagosan kisebb mértékben képesek a külső tér irányában beállni. A két jelenség együtt úgy lehetséges, hogy a polidiszperz rendszerben az átlagnál nagyobb méretű részecskék az átlagnál kisebb részecskék hatását túlkompenzálva járulnak hozzá a mágnesezettséghez, miközben az átlagnál kisebb részecskék termikus mozgásából származó, rendparamétert csökkentő (rendezetlenséget növelő) hatás a nagy részecskéknek a tér irányában való intenzívebb rendeződéséből származó hatásánál nagyobb mértékű.

A mágnesezettségi görbék kezdeti meredekségét (szuszeptibilitás,  $\chi$ ) a rendszer eredő mágneses momentumának fluktuációjából számítottuk. Az eredményeket több részecskesűrűségnél a 2.6. táblázat tartalmazza. A 2.17. ábrához képest ezek az adatok különösen kiemelik a polidiszperz rendszer nagyobb mágnesezhetőségét.

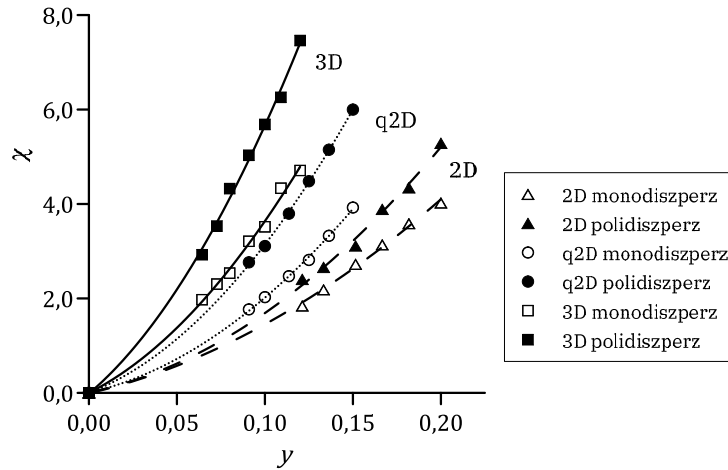
2.6. táblázat. Állandó polidiszperzitású mágneses folyadékok mágnesezettségi görbéinek kezdeti meredekségei kanonikus MC szimulációkból  $T^*=1,0$  hőmérsékleten (egyéb adatok: ld. 2.17. ábra). A referenciaként („elmélet”) megadott adatok perturbációelméleti számítások eredményei [S2003b].

$\rho^*$	$\chi^{\text{poli}}(\text{szimuláció})$	$\chi^{\text{mono}}(\text{szimuláció})$	$\chi^{\text{poli}}(\text{elmélet})$	$\chi^{\text{mono}}(\text{elmélet})$
0,1809	7,5±1,5	1,8±0,7	5,56	1,81
0,2490	10,5±1,7	2,7±0,5	9,05	2,77
0,3500	18,8±2,4	4,4±0,9	15,64	4,49

A szerkezettel fennálló kapcsolatot a szimulációkban számolt klaszterképződési hajlammal is megpróbáltuk felderíteni. Az irodalmi javaslatnak [Levesque1994] megfelelően klaszterben levő részecskének tekintettük azt a részecskét, amelynek bármely másik (akár klaszterben levő) részecskével vett párenergijája a dipólus-dipólus kölcsönhatás kontaktenergiájának legalább 75%-át elérte. Külső mágneses tér nélkül a 2.6. táblázatban látható állapotokban a sűrűség növekedésével 3%-tól 6%-ig változott a dimerarány, 0,2%-tól 0,8%-ig a trimerarány, és 4-8 részecskés klaszterek csupán néhány tízezrelékben voltak megtalálhatók a rendszerekben (a klaszterek dinamikusan újraképződő szerkezetek voltak). A tér erősödésével a klaszterek részaránya minden fragmensben kismértékű egyenletes növekedést mutatott, és nagy tereknél a

teljes klasztertartalom csúcsértékben a 10%-ot is megközelítette vagy elérte. Ezek a részarányok nem utalnak igazi láncosodásra, amint azt a szimulációs pillanatfelvételekből is annak idején láttuk. Meglepő módon továbbá nem lehetett kimutatni lényeges különbséget a monodiszperz és a polidiszperz rendszer klaszterarányai között, tehát nem a klaszterben levő részecskék száma, hanem méreteik határozzák meg a mágnesezettségbeli különbségeket. A polidiszperz rendszer átlagnál nagyobb részecskéinek hatása közvetett módon itt is tettenérhető.

Ugyanezen modellrendszer alkalmazásával kétdimenziós (2D) elméleti mágneses folyadék (síkban mozgó mágneses korongok) mágnesezettségeit is megvizsgáltuk, továbbá egy olyan köztes rendszerét, amelyben a részecskék síkban mozgó gömbök voltak (q2D) [S2005b]. Ez utóbbi nemcsak vékony (egyrétegű) mágneses folyadékfilm modellje lehet, hanem poláros molekulákból álló határfelületé is. A rendszerek állandó polidiszperzitású változataiban végzett kanonikus MC szimulációk során a részecskék kvázi-folytonos méreteloszlását valósítottuk meg (az előzőekben leírt iteratív méretváltoztatási algoritmus használatával). A mágnesezettségi görbék leginkább a q2D rendszerre voltak érdekesek, mert a síkra merőlegesen alkalmazott gyenge és közepes erősségű külső mágneses tér két-háromszor kisebb mágnesezettséget eredményezett a síkban ható térhez képest: a szabadon forgó mágneses dipólusok kevésbé voltak hajlamosak a síkra merőlegesen beállni. A polidiszperz változatok mágnesezettségei itt is felülmúlták a monodiszperz megfelelőikét. A különböző dimenziójú rendszereket a mágnesezettségi görbék kezdeti meredekségeinek kiszámításával hasonlítottuk össze. A 2.18. ábra ezt komplex módon, a rendszerek átlagos mágneses energiáinak a termikus energiára vetített aránya függvényében mutatja be. Megjegyzendő, hogy a 2D és a q2D mágneses folyadékoknál a térfogat kétdimenziós, továbbá az elméleti 2D esetben a tulajdonságok redukáló méretparamétere a 3. hatvány helyett mindig a 2. hatványon van. A q2D rendszer szuszceptibilitására egyetlen jellemző adatként a síkban vett és a síkra merőleges érték 2:1 arányban súlyozott átlagát adtuk meg. Az ábra a polidiszperzitás megszokott, mágnesezettséget következetesen növelő hatását jelzi. Az új érdekes eredmény itt inkább az, hogy a szuszceptibilitások konzisztensen csökkennek a dimenzionalitással, egyúttal a részecskék translációs és rotációs szabadsági fokainak összegével (ld. a szabadsági fokok értéke rendre:  $5 \rightarrow 4 \rightarrow 3$ ).



2.18. ábra. Állandó polidiszperzitású mágneses folyadékok mágnesezettségi görbéinek kezdeti meredekségei (szuszeptibilitások) kanonikus MC szimulációkból több részecskesűrűségnél és hőmérsékleten,  $\langle m^* \rangle = 1,0$  mellett. Az alkalmazott gamma-eloszás paraméterei:  $\sigma_0 = 0,3$  nm és  $\alpha = 24$ .  $y = \rho^* \langle m^* \rangle^2 / \theta T^*$ , ahol  $\theta$  a részecskék translációs és rotációs szabadsági fokainak összege.

### 2.2.9. Kapcsolódó alfejezet. A Joule-Thomson-effektus inverziós görbéjének meghatározása kén-hidrogénre

Az adiabatikus sokaságok újszerű alkalmazása miatt a GEMC szimulációk témáihoz szorosan kapcsolódik a Joule-Thomson-effektus inverziós görbéjének általunk végzett meghatározása szimulációkkal [S2005c]. A jelenség ipari szempontból igen fontos: ha egy fluidumot fojtáson keresztül engedünk kiterjedni, a fluidum hőmérséklete megváltozik, a legtöbb praktikus esetben lehűl, amit pl. a levegő-cseppfolyósítási technológiában ki is használnak. A fluidum hőmérsékletének megváltozása az intermolekuláris vonzó- és taszítóerők hatásának közvetlen megnyilvánulása, és a jelenség ideális gázban nem lépne fel. A Joule-Thomson-effektus feltérképezése általában kiterjed az inverziós görbe meghatározására, amely elválasztja egymástól azon állapotpontok tartományát, ahol az adott fluidum a folyamatban lehűl, attól a tartománytól, ahol felmelegszik. Mivel a folyamat elvi határeseteként egy környezetétől elszigetelt rendszerben lejátszódó egyensúlyi izoentalpiás folyamat, így az inverziós görbe értelemesen a  $\mu = (\partial T / \partial p)_H = 0$  feltételt teljesíti. Ennek a görbének a direkt kísérleti meghatározása nehéz, és különösen nagyobb hőmérsékleteken és nyomásokon jó alternatívát jelenthet a molekuláris szimulációk alkalmazása (megfelelő effektív párpotenciálok felhasználásával) [Heyes1992, Escobedo2001b, Lagache2001, Kioupis2002, Colina2003]. A Joule-



Thomson-effektus kapcsán kevésbé vizsgált, mérgező és korrozív hidrogén-szulfid teljes inverziós görbéjének meghatározása kiváltképp érdekes volt.

A feladatra a korábban használt NpT sokaság helyett az NpH sokaság természetesebb választásnak tűnt, mivel itt  $\mu$  nem deriváltak hányadosa, mint NpT sokaságon, hanem közvetlen deriváltként adódik:

$$\left(\frac{\partial\langle 1/\beta\rangle}{\partial p}\right)_H = \left(1 - \frac{2}{fN}\right)\langle T\rangle\left\langle\frac{V}{T}\right\rangle - \langle V\rangle, \quad (2.29)$$

ahol  $f$  értéke egyatomos molekulára 3, nemlineáris, merev kémiai kötések tartalmazó molekulamodell esetén 6.

A hőmérséklet vs. nyomás összefüggésében nemlineáris volta miatt az inverziós görbe meghatározása természetesen összetettebb stratégiát kívánt. Míg NpT sokaságon a szokásos eljárás szerint [Escobedo2001b, Lagache2001, Colina2003] különböző izotermák mentén változtatják a nyomást, és úgy keresik a feltételnek megfelelő állapotpontokat, addig NpH sokaságon ezt a fajta feltérképezést izoentalpiás vonalak mentén érdemes végezni [Smith2002]. Erre alkalmas megoldás lehet pl. egy megfelelően választott tartomány több pontjában végzett szimulációsorozat adatainak hisztogramok felvételével való kombinálása is (ld. 2.2.7. alfejezet), azonban itt egy újabb módszer, a DoS („density-of-states”) MC [Wang2001] előnyeit használtuk ki. Ez az eljárás egyszerre sok szomszédos makroállapothoz tartozó pontban mintavételezi a konfigurációs teret, és a közöttük való véletlenszerű átmenetek során iteratív módon közelíti – egy tetszőleges konstans szorzóval vett értékük erejéig – az állapotösszegeket. A DoS MC eljárás kanonikus sokaságú változatát szokták multikanonikus MC módszernek hívni [Berg1992], de az eljárásnak kifejlesztették a fázisegyensúlyok számítására előnyös mikrokanonikus változatát is (NVE-DoS MC) [Yan2003]. Ennek logikája alapján az NpH sokaságra is felvázoltunk egy DoS MC sémát, amely az izoentalpiás-izobár entrópia állapotösszeggel fenálló egyszerű logaritmikusság kapcsolatán és az

$$S(N, p, H) - S_0 = \int_{H_0}^H 1/T dH - \int_{p_0}^p V/T dp \quad (2.30)$$

standard termodinamikai összefüggésen alapul. Itt az NpH MC szimuláció szokásos részecskepozíció- és térfogatváltoztatási lépései (ld. (F13)) mellett megjelenő további MC lépések az entalpia- és nyomásváltoztatás lépése, amellyel másik makroállapotból tud folytatódni a mintavételezés. A vonatkozó kombinált elfogadási kritérium mindebből értelemszerűen a következő:

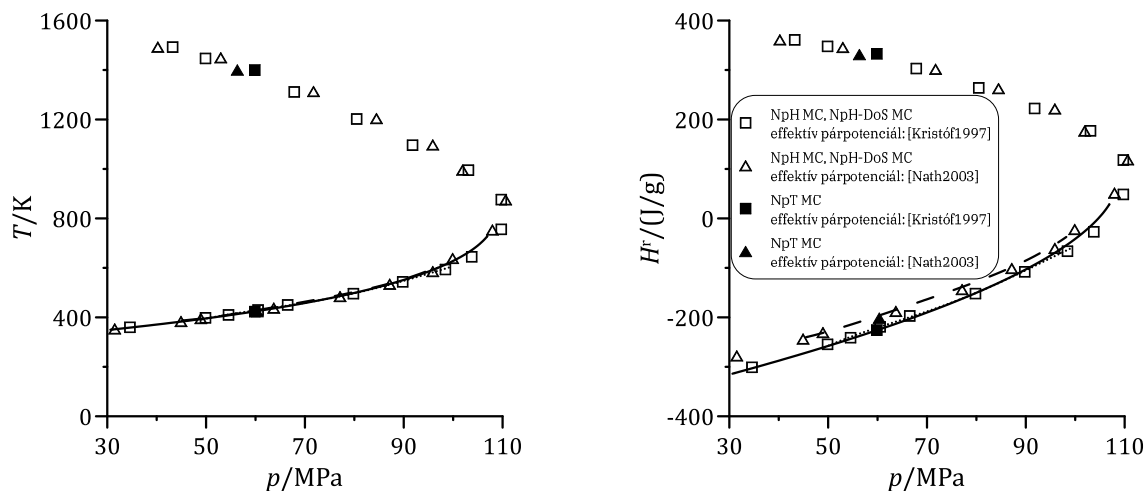
$$\mathcal{P}_{H,p}^{NpH-DoS} = \min \left( 1, \exp \left( (fN/2 - 1) \ln \left( \frac{H + \Delta H - U - (p + \Delta p)V}{H - U - pV} \right) \right) \right) + \ln \left( \frac{Q(N, p + \Delta p, H + \Delta H)}{Q(N, p, H)} \right). \quad (2.31)$$

Az eljárás szerint iteratív módon adódó  $Q$  állapotösszeg-függvény segítségével már standard összefüggéssel számítható egy adott tulajdonság  $(H, p)$  állapotpontbeli átlagértéke.

A tapasztalat azt mutatta, hogy az NpH-DoS MC szimulációkkal akkor maradhattunk a szokásos MC szimulációk időszükségletén belül, ha a sokaság mindkét állapotjelzőjével megkísérelt szimulációs lépések helyett csak egy-egy kiválasztott izoentalpiás vonal mentén végeztük a számításokat. Az új eljárást hagyományos NpT és normál NpH szimulációk eredményeivel vetettük össze, és sikerrel teszteltük LJ rendszeren, ahol a számított eredményeinket irodalmi szimulációs adatokkal [Escobedo2001b, Kioupis2002] is össze tudtuk hasonlítani. Nagyobb hőmérsékleten az inverziós pontok meghatározásának bizonytalansága általában nőtt, és ekkor az NpH-DoS eljárásnak a szomszédos állapotpontok közötti finomabb átmeneteket megvalósító mintavételezéséből adódó előnyei kiütköztek.

A kén-hidrogén inverziós görbét egy általunk korábban kifejlesztett és nagyon sikeresnek bizonyult effektív párpotenciál [Kristóf1997] felhasználásával határoztuk meg (a modell az ammóniára a 2.2.5. alfejezetben bemutatotthoz hasonló részletességű). A 2.19. ábra egyszerre mutatja az inverziós állapotpontokat a hagyományos  $T$  vs.  $p$  ábrázolási módban és a reziduális entalpia nyomásfüggésében (ez utóbbi megfelelő szimbólumai egyúttal azt is mutatják, hogy hány izoentalpiás vonal mentén folytak az NpH-DoS MC szimulációink). A szimulációkkal a nagyon pontos technikai állapotegyenletből [Span2003, Lemmon2006] kapott – lényegében kísérleti – görbeszakaszt kielégítően jól sikerült reprodukálni. Kísérleti eredmények erre az anyagra csak 760 K hőmérsékletig voltak elérhetőek, részben azért, mivel ennél nagyobb hőmérsékleten már megkezdődik az anyag bomlása. Tekintve az effektív párpotenciál addig a pontig meglehetősen jó reprodukálóképességét, a többi szimulációs eredmény az anyag bomlásmentes viselkedésére vonatkozó, kísérleteket helyettesítő predikciónak tekinthető. A saját fejlesztésű effektív párpotenciál mellett teszteltük egy újabb irodalmi effektív párpotenciál

[Nath2003] teljesítőképességét is. A kísérleti  $T$  vs.  $p$  és az itt nem bemutatott  $\rho$  vs.  $p$  görbeszakaszok reprodukálásában ez is sikeres volt, azonban a reziduális entalpia nyomásfüggését már nem tudta pontosan visszaadni.



2.19. ábra. Joule-Thomson-féle inverziós görbe kén-hidrogénre. A folytonos vonal a kísérletinek tekinthető görbe [Lemmon2006], a pontvonal és a szaggatott vonal NVE-DoS MC szimulációs eredmények, rendre a saját [Kristóf1997] és az irodalmi [Nath2003] effektív párpotenciállal.

### 3. Molekuláris szimulációk geometriai kényszerek mellett: adszorpció és stacionárius anyagtranszport tanulmányozása nanopórusos rendszerekben

#### 3.1. Irodalmi áttekintés

Molekulák pórusos anyagokban való megkötődésének atomi szintű szimulációs vizsgálata segít a természetes és mesterséges adszorbensek szelektív anyagmegkötése vagy a membránok transzportszelektivitása molekuláris okainak megértésében, továbbá a számítások manapság már kísérleteket helyettesítő predikciókat is tudnak nyújtani az anyagmegkötődés mértékére vagy a szelektivitásra vonatkozóan. Az irodalom bőséggel tartalmaz ilyen munkákat (ld. összefoglalásként [Frenkel2002, Catlow2004, Quirke2006]). A bennünket érdeklő nanopórusos rendszerek – pórusméretük miatt – inkább a kisebb méretű molekulák felvételére vagy átengedésére alkalmasak.

Az adszorpciós egyensúly speciális fázisegyensúly, amelyben az adszorbens nem lépi át a fázishatárt, így itt a termodinamikai egyensúly – a hőmérsékletek egyenlősége mellett – kizárólag a megkötődő fluidumkomponens adszorpciós fázisbeli és gáz- vagy folyadékfázisbeli kémiai potenciáljának egyenlőségével teljesül. A fázisegyensúly számításának további sajátossága, hogy a nyomások egyenlőségére vonatkozó fázisegyensúlyi kritériumtól az adszorbens gyakran merev vázú modellje miatt eltekinthetünk. Ez utóbbi folytán bevett gyakorlattá vált az egyetlen szimulációs cellával működő nagykanonikus ( $\mu VT$ ) szimulációk alkalmazása az adszorpciós egyensúlyok meghatározására [Puibasset2005, Fan2012]. Természetesen erre a célra megfelelnek a „drágább”, két szimulációs dobozt használó GEMC szimulációk is [Panagiotopoulos1987b], amelyek elsősorban flexibilis adszorbensmodellek esetén használatosak. A nagykanonikus szimulációban a fluidumfázis tulajdonságai csak implicit módon, a fázis hőmérsékletének és az összetevő komponensek kémiai potenciáljainak értékein keresztül jelennek meg. Így szilárd adszorbensen bekövetkező gáz-adszorpció esetén a gázfázis nyomása tipikusan nem bemenő szimulációs adat, hanem az a gázfázisban a kémiai potenciálból állapotegyenlettel számítható ki (híg gázfázis esetén az input kémiai potenciált a nyomás és hőmérséklet ismeretében az ideális gáztörvény alapján is viszonylag pontosan meg lehet adni). E szimulációk típusának a pontos jelölése persze  $\mu_{\text{adszorbátum}} N_{\text{adszorbens}} VT$  kellene, hogy legyen, de a továbbiakban csak  $\mu VT$  szimulációkként utalok rájuk.

A membrántranszport szimulációinak tárgyalása kissé hosszabb bevezetőt igényel, részben összetettsége miatt, részben pedig azért, mert ezen a területen több módszerfejlesztési próbálkozásunk is volt. Membrántranszport során a transzport irányában nem, vagy csak kompromisszumokkal lehet periodikus határfeltételt alkalmazni, és a mikroszkopikus szimulációs cella illetve a modellezett makroszkopikus rendszer méretei közötti szakadékot ilyen módon áthidalni (a gyakorlatban általánosan használt membránok vastagsága  $\mu\text{m}$ -es mérettartományban kezdődik, bár már léteznek egy nagyságrenddel kisebb vastagságú stabil membránok is).

Az irodalomban több szimulációs módszer létezik a membrántranszport atomi szintű modellezésére. A Maginn és munkatársai által kidolgozott gradiens-relaxációs MD módszer [Maginn1993] és ennek Salih [Salih2010] által továbbfejlesztett változata nemegyensúlyi rendszer egyensúlyba hozatalát követi nyomon, és – a rendszer alapvetően lineáris válaszát feltételezve – az időfüggő folyamatot használja fel a diffúziós állandó számításához (az eredményeket diffúziós egyenlethez kell illeszteni). Hasonlóan tranziens jellegű az ún. önbeállító lapok eljárás [Huang2006]. A módszer szerint a membrán két oldalán dugattyúterként kezelt tartományok vannak, és a megcélzott hajtóerő elérésére ezek (egyúttal a szimulációs cella) külső falai mozognak. Többkomponensű rendszer molekuláinak a szelektív membránon való áthaladása ilyen esetben a betáplálási oldalon állandóan változó összetételt, ezáltal változó hajtóerőt eredményez, továbbá utánpótlás nélkül a betáplálási oldalról előbb-utóbb elfogynak a részecskék. A hajtóerő fenntartását más MD alapú szimulációkban a részecskékre ható külső erőter és a transzportirányú periodikus határfeltétel együttes alkalmazásával biztosítják (hagyományos nemegyensúlyi MD, NEMD) [Evans1984, Ravi1992]. A periodikus határfeltétel transzportirányú működtetése két, összetételében és nyomásában különböző tartomány érintkeztetését jelenti, a maga megoldandó további problémáival. A külső térrel ugyanakkor munkát végzünk a rendszeren, és ez aláhúzza a termosztálás MD szimulációkban amúgy sem egyszerű kérdését [Yong2013]. A külső erőt (vagy a gyakorlatban sokszor a részecskékhöz mesterségesen hozzárendelt többletsebesség-komponenst) a szimulációs cella teljes hosszában használva, a túlzottan közvetlen lokális hatás eltérítheti a tényleges dinamikát. Emiatt kidolgoztak olyan módszereket, amelyek a külső erőt a szimulációs cella csak egy-egy tartományában alkalmazzák [Zhu2002, Frentrup2012, Ozcan2017]. Stacionárius membrántranszport

szimulációjára nagyon népszerűek az ún. DCV („dual control volume”) alapú módszerek [Heffelfinger1994, Furukawa1996]. Ezekben a transzporttartomány két oldalán (általában a szimulációs cella szélein) egy-egy anyagtartályt tartanak fenn, tipikusan nagykanonikus MC elven (előre beállított kémiai potenciálokkal), és így részecskebehelyezéssel pótolják a transzport fenntartásához hiányzó részecskéket, vagy részecske kivétellel csökkentik a többletet. Az ilyen típusú eljárásoknál nehézséget jelent a sztochasztikus és determinisztikus lépések csatolása, mivel egy részecske megjelenése vagy eltűnése az adott helyen kétségtelenül befolyásolja a környező részecskék mozgását (a membrán közelében pl. ez megzavarja a molekuláknak a membrán külső felületéhez való hozzáférését). A felmerülő kérdések közül elegendő csak a behelyezett részecske generálандó kezdősebességének, annak esetleges transzportirányú többlet-komponensének megválasztását, vagy az MC és MD lépések arányának megfelelő beállítását említeni. Emiatt, és sűrű rendszerekben az új részecske véletlenszerű behelyezésének nehézségei miatt próbálkoznak egyéb részecskepótlási eljárásokkal kombinált módszerekkel is [Delgado2003]. A Boda és Gillespie által kifejlesztett NP+LEMC módszer [Boda2012] a stacionárius transzport DCV alapú molekuláris szimulációinak egy speciális, transzportelmélettel kombinált változatát képviseli. Az eljárásban a szimulációs cellát kis térfogatelemekre osztják fel, és ezekben lokális egyensúlyt (LE: „local equilibrium”) feltételezve [Prigogine1961, deGroot1984, Evans1990, Tschoegl2000], egyedileg beállított kémiai potenciálokkal végeznek nagykanonikus szimulációkat. Az egyes iterációs lépésekben a térfogatelemekben alkalmazott kémiai potenciálok és a számolt átlagos koncentrációk a Nernst-Planck-egyenlet bemenő adatai lesznek, és így kiszámolható egy  $\alpha$  komponensre érvényes aktuális áramsűrűség-profil:

$$\mathbf{j}^{\alpha}(\mathbf{r}) = -D^{\alpha}(\mathbf{r})c^{\alpha}(\mathbf{r})\nabla\tilde{\mu}^{\alpha}(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

ahol  $D^{\alpha}(\mathbf{r})$  a diffúziós együttható,  $c^{\alpha}(\mathbf{r})$  a koncentráció és  $\tilde{\mu}^{\alpha}(\mathbf{r})$  a Boltzmann-állandóval és a hőmérséklettel osztott kémiai potenciál profilja (az  $\mathbf{r}$  helyvektor). Az egyenlet a stacionárius diffúzió Fick-törvényének kiterjesztett változata. A módszer illesztendő paraméterei a diffúziós együtthatók, amelyek mérési vagy MD szimulációs eredményekből származhatnak. A stacionárius áramsűrűség-profilra a kontinuitási egyenlet ad további megkötést:

$$\nabla \cdot \mathbf{j}^{\alpha}(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.2)$$

amelynek teljesüléséhez a módszerben a kémiai potenciál profiljának iteratív változtatása szükséges.

A transzportszimulációs módszerek mindegyikének vannak tehát gyenge pontjai, és emiatt a kutatók sokszor közvetett megoldást választanak a számításra: a pórusos membránokban  $\mu$ VT MC szimulációkkal egyensúlyi adszorpciós adatokat, MD szimulációkkal pedig diffúziós állandókat határoznak meg a különböző transzportálandó komponensekre, majd ezeket kombinálva állapítják meg az ún. permeációs szelektivitást (ld. pl. [Krishna2010]). A közelítés jogos, mivel nagyrészt ezen tényezők együttes hatása szabja meg a membrán elválasztási képességét, azonban az is köztudott, hogy a membrántranszport során bekövetkező adszorpció mértéke és térbeli eloszlása erősen torzult is lehet az egyensúlyi adszorpcióhoz képest.

Az anyagi rendszerek atomi szintű dinamikai szimulációjára természetes módon képes MD módszereknek a stacionárius membrántranszport molekuláris modellezésére való alkalmazása során felmerülő nehézségek eredendően persze a korlátozott számítási kapacitásokból adódnak. Mivel a rendszer virtuális megnövelése a standard periodikus határfeltétel alkalmazásával transzportirányban nem triviális, a feladatra az MD eljárásokat csak az említett, a determinisztikus elveket bizonyos mértékig csorbító (sztochasztikus elemeket tartalmazó) megoldások igénybevételével tudják felhasználni. Megfontolást érdemlő kérdés az állandó hőmérsékletű stacionárius transzport fenntartása is, mivel a tapasztalatok szerint a determinisztikus MD-termosztátok is helyenként eltérítik a tényleges transzportdinamikát (a sztochasztikus MD-termosztátok ezt nyilvánvalóan megteszik).

A fentiek miatt nem véletlen, hogy felmerült a megvalósításában egyszerűbb, MC eljárások dinamikai számításokra való alkalmazásának lehetősége [Binder1986, Levi1997, Huitema1999]. Amikor a stochasztikus alapelveket nemegyensúlyi folyamatok szimulációjára alkalmazzák, feltételezik, hogy az egymás után generált állapotok a rendszer dinamikai fejlődését is nyomon követik. Ezt ergodikus rendszerekben (ld. jól „bejárható” mikroállapotok) a tapasztalatok alátámasztják, azzal a kitételrel, hogy az MC lépések nem az MD lépések atomi felbontásában, hanem nagyobb léptékben, átlagosan reprodukálják a jellemző dinamikai tulajdonságokat. Az eredetileg részecske-transzlációs (esetleg -rotációs) lépésekre alapozott dinamikus MC (DMC) módszerek alkalmazásakor szóba jöhet speciális MC lépések felhasználása is (részecskebeillesztés és -kivétel, identitáscsere, stb.), azonban a különböző technikák szimulációs lépéseinek más-más az „időmegfeleltetése”, és a helyes

időszükségletek megtalálása összetett feladat (mindazonáltal az irodalomban léteznek a DMC számítások teljesítményének növelésére sikeresen alkalmazott módszerek [Watanabe2006, Guerra2009]). A fejlesztéseknek értelemszerűen abban az irányban kell folyniuk, hogy az MD és DMC eljárások lépéssorozatai minél rövidebb időtávon összehasonlíthatóak legyenek, pl. a DMC módszerben a tömegfüggés jobb figyelembevételével, vagy a részecskékre ható aktuális erőnek a számításba bevonásával [Bal2014]. Természetesen fontos korlát marad az MD alapeljárás elvben végtelen memóriája és a DMC alapeljárás Markov-láncszerű sajátsága között fennálló összeférhetetlenség, de ennek részleges feloldására folynak kutatások, amelyek az MC módszertan flexibilitását aknáznák ki. Ígéretes e tekintetben a DMC alapeljárás Brown-dinamikai szimulációval való összevetése [Cuetos2015].

### *3.1.1. Nanopórusos zeolitok*

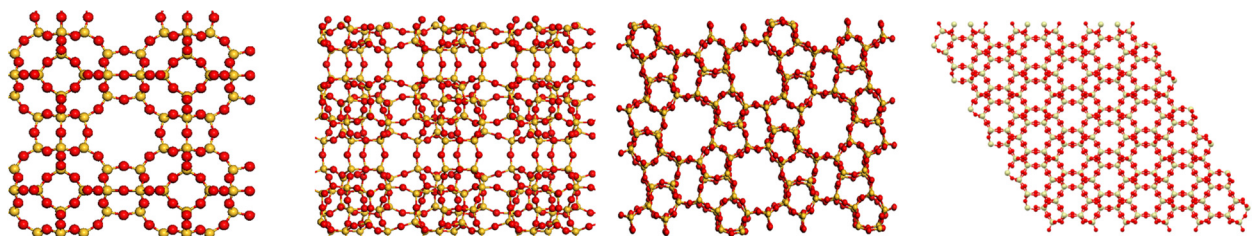
A zeolitok  $TO_4$  tetraédes alapegységekből álló tektoszilikátok, ahol a T középpontot szilíciumatom alkotja, de ezt gyakran alumíniumatom is helyettesítheti [Auerbach2003]. Ez utóbbi esetben a vázba az alumíniumatomok arányának megfelelő mértékben mozgékony töltés kiegyenlítő kationok épülnek be. A tetraéderek egymáshoz csatlakozása atomi léptékben először gyűrűket eredményez, amelyek az oxigénatomokon keresztül összekapcsolódva kalitkákat alkotnak. Ezeknek a kalitkáknak a kémiai kapcsolódása már nagyobb léptékű szerkezeteket, általában nagyon szabályos pórusrendszereket hoz létre. A zeolitok nagy többségükben nanopórusosak. Jó anyagmegkötő sajátságaik miatt a kristályos zeolitokat a gyakorlatban adszorbensként vagy elegykomponensek elválasztására szolgáló szelektív membránként használják, de katalizátornak vagy katalizátorhordozónak, esetenként ioncserélőnek is alkalmasak. Komoly előnyük, hogy nagyobb nyomáson és hőmérsékleten is működőképesek, több típusukat pedig kémiailag agresszív környezetben is alkalmazhatják.

Vizsgálataink fontos jelöltjei voltak az LTA vagy A típusú zeolitok (3.1. ábra, bal oldali ábrarészlet), amelyek alumíniumhelyettesítéses változatai szerves oldatokból történő vízelvonásra használhatók. Köbös rácsszerkezetük négy és hat T atomot tartalmazó gyűrűkből (4T, 6T) összetevődő, gömbszerű szodalitkalitkákból áll. Ezek közé a zeolitok közé tartozik a szintetikus NaA zeolit, amelyben az alumíniumhelyettesítés aránya a maximális 50%, ami egyúttal a lehetséges legnagyobb mobilis kationtartalmat jelenti (az 50%-os maximum a



Löwenstein-szabályból [Löwenstein1954] adódik, amely szerint ezekben a szerkezetekben oxigénatom nem köthet össze két alumíniumatomot). Az NaA zeolitban hat szomszédos szodalitkalkitka gömbszerű szuperkalitkát formál, kb. 1,2 nm átmérővel. A szuperkalitkák 8T típusú, kb. 0,5 nm átmérőjű ablakai egymáshoz csatlakozva a felület felé nyitott, egymásra merőleges, lineáris csatornákból álló pórusrendszert alakítanak ki. Az NaA zeolit vízre nézve rendkívül jó szelektivitást mutat, ám ennek részletes okaira vonatkozóan sok nyitott kérdés volt. Adszorpciós folyamatainak felderítését az egyensúlyi adszorpciós, különösen az elegyadszorpciós adatok korlátozott elérhetősége akadályozta, amely részben kísérleti nehézségekből adódott (pl. a teljesen vízmentes állapot vagy a tényleges adszorpciós egyensúly feltérképezésének problémái széles hőmérséklet- és nyomástartományban). Az NaA zeolitot szűk csatornái kismolekulás technológiai gázelegyek elválasztására is alkalmassá teszik [Aoki2000, Xu2000]. Segítségével apoláros gázkomponensek tömbfázisából a vízszennyezés kivonása hatékonyan működhet, de pl. eredményesen lehet vele kén-hidrogén-szennyezést is eltávolítani [Cruz2005].

A tisztán SiO<sub>2</sub> összetételű (szilícium-dioxidos) nanopórusos zeolitokat fokozottabb mértékben használják apoláros gázok elegyeinek elválasztására. Rácsaik kevésbé hidrophil jellegűek, de sokszor stabilabbak, mint az alumínium-helyettesítéses társaiké. A tisztán szilícium-dioxidos MFI és CHA (3.1. ábra, középső és jobb oldali ábrarészletek), vagy az utóbbihoz hasonló szerkezetű DDR típusú zeolitok például már vagy használatban vannak ipari gáztisztítási eljárásokban, vagy fontos jelöltek [Caro2000]. Az utóbbi időben egyre komolyabban említik a tisztán szilícium-dioxidos zeolitok alkalmazásának előnyeit poláros komponensek apoláros gázelegyekből való kinyerésében is [Caro2008, Maghsoudi2013].



3.1. ábra. A tisztán szilícium-dioxidos LTA (bal oldali ábrarészlet), MFI (középső dupla ábrarészlet) és CHA (jobb oldali ábrarészlet) zeolit felépítése (az O atomok pirossal, az Si atomok sárgával színezettek; az ábrázolt rácsrészletek nagysága a szerkezetek jobb szemléltetése miatt eltérő). Az MFI zeolit képei szemből a rács egyenes és cikk-cakk csatornarendszerét is mutatják.

### *3.1.2. Biológiai ioncsatornák szelektivitása*

Az élő szervezetekben a sejtmembránon keresztül megvalósuló aktív vagy passzív anyagtranszport a sejtmembránba (lipid kettősréteg) ágyazott csatornákon át történik. A sejtmembrán tömegének közel felét membránfehérjék teszik ki. Sok gyógyszer is az ioncsatornákra hatva fejt ki hatását. A biológiai ioncsatornákat egymáshoz peptidkötéssel kapcsolódó aminosavak építik fel, sorrendjük az ún. elsődleges szerkezet, és a polipeptid láncok rendeződése adja a másodlagos szerkezetet. A legtöbbször hidrogénhid-kötésekkel stabilizált rendszerben a másodlagos szerkezeti elemek kapcsolódásával jön létre a harmadlagos szerkezet, a csatornafehérje teljes térbeli szerkezete. A biológiai ioncsatornák különböző ionokhoz való affinitását meghatározó szelektív szűrőjének átmérője és hossza is a nm-es mérettartományba esik. Ezek a csatornák egyes molekulákat és ionokat szelektív módon engednek át, ami természetesen egy valószínűségi kijelentés (a csatorna azt a részecskét, amelyre szelektív, a többinél nagyobb valószínűséggel engedi át). Sokuk ún. feszültségvezérelt ioncsatorna (pl. a kalcium- és a nátriumcsatorna), ami azt jelenti, hogy nyugalmi állapotukban zártak, és csak az ún. akciós potenciál hatására nyitnak ki. Szelektivitásuk mellett fontos jellemzőjük lehet egyenirányító sajátosságuk is [Alberts2002].

## **3.2. Adszorpció és stacionárius anyagtranszport nanopórusos rendszerekben: eredmények**

### *3.2.1. Elegyadszorpciós egyensúlyok NaA zeoliton*

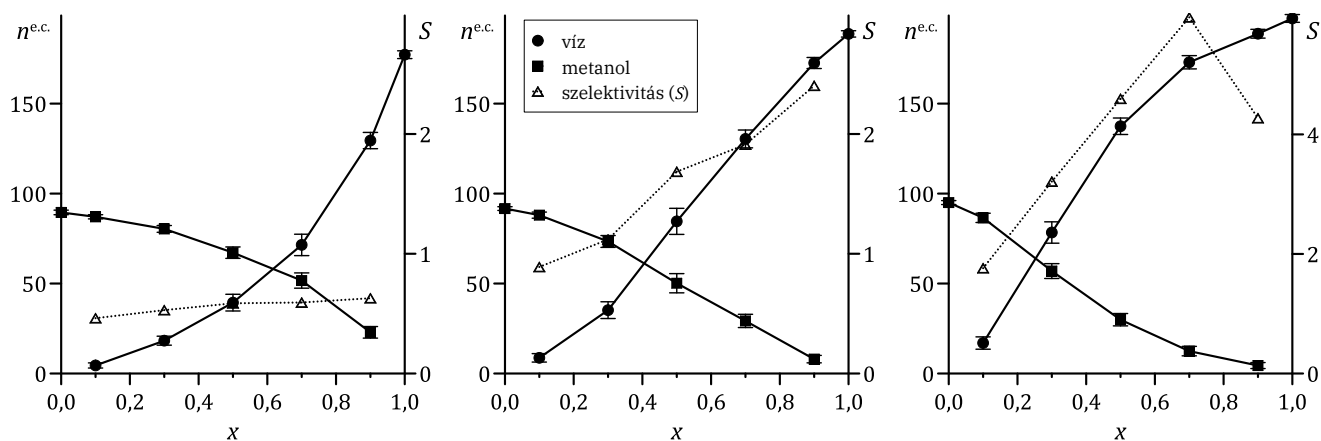
Az NaA zeolit rácsának viselkedését, és benne a nátrium-ionok vagy a vízmolekulák lehetséges elhelyezkedését klasszikus MD szimulációkkal elsőként Lee és munkatársai [Lee1994] illetve Faux és munkatársai [Faux1997] tanulmányozták. A zeolit vízmegkötő képességére vonatkozó első adszorpciós szimulációs vizsgálatban Furukawa és munkatársai detektálták a víz etanoltartalmú gázfázisból történő rendkívül szelektív adszorpcióját [Furukawa2004]. Erre a rendszerre ekkor még egyensúlyi elegyadszorpciós kísérleti adatok hiányoztak (azóta, bár korlátozott mennyiségű adattal, de születtek friss mérési eredmények [Yamamoto2012]). Okamoto és munkatársai

[Okamoto2001] NaA zeolitból készült membrán permeációs tulajdonságait mérték különböző víz-alkohol elegyekkel, megállapítva az elválasztási tényező növekedését a metanol < etanol < n-propanol sorrendben. Az elválasztás hatásfoka nagymértékben függött a pórusok és az adszorbeálódó molekulák méretének viszonyától, de az egyes molekulák zeolitban érvényes diffúziós sebességétől is. A szerves oldatok víztelenítésére irányuló viszonylag kevés molekuláris szimulációs vizsgálat oka részben az erre alkalmas nanopórusos zeolitok kis csatornaméreteiből adódó szimulációs mintavételezési probléma volt. Egy másik nehézség volt – és némileg maradt is – a zeolitok kölcsönhatási modelljeinek limitált alkalmazhatósága vagy transzferálhatósága (egy adott modell leginkább csak arra a zeolit-adszorbátum rendszerre alkalmazható, amelyre kidolgozták). Adszorpciós szimulációinkkal először mi is a fenti munkákhoz kapcsolódtunk. Úgy találtuk, hogy az NaA zeolitra használt atomi felbontású modellek további finomításra szorulnak, és ezzel több lépcsőben is foglalkoztunk, áttérve közben ipari, részben apoláros kismolekulákból álló gázelegyek tisztítási kérdéseire is.

Kiindulásként adszorpciós vizsgálatssorozatokot hajtottunk végre 50%-ban alumíniumhelyettesítéses NaA zeoliton [S2006]. A zeolit kristályrácsára (a vázatomok pozícióit röntgendiffrakciós kísérletekből véve [Pluth1980]) minden térirányban periodikus határfeltételeket szabtuk meg, így a szokásos gyakorlatnak megfelelően nem vettük figyelembe a kristályszemcsék felületén bekövetkező megkötődés hozzájárulását a teljes adszorpcióhoz. Először víz-metanol elegy esetén elemeztük az elegyadszorpció összetétel- és nyomásfüggését. A zeolitra kiindulásul Lee és munkatársainak [Lee1994] LJ+Coulomb típusú párpotenciálját választottuk, amely merev vázat és benne szabadon mozgó Na<sup>+</sup>-ionokat feltételez. A vízre az SPC/E potenciálmodellt [Berendsen1987], a metanolra pedig van Leeuwen és Smit [vanLeeuwen1995] OPLS típusú [Jorgensen1986] párpotenciálját használtuk (mindegyik LJ+Coulomb típusú). Ezekkel végezve  $\mu$ VT szimulációkat a tiszta anyagok adszorpciójára (ahol a szimulációs részecskebehelyezés hatékonyságát az orientációs irányításos módszerrel javítottuk, ld. Függelék), megállapítottuk, hogy 298 K hőmérsékleten a vízre kisebb, a metanolra nagyobb felülbecsléssel lehetett visszkapni az elérhető kísérleti adszorpciós izotermákat [Okamoto2001].

Az elegyadszorpciós szimulációink a különböző összetételű és nyomású elegyek lehetséges forráspontjainál nagyobb hőmérsékleten folytak (378 K). A

3.2. ábra azt mutatja, hogy – a vártnak megfelelően – légköri nyomáson és annak nagyjából a harmadánál a gázfázis összetételének széles tartományában a víz adszorpciója a kedvezményezett. 10 kPa nyomáson azonban a szelektivitás ( $S$ ) 1 alá esik, amely a metanol preferált megkötődését jelenti.



3.2. ábra. Egyensúlyi elegyadszorpciós  $\mu$ VT szimulációk eredményei 378 K hőmérsékleten és 10 kPa (bal oldali ábrarészlet), 31,62 kPa (középső ábrarészlet), illetve 100 kPa (jobb oldali ábrarészlet) nyomású víz-metanol gázelegyre NaA zeoliton (a zeolitra a Lee-féle potenciálmodellel [Lee1994]).

$n^{e.c.}$ : az adszorbeált molekulák száma a zeolit elemi cellájára vonatkoztatva;  $x$ : a víz móltörtje a tömbfázisban;  $S = (n_{\text{H}_2\text{O}}^{e.c.}/n_{\text{H}_2\text{O}}^b) / (n_{\text{CH}_3\text{OH}}^b/n_{\text{CH}_3\text{OH}}^{e.c.})$ , ahol  $b$  a tömbfázis jele.

Bár az eredmények nem feltétlenül tükrözik kvantitatív módon a valóságos viszonyokat, maga a jelenség érdekes, és az alkalmazott modellrendszer keretein belül jól értelmezhető. Eszerint ebben a modellrendszerben, kisebb nyomásokon, ahol a molekulák helyigénye már nem okoz egymás közötti versengést, a metanolnak a zeolitvázalattal erősebb kölcsönhatása kell, hogy legyen, mint a víznek. Ez láthatóvá is vált, amikor a komponensekre vonatkozó izosztér adszorpciós hő értékeit az adszorpciós fázis potenciális energiájának részecskeszám szerinti deriváltjaiból kiszámítottuk, és a metanolra kaptunk nagyobb értékeket. Szerkezeti elemzéseink azt is megerősítették, hogy az adszorbens nagyobb betöltöttségénél az NaA zeolit superkalitkáinak rácspontoktól távolabbi része („közepe”) is feltöltődik, és benne már folyadéksűrűséghez hasonló sűrűségek alakulnak ki; ez pedig a kisebb méretű és erősebb hidrogénkötések kialakítására képes vízmolekulák megkötődését segíti. A modellrendszerben tapasztalt szelektivitásinverzió oka tehát vázlatosan az adszorbens-adszorbátum, illetve az adszorbátum-adszorbátum kölcsönhatások erejének eltérése a két komponens esetén, és e kölcsönhatástípusok részarányának az összetétellel való változása.

Érdekességként, és a kérdés összetett voltának érzékeltetésére megemlítendő, hogy amikor a zeolit mozgékony töltéskiegyenlítő ionjaként a  $\text{Na}^+$ -ion helyett a kisebb méretű és nagyobb hidratációs képességű  $\text{Li}^+$ -iont használtuk [Kaviczki2011], akkor a víz adszorpciós preferenciája a kisebb nyomások felé tartva tovább érvényesült. Vizsgálódásaink azonban azt is kimutatták, hogy a jelenségnek az alkalmazott potenciálmodellek részleteire való érzékenysége szembeszökő: az inverzió kis paraméterváltoztatások hatására is már jelentősen eltérő nyomásnál és összetételnél jelent meg. A valós anyagi rendszerben végzett membránpermeációs kísérletek emellett kiemelkedően nagy szelektivitásokat jósoltak a vízre (bár ezek nem egyensúlyi adszorpcióra vonatkoznak), ezért a valóságot jobban megközelítő predikció érdekében a továbbiakban helye volt a modellfejlesztésnek.

Az NaA zeolit potenciálmodelljének fejlesztésekor megtartottuk a merev váz feltételezését, és azzal a feltevessel, hogy a töltéskiegyenlítő kationok a rácsban teljesen szabadon mozgó ionok, első közelítésben ezek töltését  $+1|e|$  értéken rögzítettük [S2008a]. A tesztelések során párhuzamosan próbáltuk reprodukálni tiszta víz, metanol és etanol kísérleti adszorpciós adatait, és hamar beláttuk, hogy a reprodukálás pontossága tekintetében Lee és munkatársainak zeolitmodelljét [Lee1994] már nem tudjuk tovább javítani. Ezért a továbbiakban Faux és munkatársainak [Faux1997] zeolitmodelljét vettük alapul, különös tekintettel a rácsatomok töltéssparamétereire. Az oxigénatomok, rácspozíciótól függetlenül, mind ugyanazt a  $-1,85|e|$  töltéssparamétert kapták, és az alumíniumatomok töltéssparamétere a  $\text{Na}^+$ -ionok töltéssparaméterének értékével lett kisebb a szilíciumatomokénál ( $3,70|e|$ ). Az LJ potenciálparamétereket az adott tiszta fluidumok kísérleti adszorpciós adataival tovább optimáltuk. A modellfejlesztés első szakaszában elfogadott új potenciálmodellnek (B modell) a tiszta anyagok adszorpcióját reprodukáló képessége a 3.1. táblázat adataiból látható (az etanolra az anyag standard OPLS potenciálmodelljét [Jorgensen1986] használtuk).

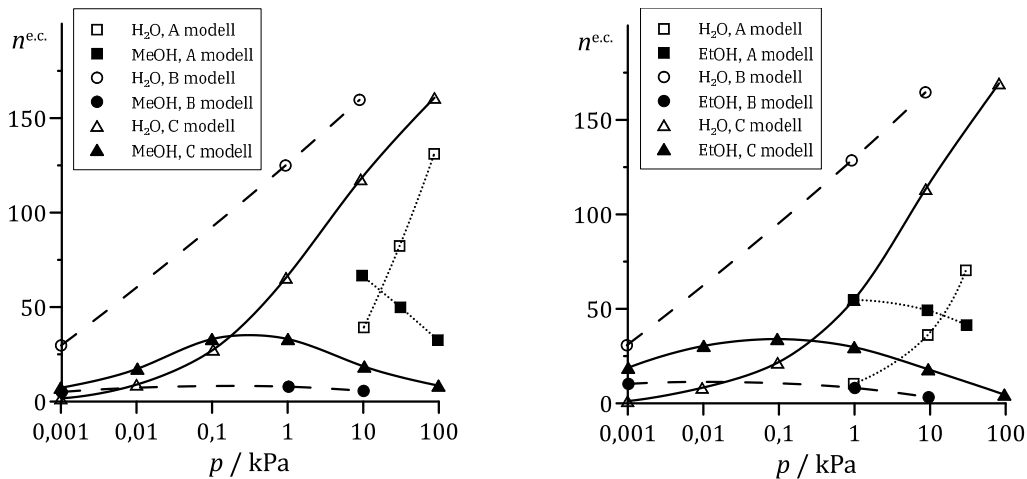
3.1. táblázat. Az NaA zeolit elemi cellájára vonatkoztatott adszorbeált molekulák száma 298 K hőmérsékleten Lee és munkatársai zeolitmodelljével [Lee1994] (A), illetve a modellfejlesztés első (B) és második (C) szakaszában kapott potenciálmodellel.

$\rho^*$	víz		metanol		etanol	
	0,1 kPa	1 kPa	0,1 kPa	1 kPa	0,1 kPa	1 kPa
kísérleti	184	195	70	76	44	46
A	182±2	203±2	93±1	95±1	60±1	63±1
B	185±2	197±2	73±1	77±1	48±1	49±1
C	173±2	187±2	73±1	77±1	47±1	48±1

A korábban alkalmazott (A modell) és az új zeolitmodellel 378 K hőmérsékleten a nyomás és az összetétel függvényében határoztuk meg víz-metanol és víz-etanol elegyek egyensúlyi adszorpciós adatait. Megállapítottuk, hogy a szelektivitásinverzió pontja egészen kis nyomások és nagyobb metanol-vagy etanoltartalmak felé tolódott el. Habár direkt összehasonlítás kísérletekkel nem volt lehetséges (nem találtunk egyensúlyi adszorpciós eredményeket ezekre az elegyekre), az új modell viselkedése jobban megfelelt a permeációs kísérletekben mérhető nagy szelektivitásértékeknek [Okamoto2001]. Ugyancsak közelebb álltak a várakozásokhoz az izosztér adszorpciós hőnek az új zeolitmodellel számított (egyébként nyomás- és összetételtől való függést mutató) értékei: ezek a korábbiakkal szemben már nem voltak szignifikánsan kisebbek a vízre, mint a metanolra, és egészen kicsi nyomásokon – az intuíciónknak jobban megfelelő módon – egyértelműen meghaladták a metanol adatait. Az új zeolitmodell 378 K hőmérsékleten csaknem a teljes vizsgált nyomás- és összetétel tartományban az alkoholokénál nagyobb relatív vízadszorpciót jósolt ( $S > 1$ ). A szimulációkból számított atomi párenergiák eloszlása és a párkorrelációs függvények alakja alapján általánosságban megállapítható volt, hogy az új modellben az adszorbens-adszorbátum kölcsönhatások némi erősödése következett be. A számított párkorrelációs függvények (bemutatásukat itt terjedelmi korlátok miatt mellőzöm) az új potenciálmodell realitását azzal is alátámasztották, hogy különbséget mutattak az eltérő rácspozíciókban levő oxigénatomok viselkedése között (tehát a hozzájuk rendelt azonos potenciálparaméterektől függetlenül, a rácsgéometriai környezet erősen befolyásolta a tulajdonságaikat).

A modellfejlesztés bármennyire is támaszkodott korábbi irodalmi előzményekre (a rácsatomok kísérleti pozíciói, vagy korábbi potenciálmodellek atomi töltéseloszlása), alapvetően „próba-szerencse” jellegű volt, ráadásul az adszorbátumok potenciálmodelljeit eleve adottnak (nem optimálандónak) tekintettük. Az új potenciálmodell mégis két szempontból működőképesnek látszott: NaA zeolitra más alumíniumhelyettesítési aránynál is automatikusan alkalmas, illetve többféle polárossággal rendelkező adszorptívummal is (ld. víz, illetve az alkoholok) realisabb egyensúlyi adszorpciós eredményeket szolgáltatott. Hamar felismertük azonban, hogy a transzferabilitás korlátozott: az apoláros szén-dioxiddal pl. a kísérleti adszorpciós eredményeket már nem tudtuk kielégítő mértékben reprodukálni, mivel az új zeolitmodell összességében

túlzottan polárosnak bizonyult. Emiatt a modellfejlesztés második szakaszában [S2009a] munkatársaim kvantumkémiai számításokat is segítségül hívtak. Ehhez vettük az NaA zeolit szuperkalitkájának a 8T, 6T és két 4T gyűrűből álló sarkát, benne az elemarányoknak megfelelő két Na<sup>+</sup>-ionnal, és optimáltuk az ionok pozícióit a zeolitfragmensben. Az energiainimalizálás a kvantumkémiai számításokban sűrűségfukcionál-elmélet [Veszprémi2002] alapján, B3-LYP funkcionállal [Lee1988] és SPV [Schäfer1992] bázissal, a különböző tesztelt klasszikus, merev kémiai kötéses modellekre pedig MC módszerrel folyt. A kétféle számítás eredményeinek összehasonlításából származó alapvető megállapítás a rácsban szabadon mozgó Na<sup>+</sup>-ionok töltésére vonatkozott: a +1|e| értékhez képest ennek csökkentése volt szükséges. Ez természetesen maga után vonta a rácsatomok potenciálparamétereinek a változtatását is. A lehetséges paraméterkombinációkkal víz, metanol és etanol adszorpcióját  $\mu$ VT szimulációkkal újra és újra kiszámítottuk. Egy további ellenőrzéssel ezen adszorbátumok klasszikus MC számítással kapható optimális fragmensbeli pozícióit is mindig összevetettük a kvantumkémiai eredménnyel. A legjobbnak tekintett potenciálmodellben végül voltaképpen a Maurin és munkatársai által [Maurin2005] időközben javasolt töltésparaméterekkel azonos értékeket fogadtunk el az alumíniumatomra és a Na<sup>+</sup>-ionra (Na: 0,70|e|; Al: 1,70|e|; Si: 2,4|e|; O: -1,2|e|). A fenti 3.1. táblázat adatai azt mutatják, hogy az újabb potenciálmodell (C modell) a tiszta anyagok egyensúlyi adszorpciós adatainak reprodukálásában az előző fejlesztéshez képest (B modell) sok javulást nem hozott. Az újabb potenciálmodell inkább a váz polároosságának megcélzott csökkentésével közelített a realitás felé. A 3.3. ábra ezzel összefüggésben azt emeli ki, hogy az eredetileg használt potenciálmodell (A modell [Lee1994]) és a két új modellfejlesztés eredménye (B és C modell) jelentősen eltérő elegy-adszorpciós adatokat tudott szolgáltatni. A bemutatott adatsor ugyan csak ekvimoláris fluidumelegyekre vonatkozik, de a tendenciákból azért jól érzékelhető, hogy a kiindulási potenciálmodellhez képest a modellfejlesztések eredményei a valóságot jobban közelítő, vízre nézve számottevően megnövekedett egyensúlyi adszorpciós szelektivitásokat produkálnak.

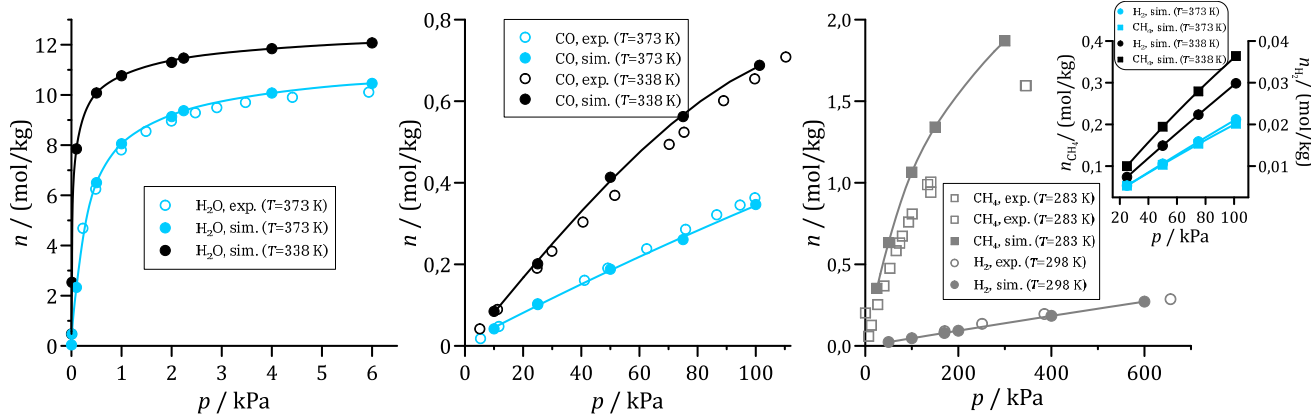


3.3. ábra. Egyensúlyi elegyadszorpciós  $\mu$ VT szimulációk eredményei 378 K hőmérsékleten, ekvimoláris víz-metanol (bal oldali ábrarészlet) és víz-etanol (jobb oldali ábrarészlet) elegyre NaA zeoliton.  $n^{e.c.}$ : az adszorbeált molekulák száma a zeolit elemi cellájára vonatkoztatva (az eredmények statisztikai bizonytalansága nem haladja meg a szimbólumok méretét).

A modell: Lee és munkatársai zeolitmodellje [Lee1994]; B modell: a modellfejlesztés első szakaszában kapott potenciálmodell; C modell: a modellfejlesztés második szakaszában kapott potenciálmodell.

Ipari gázelegyek (Fischer-Tropsch-féle szintézisgáz, biomassa eredetű gáz) víztelenítése („szárítása”) is megvalósítható NaA zeolittal [Aoki2000, Xu2000]. E rendszerek atomi szintű adszorpciós modellezése során általában kettőnél több apoláros vagy csak gyengén poláros komponensből álló gázelegyekkel kell dolgozni. Az általunk kifejlesztett zeolitmodell ilyen feladatokra való alkalmasságát tiszta szén-monoxid, hidrogén és metán kísérleti adszorpciós adataival teszteltük [S2012a] (a gázokra irodalmi potenciálmodelleket használtunk fel; CO: [Straub1991], H<sub>2</sub>: [Darkrim2000], CH<sub>4</sub>: [Kaminski1994]). Megállapítottuk, hogy a zeolitmodellt ezekre a rendszerekre – minimális mértékben – még tovább kell javítani. Az újabb paraméterfinomítás szimulációs tesztjeinek eredményeképpen végül  $0,1|e|$  értékkel csökkentettük a Na<sup>+</sup>-ion töltését, és ugyanennyivel növeltük az alumíniumatomét. Figyelembe véve, hogy a témában időközben folyamatosan megjelenő irodalmi eredmények [Vujić2016] is a transzferábilis zeolitmodell korlátozott megvalósíthatóságára utaltak, a tiszta gázok kísérleti eredményeivel a 3.4. ábrán látható egyezéseket kielégítőnek tekintettük. Az adszorpciós hő értékei szintén jól egyeztek az elérhető kísérleti adatokkal.





3.4. ábra.  $\mu$ VT szimulációk eredményei – balról jobbra, sorrendben – víz, szén-monoxid, metán és hidrogén adszorpciójára NaA zeoliton. A teli szimbólumok a szimulációs, az üres szimbólumok a kísérleti adszorbeált mennyiségek [Mohr1999, Akten2003, Zhu2005] (a számított adatok statisztikai bizonytalansága nem haladja meg a szimbólumok méretét).

Az atmoszférikus nyomású gázelegyekre vonatkozó eredményeinket a 3.2. táblázat összegzi. A vizsgált összetételek egyes esetekben ipari gázösszetételeket másolnak. A táblázat adataiból az látható, hogy az NaA zeoliton megkötött vízmennyiség mindig igen jelentős, és értékei a gázelegy egy-egy adott hőmérsékletén és víztartalmánál számottevően nem térnek el egymástól (a többi komponens minőségétől csaknem függetlenül). A kisebb hőmérsékleten és a gáz nagyobb víztartalma mellett ezek az értékek sokszor a tiszta víz adszorpciójának azonos nyomáson és hőmérsékleten kapott adataitól sem különböznek érdemben. Ahol a tiszta víz adszorpciójához képest 10-20%-nyi különbségek mutatkoznak, ott a meghatározó trendtől a többi komponensre vonatkozóan is logikusnak tűnő eltérések jelentkeznek: a meghatározó trend egyértelműen a többi komponens adszorpciójának 90-100%-os mértékű visszaszorulása (a 100% itt nyilván  $\sim 100\%$ -ot jelent). A víz adszorpciójára vonatkoztatott  $S$  szelektivitás ennek megfelelően legalább ezres, de gyakran milliós nagyságrendű, amely összhangban van azonos hőmérsékleteken meghatározott permeációs szelektivitási adatokkal [Nair2003, Zhu2005] (az egyensúlyi szelektivitást itt értelemszerűen a megkötött víz mólszámának a többi komponens összes mólszámára vonatkoztatott arányával definiáltuk, amelyet még normáltunk a gázfázis parciális nyomásainak hasonlóan képzett arányával). A gyengén poláros szén-monoxid nagyobb rácshoz való affinitása megjelenik az apoláros komponensekénél valamivel nagyobb megkötődési mértékekben, és a metán hidrogénhez képest nagyobb rácshoz való affinitása is hasonlóan megmutatkozik. A kisebb hőmérsékleten és a gáz nagyobb víztartalma mellett

azonban észrevehető egy fordulat: a metánmolekulák mennyisége az adszorpciós fázisban kevesebb lesz, mint a kisebb méretű hidrogénmolekuláké, ami nyilvánvalóan a vízzel jobban feltöltött adszorbensben jelenlevő nagyobb sztérikus gátlás következménye. Ennek az effektusnak a jelentősége azonban eltörpül a víz adszorpciós fázisbeli dominanciája mellett.

3.2. táblázat.  $\mu$ VT szimulációk eredményei különböző összetételű gázelegyek adszorpciójára NaA zeoliton. Minden gázelegy nyomása 101,3 kPa, és az összetételek a gázelegyek komponenseinek parciális nyomásaival vannak megadva.  $\Delta\% = 100 \cdot (1 - n_e/n)$ , ahol  $n_e$  az elegyből,  $n$  pedig a tiszta gázból azonos (parciális) nyomáson megkötött anyagmennyiség.

		1 kg adszorbensen megkötött anyagmennyiség (mmol) / $\Delta\%$				S/10 <sup>3</sup>
		H <sub>2</sub> O	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
$p_{H_2O} : p_{CO} = 0,10 : 101,2$	373 K	2065 / 11,3%	276 / 16,0%			7,56
	338 K	7730 / 1,5%	96 / 86,1%			81,7
$p_{H_2O} : p_{CO} = 2,24 : 99,06$	373 K	9323 / 0,5%	7,8 / 97,6%			52,6
	338 K	11365 / 0,9%	1,3 / 99,8%			379
$p_{H_2O} : p_{H_2} = 0,10 : 101,2$	373 K	2687 / -15,3%		15 / 27,9%		178
	338 K	7902 / -0,7%		5,0 / 83,2%		1593
$p_{H_2O} : p_{H_2} = 2,24 : 99,06$	373 K	9309 / 0,7%		1,2 / 94,1%		331
	338 K	11450 / 0,1%		0,27 / 99,1%		1900
$p_{H_2O} : p_{CH_4} = 0,10 : 101,2$	373 K	2892 / -24,1%			136 / 32,7%	21,6
	338 K	7977 / -1,6%			30 / 91,7%	267
$p_{H_2O} : p_{CH_4} = 2,24 : 99,06$	373 K	9267 / 1,1%			2,3 / 98,9%	178
	338 K	11398 / 0,6%			0,21 / 99,9%	2363
$p_{H_2O} : p_{CO} : p_{H_2} = 2,24 : 49,53 : 49,53$	373 K	9326 / 0,5%	3,6 / 9,1%	0,60 / 94,3%		97,8
	338 K	11390 / 0,7%	0,54 / 99,9%	0,13 / 99,1%		754
$p_{H_2O} : p_{CO} : p_{H_2} = 2,24 : 33,02 : 66,04$	373 K	9426 / -0,6%	2,4 / 99,0%	0,77 / 89,0%		133
	338 K	11448 / 0,1%	0,20 / ~100%	0,16 / 98,4%		1430
$p_{H_2O} : p_{CO} : p_{H_2} : p_{CH_4} = 0,10 : 25,3 : 50,6 : 25,3$	373 K	2695 / -16%	69 / 33,0%	7,3 / 31,0%	36 / 33,0%	24,3
	338 K	7815 / 0,4%	24 / 88,0%	2,6 / 83,0%	8,5 / 91,5%	226
$p_{H_2O} : p_{CO} : p_{H_2} : p_{CH_4} = 2,24 : 33,02 : 33,02 : 33,02$	373 K	9328 / 0,5%	2,4 / 98,1%	0,41 / 94,2%	0,71 / 99,0%	116
	338 K	11492 / -0,2%	0,21 / 99,9%	0,08 / 99,2%	0,04 / ~100%	1548
$p_{H_2O} : p_{CO} : p_{H_2} : p_{CH_4} = 2,24 : 32,27 : 64,55 : 2,24$	373 K	9398 / -0,3%	2,6 / 98,0%	0,83 / 94,0%	0,05 / 99,0%	118
	338 K	11482 / -0,1%	0,15 / 99,9%	0,13 / 99,3%	0,004 / ~100%	1765
$p_{H_2O} : p_{CO} : p_{H_2} : p_{CH_4} = 2,24 : 24,77 : 49,53 : 24,77$	373 K	9398 / -0,3%	1,8 / 98,2%	0,59 / 94,4%	0,53 / 99,0%	141
	338 K	11458 / 0,07%	0,12 / 99,9%	0,12 / 99,2%	0,04 / ~100%	1812

### 3.2.2. Kapcsolódó alfejezet. A kémiai potenciál meghatározása új módszerrel sűrű rendszerekben

Nagyobb nyomásokon végzett adszorpciós  $\mu$ VT szimulációkban sokszor a speciális részecskebehelyezési eljárások sem tudnak segíteni a számítások azon problémáján, hogy az adszorbens feltöltődése után kialakuló sűrű rendszerben elenyészően kevés lesz a sikeres véletlenszerű részecskebehelyezés vagy -kivétel. Ezért megpróbáltunk az adszorpciós egyensúly számításával úgy is, hogy nem egy adott kémiai potenciálhoz határoztuk meg az adszorbens betöltöttségét, hanem adott betöltöttségnél kerestük az adszorbátumnak az

adszorpciós egyensúlyi állapothoz tartozó kémiai potenciálját. Ez a kémiai potenciál számítását igényelte NVT sokaságon, de sűrű rendszerben.

Kapcsolódó módszerfejlesztésünk eredménye egy termodinamikai integráláson [Anwar2005] alapuló adaptív mintavételezéses eljárás lett [S2007]. A kémiai potenciál számítására többféle módszer létezik (ld. Függelék), amelyek sűrű rendszerekben megpróbálják kiküszöbölni vagy elkerülni a véletlenszerű részecskebehelyezéskor fellépő rendszeres átlapolódást más részecskékkel (és ebből adódóan a nem zérus járulékot eredményező lépések érdemi statisztikai átlagképzéshez elégtelen voltát). Az ún. „termodinamikai integrálás” [Allen1987, Frenkel2002] módszerében a rendszer két állapotának szabadenergia-különbségét számítják ki. Közkeletű gyakorlat, hogy több szimulációt végeznek ugyanazzal a rendszerrel, ám a rendszer egyik részecskéjének a többi részecskével való kölcsönhatását skálázzák, a kölcsönhatásmentes állapotól a teljes kölcsönhatás állapotáig (feltételezve, hogy ennek az egy részecskének a skálázása érdemben nem változtatja meg az  $N$  részecskés rendszer tulajdonságait). NVT sokaságon ilyen módon megkaphatjuk az  $i$ . részecske kémiai potenciáljának különbségét A és B állapot között:

$$\mu_{iB} - \mu_{iA} = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial U_i(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda \quad \text{vagy} \quad \mu_{iB} - \mu_{iA} = \int_{w_{\max}}^0 \left\langle \frac{\partial U_i(w)}{\partial w} \right\rangle dw, \quad (3.3)$$

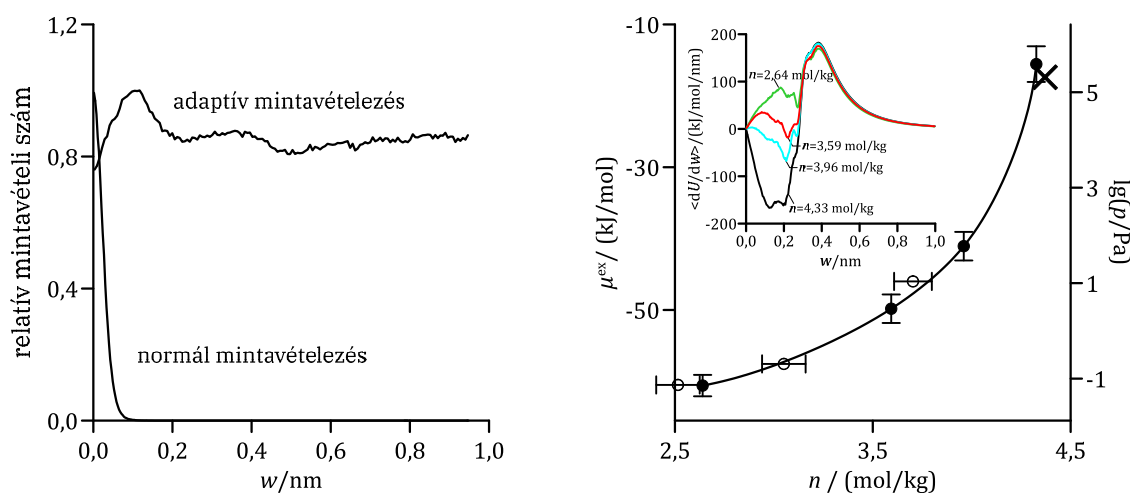
ahol  $\lambda$  vagy  $w$  a kiválasztott részecske kölcsönhatási energiájának skálázására szolgáló paraméter, amelynek választott diszkrét értékeihez különálló szimulációk tartoznak. Ha a skálázás lineáris, a nemlineáris kölcsönhatási energiafüggvények deriváltjaiból kiindulva gyakran meglehetősen pontatlan lesz az integrál értéke, de a gyakorlatban a nemlineáris típusú skálázások is okozhatnak divergenciaproblémákat (a nehézségek leginkább a részecskék átlapolódásának tartományában jelentkeznek). Mindezek elegáns kikerülésére vezették be a virtuális négydimenziós (4D) skálázási eljárást [Zacharias1994, Pomès1999]. Ebben az  $i$ . részecske egy derékszögű 4D koordinátarendszerrel definiált térben mozog, amelynek 3D része maga a szimulációs rendszer 3D tere, és a negyedik dimenzió koordinátája a teljes kölcsönhatásnál  $w = 0$ , tökéletes kölcsönhatásmentes állapotban pedig  $w_{\max} = \infty$ .

A 4D teres termodinamikai integrálás elvét mi egy MC alapú adaptív mintavételezési technikának [Fasnacht2004] a feladatra alkalmassá tételével kombináltuk. Ennek segítségével nem csupán egyetlen szimuláción belül vált lehetségessé – és folytonos módon – a teljes skálázási tartomány befogása,

hanem a normál módon kisebb valószínűséggel bejárható  $w$ -tartomány irányítottan gyakoribb mintavételezése is megvalósítható volt. Az új eljárásban a normál NVT szimulációs lépések mellett megjelenő többletlépés a kiválasztott  $i$ . részecskének a  $w$  koordináta mentén való léptetése. Ennek elfogadási kritériuma a következő:

$$P_w^{NVT} = \min(1, \exp(-\beta(\Delta U_i + \Delta(\Delta\mu_i))). \quad (3.4)$$

Ebben a kifejezésben az  $i$ . részecske új és régi  $w$  koordinátával kapott potenciális energiája mellett a számítandó kémiai potenciálnak a referenciaállapot kémiai potenciáljától való eltérése ismeretére is szükség van (ld.  $\Delta\mu_i(w)$  a (3.3) egyenlet szerint, 0 helyett  $w$  felső integrálási határral).  $\Delta\mu_i(w)$  helyes értékeit a szimuláció során iteratív módon közelítjük, miközben a  $w$  koordináta mentén mind egyenletesebbé válik a mintavételezés azáltal, hogy az energetikailag kevésbé preferált pontokhoz nagyobb elfogadási valószínűségeket rendelünk (az ilyesfajta adaptív mintavételezést ezért az irodalomban „flat histogram sampling” néven is emlegetik; ld. továbbá a rokonságot a 2.2.9. alfejezetben használt DoS MC eljárással). A 3.5. ábra bal oldali ábrarészlete kidomborítja a különbséget az adaptív és a normál mintavételezés között: az utóbbi esetén tisztán a translációs lépések elfogadási kritériumával dolgozik az eljárás, és túlzó módon az egészen nagy kölcsönhatási energiájú állapotokat preferálja.



3.5. ábra. A skálázott részecske kölcsönhatásának változtatására alkalmazott adaptív mintavételezés SPC/E vízre 298 K hőmérsékleten és 101,3 kPa nyomáson (bal oldali ábrarészlet), illetve az etanol egyensúlyi adszorpciós izotermája 378 K hőmérsékleten NaA zeoliton, a zeolitra kifejlesztett legújabb modellünkkel (jobb oldali ábrarészlet). o:  $\mu$ VT szimuláció eredménye; X:  $\mu$ VT szimulációból becsült érték az „egyensúlyi” periódus végén kapott betöltöttség alapján; ●: kémiai potenciál számítása alapján, NVT szimulációból meghatározott pont (a beszárt kis ábrarészlet különböző sűrűségeknél mutatja a számított kémiai potenciál (3.3) egyenlet szerinti járuléknak alakulását a kölcsönhatás erősségének függvényében).

Az új eljárást folyékony halmazállapotú kén-hidrogénre és vízre teszteltük, eredményeit összehasonlítva Widom-féle virtuális részecskebeillesztéssel számolt eredménnyel (kén-hidrogén), és irodalomból származó egyéb pontos számítási eredményekkel (víz [Anwar2005, Zielkiewicz2005]). A kapott nagyon jó egyezés különösen a szobahőmérsékletű és légköri nyomású tiszta víz esetén megnyugtató, ahol a Widom-féle virtuális részecskebeillesztés már nem használható. A sikeres tesztek alapján végül megkísérelhettünk adszorpciós izotermát is meghatározni. A 3.5. ábra jobb oldali ábrarészlete speciális ábrázolásban mutatja az etanol 378 K hőmérsékletű adszorpciós izotermáját NaA zeoliton. A  $\mu$ VT és NVT szimulációk eredményei jól egyeznek kisebb nyomásokon, de 100 kPa nyomáson az adszorbeált mennyiségre  $\mu$ VT szimulációval már csak hozzávetőleges értéket tudtunk becsülni: feltételeztük, hogy a szimuláció egyensúlyba hozó (feltöltési) periódusának végén kapott betöltöttség közelítőleg megfelel a tényleges egyensúlyi betöltöttségnek. A beszűrt kis ábrarészlet azt is jól mutatja, hogy a különbséget a különböző sűrűségű rendszerek kémiai potenciáljai között lényegében a kölcsönhatás erősségének az atomi méretparamétereknél kisebb,  $w < 0,3$  nm tartománya adja.

### *3.2.3. Ipari gázelegyek egyensúlyi adszorpciós elválasztása tisztán szilícium-dioxidos zeolitokon*

A kémiaailag agresszív, mérgező és korrozív kén-hidrogén elválasztása ipari gázelegekből (pl. gázolaj hidrogénező kéntelenítésének véggázából) zeolitok alkalmazásával – a környezeti terhelés és a költségek szempontjából – az aminos abszorpciós eljárások jobb alternatívája lehet [Cosoli2008, Georgiadis2020]. Könnyű szénhidrogének elegyéből alumíniumhelyettesítéses zeolitokkal ugyan elvileg hatékonyan lehet ezt a poláros komponenst kivonni [deOliveira2019], de fellépő kémiai reakciók nehezíthetik az adszorbens regenerálását, továbbá az elegy kis vízszennyezései is nagyban leronthatják az adszorpciós hatékonyságot [Cruz2005]. Ezért felmerült a poláros komponensekre kisebb szelektivitású, tisztán szilícium-dioxidos zeolitok alkalmazásának lehetősége [Maghsoudi2013]. Szimulációs vizsgálatok folytak már előzőleg e célból [Shah2015, Shah2016], tanulmányozva az IZA adatbázisban [Baerlocher2020] fellelhető létező zeolitok tisztán szilícium-dioxidos változatainak egyensúlyi adszorpciós elválasztási hatékonyságát kén-hidrogénnek metánnal és etánnal alkotott gázelegeiben.

Ezekből az eredményekből kiindulva mi már kevesebb, de a feladatra reménykeltőnek talált IZA-zeolittal végeztünk részletesebb szimulációs vizsgálsorozatot [S2022]. Ennek első lépése volt a kén-hidrogénre egy egészen új és a korábbiaknál bizonyítottan hatékonyabb [Cho2018], illetve a metánra is egy újabb atomi részletességű effektív párpotenciál [Terzyk2009] alkalmazása. A tisztán szilícium-dioxidos zeolitokra és az etánra meghagytuk az idézett munkákban [Shah2015, Shah2016] használt TrAPPE potenciálmodell-rendszert [Shah2013], és ugyanezt alkalmaztuk az ezekben a munkákban vizsgálatba még be nem vont propánra is. A potenciálmodellek itt is mind LJ+Coulomb típusúak és merev kémiai kötéseik voltak (egyedül a propán kötőszöge volt flexibilis). Noha a dolgozatban eddig említett munkáinkban csak saját fejlesztésű szimulációs programokat használtunk, ebben a vizsgálsorozatban a RASPA programcsomag [Dubbeldam2016] nyújtotta kényelmi szempontok felülkerekedtek a saját programok jobb ismeretéből származó előnyökön (mint pl. a könnyű módosíthatóság egy adott célra).

Mivel a korábbi munkák [Shah2015, Shah2016] viszonylag jó adszorpciós szelektivitást jósoltak az IZA adatbázis tisztán szilícium-dioxidos DDR, CHA, ACO és CAS zeolitjaira, ezeket vizsgáltuk tovább (ezekből egyedül az ACO zeolit tisztán szilícium-dioxidos változatát nem szintetizálták még). A szelektivitás mellett kiválasztási szempontnak tekintettük azt is, hogy a zeolitoknak olyan átmenő csatornáik legyenek, amelyeket legalább 8T méretű gyűrűk alkotnak. Ugyanis az olyan kalitkák, amelyek a zeoliton kívülről csak szűk, a vizsgált molekulák egyike által sem átjárható csatornákon keresztül érhetők el, a kísérleti adszorpciós eredményekben nem játszanak szerepet. Munkánk érdekessége továbbá az volt, hogy megvizsgáltuk hipotetikus szilícium-dioxidos zeolitszerkezeteknek az adott egyensúlyi elválasztási célra való alkalmasságát is. A PCOD adatbázis [Deem2020] milliós nagyságrendű ilyen jósolt szerkezetet tartalmaz, és ebből válogattunk ki hármat. A válogatás formális szempontjai szerint a szerkezeteket a fenti IZA-zeolitok által képviselt három tércsoportból (63-, 166- és 229-es) úgy kellett kiválasztani, hogy azok a lehető legkevesebb egymástól megkülönböztethető T centrumot tartalmazzák, továbbá minél nagyobb külső hasonlóságot mutassanak a fenti zeolitokkal. Ezek az önkényes szempontok a megszámlálhatatlan lehetőség korlátozása miatt voltak szükségesek, de mélyebb céljuk a valós és az elméleti zeolitok képességeinek egyfajta ésszerű összehasonlítása volt. A három hipotetikus zeolit az így is sok kezdeti jelöltből végül egy szimulációs elővizsgálat

alapján lett kiválasztva (ekvimoláris  $\text{H}_2\text{S}-\text{CH}_4$  eleggyel 298 K és 100 kPa mellett mutatott nagyobb szelektivitás), amelyet még a szintetizálhatóságukat valószínűsítő két kritérium egészített ki (az  $\alpha$ -kvarcéhoz képest kis eltérés a rácsenergiában, illetve egy reális atomtávolságokra vonatkozó kritérium [Li2013, Muraoka2019]).

$\mu\text{VT}$  szimulációkkal kén-hidrogénnek metánnal, etánnal, illetve propánnal alkotott ekvimoláris és 1%-os kén-hidrogén-tartalmú elegyeire, 298,15 K és 378,15 K hőmérsékleten, 1 kPa, 100 kPa és 1000 kPa nyomás mellett határoztuk meg a zeolitok adszorpciós szelektivitását (a szelektivitást itt az adszorpciós fázisban megkötött és a gázfázisban levő  $\text{H}_2\text{S}$ :alkán molarányok hányadosával definiáltuk). Ehhez referenciaként a tiszta anyagok adszorpciós izotermáit is felvettük ezeken a hőmérsékleteken. Ezzel kapcsolatban kiemelendő, hogy az elérhető kísérleti adatokkal [Maghsoudi2013] meglehetősen jó egyezéseket találtunk a kén-hidrogénre és metánra (ld. 3.6. ábra, bal oldali ábrarészlet).

A RASPA programcsomaggal kiszámított pórusméret-eloszlások alapján a vizsgált zeolitokat két csoportra lehetett osztani: a DDR és a CHA zeolit, illetve az ezekhez hasonlóan 166-os tércsoportszámú PCOD8324260 zeolit, továbbá az ACO zeolithoz hasonlóan 229-es tércsoportszámú PCOD8331162 zeolit nagyobb pórusokkal rendelkezik, az ACO és a CAS zeolit, illetve a CAS zeolithoz hasonlóan 63-as tércsoportszámú PCOD8260830 zeolit pedig kisebbekkel (az utóbbiak elvi szerkezetében elhelyezhető maximális méretű merev gömb 0,5 nm-nél kisebb).

Ha a kén-hidrogén mellett metán volt a gázelegyen, a zeolitok minden esetben legalább 10-hez közeli szelektivitásértéket adtak a kén-hidrogén javára, és a kisebb pórusméretű zeolitok egyértelműen jobb kén-hidrogén-eltávolítási képességeket mutattak. A hipotetikus PCOD8260830 zeolit ezek közül is kiemelkedett a maga többszázszoros szelektivitásadataival, bár ehhez a többiekénél némileg kisebb maximális kén-hidrogén-fellevő kapacitás tartozott. Ha etán vagy propán volt a gázelegyen, a nagyobb pórusméretű zeolitok gyakorlatilag nem voltak szelektívek a kén-hidrogénre, esetenként valamelyest az alkánt preferálták. A kisebb pórusméretű társaik ezzel szemben nagyon nagy szelektivitást mutattak, mivel számottevő mértékben kivasztották pórusaikból a nagyobb méretű etán- és propánmolekulákat. A nyomás növelése növelte, a hőmérséklet növelése csökkentette a kén-hidrogénre vonatkoztatott szelektivitásokat, de a változás mértéke az etán- és a propántartalmú elegyekben viszonylag mérsékelt volt. Az alkalmazás szempontjából kedvező eredmény volt

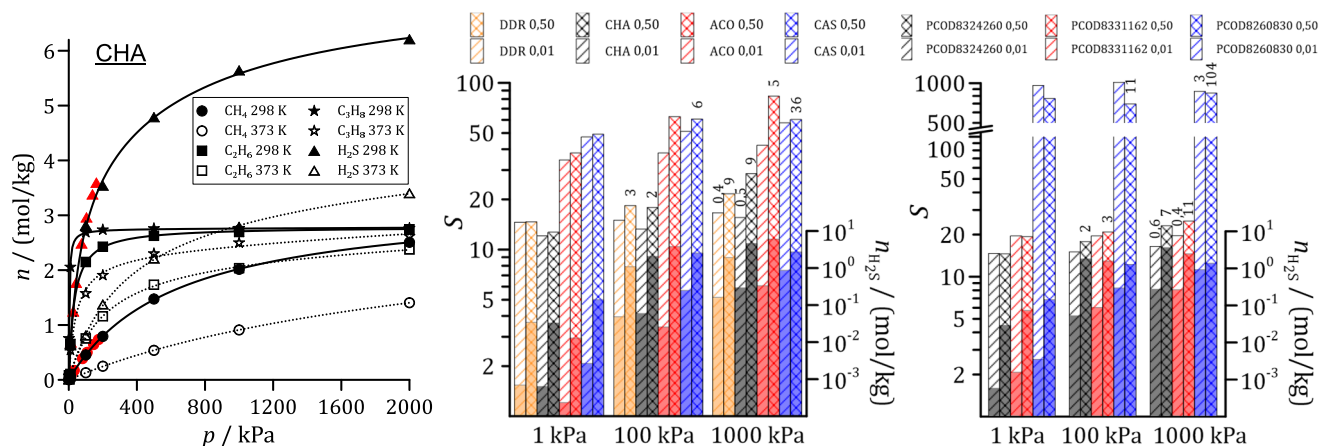
továbbá, hogy a gázolajok hidrogénező kéntelenítésekor kapott véggáz kén-hidrogén-tartalmának nagyságrendjére jellemző, 1%-os gázelegyekkel is hasonló szelektivitásokat lehetett kapni, mint a kizárólag referenciaként választott ekvimoláris gázelegyekkel. A kisebb pórusméretű zeolitok átlagosan nagyobb sűrűségűek, továbbá nagyobb számított adszorpciós hő adtak a kén-hidrogénnel, ami a rácsatomok sűrűbb elhelyezkedéséből logikusan következik. A sűrűség és adszorpciós hő értékeit azonban nem lehetett következetesen összekapcsolni a szelektivitásokkal: a DDR és az ACO zeolit pl. kissé kilógott a sorból, mivel az előbbinek a kisebb pórusméretű zeolitokéhoz hasonló sűrűsége van, míg az utóbbi sűrűsége inkább a nagyobb pórusméretű zeolitokéhoz közelít.

A szelektivitásokat esetenként érdemes volt összehasonlítani a komponensek tiszta állapotban kapott megkötődéseinek hányadosával (ideális szelektivitás), ahol a referenciaértékeket a komponenseknek az elegyadszorpció során érvényes elegybeli parciális nyomásával azonos nyomáson vettük. Ezekről az ideális szelektivitásoktól az elegyszelektivitások pozitív irányú eltérései elsősorban a kén-hidrogén molekulájához hasonló méretű metán mellett, és különösen nagyobb nyomáson voltak jelentősebbek, mutatva a komponensek közötti versengést az adszorpciós kötőhelyekért, és ebben a kén-hidrogén előnyét. Etán és propán esetén az elválasztás tekintetében nyilván fontosabb a mérethatás, ezért ezeknél nem voltak tipikusak az ideális szelektivitásoktól való pozitív irányú eltérések. Metán esetén a mérethatás már kisebb jelentőségű, és ekkor inkább beszélhetünk ilyen értelemben a különböző típusú megkötődő molekulák közötti versengésről. Az ideális szelektivitáshoz képest jelentősen nagyobb elegyszelektivitásokat a CAS zeolittal és hipotetikus párjával kaptunk. Ezek szűkebb pórusaiban valószínűleg jobban érvényesül az Si-O kötés (lokális) polaritása, ami a kén-hidrogénnek kedvez. A 3.6. ábra az e témában született meglehetősen sok szimulációs eredmény illusztrációjaként szolgál.

Az adott elválasztási célra potenciálisan alkalmas hipotetikus zeolitok kiválasztása egyelőre igen összetett feladatnak tűnik, mivel elemzéseink alapján nem könnyű egyértelmű összefüggéseket azonosítani a szeparációs teljesítmény és a rácsok szerkezeti tulajdonságai között (a kérdést – az adszorpciós hő adatai mellett – többek között elemeztük a rácsban elhelyezhető maximális gömbméreteknek, az átmenő csatornák méreteinek, a kötéstávolságok és -szögek eloszlásának felhasználásával). A hasonlóságaik ellenére az IZA-zeolitok és hipotetikus párjaik esetenként egészen különböző szelektivitásokat mutattak. A



PCOD8260830 zeolit teljesítményének pozitív irányú eltérése a CAS zeolittól persze szerencsés. Ha ezt a hipotetikus zeolitot a jövőben sikerül szintetizálni, akkor az anyag az adott elválasztási feladatra nagyon biztatónak tekinthető.



3.6. ábra.  $\mu$ VT szimulációk eredményei különböző szilícium-dioxidos zeolitokon. A bal oldali ábrarészlet a tiszta anyagok 298,15 K (folytonos vonal) és 373,15 K (pontvonal) hőmérsékleten érvényes adszorpciós izotermáit mutatja a CHA zeoliton (a piros szimbólumok kísérleti adatok [Maghsoudi2013]; a számított adatok statisztikai bizonytalansága nem haladja meg a szimbólumok méretét). A középső és a jobb oldali ábrarészlet a kén-hidrogénre vonatkoztatott szelektivitást ( $S$ , csíkozott oszlopok) és a kén-hidrogén megkötődésének mértékét ( $n$ , telt színezésű oszlopok) mutatja kén-hidrogén-metán gázelegyek egyensúlyi adszorpciója esetén, 298,15 K hőmérsékleten és különböző nyomásokon. A vizsgált kétfajta kén-hidrogén-tartalomra vonatkozó adatok (ezek jelölése 0,50 /ekvimoláris/ és 0,01 /1%-os/) az oszlopszínek sötétebb-világosabb árnyalatú és eltérő csíkozású párjaival vannak megkülönböztetve. Ha a relatív szelektivitás (a szelektivitás ideális szelektivitáshoz viszonyított aránya, ld. a fenti szöveg) értéke legalább 30%-kal eltért 1-től, akkor az értéket az adott oszlop tetején megjelenítettem.

### 3.2.4. Módszer stacionárius membrántranszport MD alapú atomi szimulációjára zeolitmembránokban

Stacionárius membrántranszport atomi szimulációjának megvalósítására általában a membrán két oldalán valós vagy virtuális anyagtartályokat kell fenntartani, bennük eltérő nyomást vagy kémiai potenciálokat beállítva. A makroszkopikus rendszer működésének egyetlen, korlátozott méretű szimulációs cellán belüli utánpótlására továbbá, ezeket az anyagtartályokat (vagy az azokat reprezentáló tartományokat) – a valósághű modellezés érdekében – célszerű átmeneti tartományokkal elválasztani a membrántól és egymástól. A membrán és a valós/virtuális anyagtartályok közötti átmeneti tartományok lesznek azok, ahol a részecskék stacionárius áramlási dinamikája kialakulhat. Ezekben a régiókban persze így nem lehet közvetlenül szabályozni az anyag

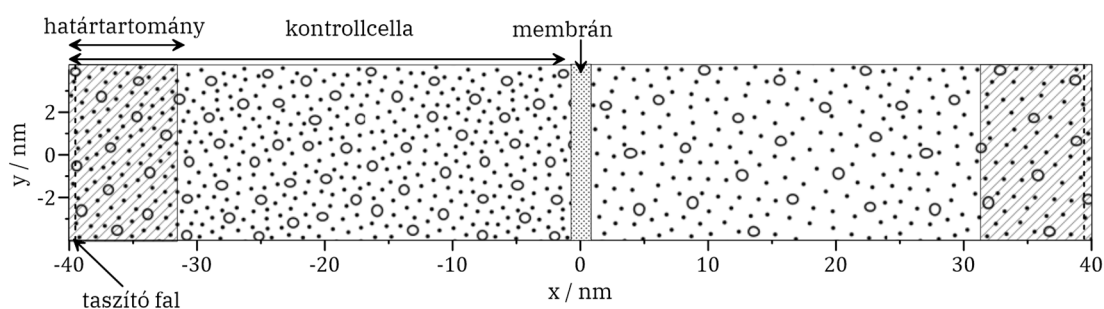
összetételét, nyomását, stb. Az általunk javasolt MD alapú eljárásban (PBD-MD: „pressure-tuned boundary-driven molecular dynamics”, nyomáshangolós, határok mentén vezérelt MD) [S2016a] az átmeneti tartományt speciális kontrollcellaként fogtuk fel, olyan értelemben, hogy a transzportszimulációt irányító tulajdonságokat ezekben a tartományokban mértük, de a perturbáló hatásokat (anyag pótlása és elvétele) ezeken kívül, a szimulációs cella szélein érvényesítettük. Hasonló alapelvet másféle módszerekben is alkalmaznak [Zhu2002, Frentrup2012], és ennek alapvető célja az, hogy magától a membrántól elegendő távolságra legyenek a transzport fenntartásához feltétlenül szükséges beavatkozások. A módszert gázok membrános szeparációjának atomi szimulációs vizsgálatára fejlesztettük ki. A megfelelő kísérleti eljárásokban a nyomást a membrán egyik vagy mindkét oldalán szabályozzák, de a betáplálási oldalon leggyakrabban a gázösszetevők parciális nyomását állítják be, az elvételi oldalon pedig a teljes nyomást. Új szimulációs megoldásként PBD-MD módszerünkben pontosan ezt tettük.

A módszer konkrét megvalósításában állandó hőmérsékletű és térfogatú szimulációs rendszert állítottunk össze, amelyben átlagosan (közelítőleg) a részecskeszámok állandósága is teljesül. A membrántranszport hajtóerejének fenntartására a szimulációs cellának a transzportirányba eső (a membránra merőleges) szélső határrégióiban végrehajtott részecskeszám-változtatások magukban a kontrollcellákban előírt nyomások elérését és megőrzését szolgálták. A részecskeszám és a nyomás nem konjugált tulajdonságok, de a komponensek kémiai potenciáljaival az utóbbinak is nyilvánvaló a kapcsolata. A nyomásokat hangoló algoritmust a lehető legegyszerűbbre terveztük. Egy előre definiált hosszúságú MD periódus alatt a kontrollcellákban mért nyomásátlagok prognosztizálják, hogy egy újabb részecske szomszédos régióba való behelyezésével vagy onnan egy részecske elvételével közelebb jutnánk-e a kontrollcellákban előírt nyomásokhoz. Ennek megfelelően egy-egy részecske behelyezésére vagy kivételére a szélső határrégiókban megszabott elfogadási kritérium a következő volt:

$$\left| \frac{(N_{\text{kontrollcella}} \pm 1) \cdot p_{\text{kontrollcella}}}{N_{\text{kontrollcella}}} - p_{\text{cél}} \right| < |p_{\text{kontrollcella}} - p_{\text{cél}}|, \quad (3.5)$$

ahol az  $N_{\text{kontrollcella}}$  és  $p_{\text{kontrollcella}}$  a vizsgált kontrollcellában az adott MD periódus alatt kapott átlagos részecskeszámot és átlagnyomást jelenti,  $p_{\text{cél}}$  pedig az ott megcélzott nyomást. A kísérleti feltételeknek megfelelően a részecskeszám és a

nyomás a betáplálási oldalon értelem szerűen a komponensek részecskeszáma és parciális nyomása volt, az elvételi oldalon azonban az összes részecskeszám és a teljes nyomás. Így tehát a betáplálási oldalon a részecskék pótlása komponensenként külön-külön valósult meg, míg az elvételi oldalon egy-egy részecske kivétele az aktuális elegyből összetétel arányosan történt. Ezzel elkerülhető volt az összes transzportálódó komponensre előre definiált egyedi hajtóerő alkalmazása, ami a többi hasonló módszer esetén gyakori (pl. kémiai potenciál megadása az összes komponensre, párhuzamosan a betáplálási és az elvételi oldalon is). A részecskebehelyezés kritériuma természetesen még ki kellett, hogy egészüljön azzal a feltétellel, hogy a határtartományban véletlenszerűen vett pozícióban az új részecske ne lapolódjon át az ott levő többi részecskével. Ez persze jelzi a módszer korlátait, hiszen nagy sűrűségű rendszerekben a részecskebehelyezések gátoltsága akadályozhatja a módszer helyes működését. A 3.7. ábra egy jellemző szimulációs cellát mutat be, méretarányaival együtt.



3.7. ábra. Példa a PBD-MD módszerben használt szimulációs doboz elrendezésére.  $x$  a transzportirány, és ebben az irányban nem, de  $y$  és  $z$  irányban periodikus a rendszer.

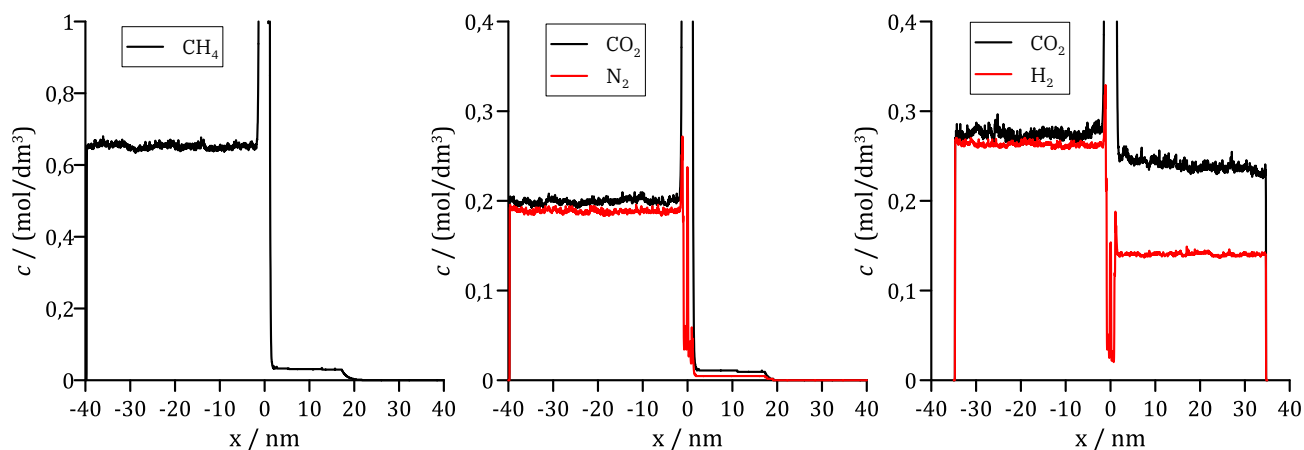
A PBD-MD módszerre Berendsen-féle termosztálással működő saját szimulációs programot írtunk. A termosztálásnál nagyon gyenge csatolást alkalmaztunk (az MD időlépés százszorosát), hogy ez minél kisebb mértékben változtassa meg a membrán és a rajta éppen áthaladó részecskék közötti pillanatnyi kölcsönhatás dinamikáját. A stacionárius állapot elérése után a transzportirányú áramlási sebességnek a részecskék sebességvektoraiból való levonásával számítottuk ki a hőmérsékletet. A módszer tesztelésekor az MD időlépés 2 fs volt, és a nyomásszabályozás átlagolási periódusa 5000 MD időlépésből állt. A tesztek tisztá szilícium-dioxidos MFI zeolittal végeztük. Ebből az ellenőrző adszorpciós számításokhoz egy minden irányban periodikus,

2,007 nm × 1,992 nm × 2,684 nm méretű, a transzportszimulációkhoz pedig egy y és z irányban periodikus 2,007 nm × 7,968 nm × 5,368 nm méretű, merev kémiai kötéseket tartalmazó rácsot használtunk (az utóbbi esetben a szimulációs cella x irányú mérete 80 nm volt). Apoláros gázmolekulák transzportját számolva, nemcsak ezekre a molekulákra, hanem a zeolit atomjaira is egyszerűsített, egycentrumú párpotenciálokat használtunk (eltolt és 0,35 nm-nél levágott Lennard-Jones párpotenciált). Az irodalomból származó paraméterekkel [Skoulidas2002, Takaba2004, Liu2007] a metán, a szén-dioxid, a hidrogén és a nitrogén kísérleti adszorpciós izotermái az MFI zeoliton viszonylag jól reprodukálhatók voltak.

Az új módszer és paraméterbeállításainak a tesztelésére a rendszerbe behelyezett részecskék sebesség-autokorrelációs függvényeit és transzportirányban megtett útjukat számítottuk a behelyezés pillanatától. A sebesség-autokorrelációs függvények lecsengése és a transzportirányban megtett utak időfüggése mutatta, hogy a membránhoz közelítve e részecskék sebességei a kezdeti sebességükkel már az előtt elhanyagolható mértékben korrelálnak, hogy a membrán kölcsönhatási távolságán belülre érkeznének (a részecskék a hőmérséklet alapján véletlenszerűen generált kezdeti sebességükről addigra „elveszítik emlékeiket”). A komponenskoncentrációk ellenőrzésével továbbá meg tudtuk állapítani, hogy a kontrollcellákat valóban tekinthetjük tömbfázishoz hasonlóknak. Ahogyan a 3.8. ábrán is látszik, a kontrollcellákban közel állandó koncentrációk alakultak ki. Vákuum alkalmazásakor az elvételi oldalon a koncentrációk természetesen nem válhatnak azonnal a membrán után zérussá, de ez a valós membránszeparációs kísérletekben is így van. Mindezen pozitívumok mellett azt is tapasztalhattuk, hogy a mért átlagnyomások 1-3%-on belül reprodukálták a megcélzott nyomásokat, ami szintén a módszer mellett szól. Az elvételi oldal teljes nyomásának jó beállíthatósága főleg annak tudatában kedvező, hogy az egyes komponensek koncentrációja a permeátumban a membrán szelektivitásától függően nagyon különbözhet.

A tiszta komponensek permeációs áramsűrűségére kapott eredményeknek az egységnyi membránvastagságra jutó nyomáseséssel normált értékeit a szén-dioxidra és hidrogénre elérhető kísérleti adatokkal hasonlítottuk össze [Wirawan2011]. A különböző betáplálási nyomás és hőmérséklet mellett meghatározott értékek elfogadható egyezést mutattak a kísérleti adatokkal. Ezt nemcsak az alkalmazott egyszerű kölcsönhatási modellrendszer képességeihez

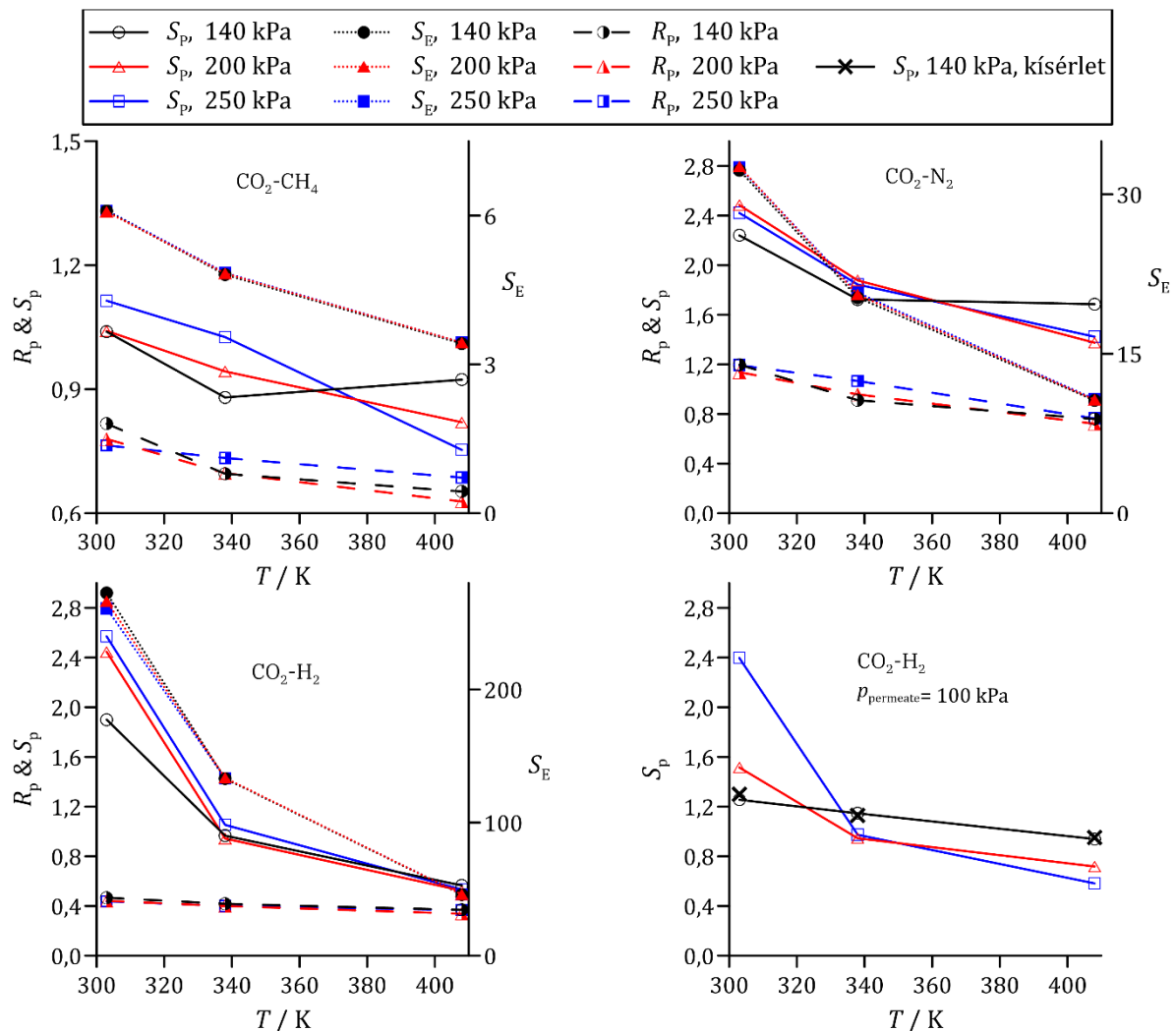
mérten kell értékelni, hanem ahhoz képest is, hogy a kísérleti adatokat a membránt alkotó kristály rácshibái, a kristályszemcsék vegyes, eltérő orientációi, a részleges összetapadásukból adódó esetleges egyéb transzportutak kialakulása, vagy a kísérletekben használt membrántámasztó-réteg jelenléte is befolyásolhatja.



3.8. ábra. A PBD-MD szimulációk során kapott koncentrációprofilok a tiszta metángáz (bal oldali ábrarészlet; 338 K, 200 kPa, elvételi oldalon vákuum), a szén-dioxid-nitrogén gázelegy (középső ábrarészlet; 408 K, 70-70 kPa, elvételi oldalon vákuum) és a szén-dioxid-hidrogén gázelegy (jobb oldali ábrarészlet; 303 K, 70-70 kPa, az elvételi oldalon 100 kPa össznyomás) esetén.

$\mu\text{VT}$  MC szimulációkkal egyensúlyi elegyadszorpciós szelektivitásokat számítottunk az MFI zeolitra, szén-dioxidnak metánnal, hidrogénnel és nitrogénnel alkotott ekvimoláris gázelegeivel (ld. 3.9. ábra), illetve a PBD-MD módszerrel végzett elegytranszport-szimulációkban kapott áramsűrűségekből a permeációs vagy transzportszelektivitásokat is meghatároztuk (mindig a szén-dioxidra kapott áramsűrűséget osztottuk a másik komponensre kapott áramsűrűséggel). Az egyensúlyi adszorpciós szelektivitás mellett további referenciaadatként a tiszta anyagok transzportjára vonatkozó áramsűrűségek hányadosát használtuk (ideális permeációs szelektivitás), amely csak akkor közelíti jól a membrán elválasztási hatékonyságát, ha az elegykomponensek transzportja a membránban és azon kívül is egymástól független. A 3.9. ábrán látható, hogy az elvételi oldalon vákuumot alkalmazva, a valódi permeációs szelektivitás az ideális permeációs szelektivitásnál általában nagyobb mértékű hőmérsékletfüggést mutat, amit leginkább a komponensek membránbeli adszorpciós versengésének hatásával tudunk magyarázni. A szén-dioxid-hidrogén elegy esetén jelentkező látványosabb különbség mögött az állhat, hogy

bár a membránhoz adszorpcióval jobban kötődő  $\text{CO}_2$  molekulák hatékonyan tudják gátolni a  $\text{H}_2$  molekulák átáramlását a membránon, de közben a szén-dioxid adszorpciója intenzíven változik a hőmérséklettel. Az ábra jobb alsó ábrarészletén egészen jó egyezés mutatkozik az elérhető kísérleti eredményekkel, és egyúttal látszik a viszonylag kismértékű különbség az elvételi oldalon vákuum alkalmazásával kapott értékekhez képest. Az egyensúlyi adszorpciós szelektivitások transzportszelektivitásokénál jóval nagyobb értékei azt jelzik, hogy ebben a zeolitban a  $\text{CO}_2$  molekulák membránbeli adszorpciójának nagy túlsúlya nem tudja transzportjukat jelentősebb mértékben elősegíteni.



3.9. ábra. Permeációs ( $S_p$ ), ideális permeációs ( $R_p$ ), illetve egyensúlyi adszorpciós szelektivitások ( $S_E$ ) a szén-dioxidra nézve, ekvimoláris összetételű gázelegyek esetén az MFI zeolittal. A permeátum oldalán egyedül a jobb alsó ábrarészlet esetében végzett transzportszimulációkban nem volt vákuum.

Tanulmányoztuk az MFI zeoliton való elválasztást ekvimoláris metán-hidrogén gázelegy esetén is, és ezt kiegészítettük tiszta szilícium-dioxidos LTA (vagy A) típusú zeoliton végzett szimulációkkal [S2017a]. A szén-dioxid elválasztásának előző vizsgálatánál alkalmazotthoz képest nagyobb nyomású elválasztást is teszteltünk, illetve a transzportszimulációk esetén megnéztük azt is, hogy milyen hatással van az eredményekre, ha a zeolitoknak más és más kristályfelülete fordul a transzport irányába. A szén-dioxid elválasztásának vizsgálatánál az MFI zeolitban a cikk-cakk alakú csatornák mentén folyt az anyagtranszport, de a zeolitnak erre merőlegesen hasonló átmérőjű, ám egyenes csatornái is vannak. Mivel a köbös LTA zeolit kristályának 90°-os elforgatása transzportirányban nem eredményezett volna más csatornákat (ezek az egyenes csatornák az MFI zeoliténál kissé nagyobb átmérőjűek), ezért a rácsot 45°-kal forgattuk el. Az összehasonlíthatóság miatt – amennyire lehetett – hasonló membránméretekkel dolgoztunk. A metán áramsűrűségének a hidrogén áramsűrűségével való osztásával kapott transzportszelektivitásokat itt is összehasonlítottuk adszorpciós egyensúlyi szelektivitásokkal.

Ezeket az eredményeket a 3.3. táblázatban foglaltam össze. A többségében egynél kisebb permeációs szelektivitási adatok a hidrogén kedvezményezett transzportját jelentik, miközben az egyensúlyi adszorpciós eredmények a metán jóval nagyobb mértékű adszorpcióját mutatják. A metánnak a hidrogénénél jelentősen nagyobb transzportárama csak az MFI zeolit cikk-cakk csatornáin át, kisebb hőmérsékleten és nagyobb nyomáson alakult ki, ahol ez a részecske-mozgékonyosság és a membránhoz való affinitás szerencsés kölcsönös egymásra hatásának eredménye. A transzport során a membránban beálló stacionárius koncentrációk adatai a táblázatban tételesen is láthatók. Ezeknek a koncentrációknak az arányai nagyjából követik az egyensúlyi adszorpciós szelektivitások értékeit. Az itt nem látható ideális permeációs szelektivitások mindig 1-nél szignifikánsan kisebb és a tényleges permeációs szelektivitásoknál is kisebb értékeket adtak. Ez – nem meglepő módon – a kisebb hidrogén-molekulák membránbeli nagyobb mozgékonyágát jelenti, de ugyanakkor sejteti az elegytranszport során a komponensek között fellépő számottevő mértékű impulzuscsatolást is. Az eredményekből a kétféle transzportirány közötti eltérések is felismerhetők: az MFI esetén a csatornák cikk-cakk alakjából, az LTA zeolit esetén pedig a 45°-os elforgatásból adódó hosszabb transzferutakhoz társulnak nagyobb transzportszelektivitások.

A metán elválasztására a két zeolit közül az MFI némileg alkalmasabbnak látszik, de nincs alapvető különbség közöttük. A permeációs szelektivitás a hőmérséklet növekedésével, és a nagyobbik hőmérsékleten a nyomás növekedésével is, következetesen csökkent. Összességében megállapítható, hogy a metánmolekulák membránhoz való nagyobb affinitása transzportjukat a membránon keresztül valamelyest elősegíti, miközben a hidrogénmolekulákénál alapvetően kisebb mozgékonyaságuk az áthaladásuk sebességét korlátozza. A metánmolekulák stacionárius adszorpciójának mértéke nem éri el azt a határt, amely a gyorsabb hidrogénmolekulák mozgásának komolyabb blokkolásához vezetne a csatornákon belül.

3.3. táblázat. Ekvimoláris metán-hidrogén gázelegy transzportszimulációs és (a zeolitcsatornák irányultságától független) egyensúlyi adszorpciók eredményei MFI és LTA zeolit esetén. ( $c$  a komponens egyensúlyi vagy membránbeli stacionárius koncentrációja,  $j$  a komponensáram-sűrűség,  $S_E$  az egyensúlyi adszorpciók szelektivitás és  $S_p$  a permeációs szelektivitás).

$T / K$ $p / kPa$	cikk-cakk alakú vagy 45°-ban elforgatott csatornák				egyenes csatornák			
	298		398		298		398	
	250	1000	250	1000	250	1000	250	1000
$c_{CH_4}/(mol/dm^3)$ , MFI adszorbens					1,255	2,887	0,224	0,787
$c_{H_2}/(mol/dm^3)$ , MFI adszorbens					0,027	0,065	0,016	0,058
$S_E$ , MFI adszorbens					<b>46,5</b>	<b>44,4</b>	<b>14,0</b>	<b>13,6</b>
$c_{CH_4}/(mol/dm^3)$ , MFI membrán	0,848	1,493	0,256	0,455	1,007	1,747	0,324	0,524
$c_{H_2}/(mol/dm^3)$ , MFI membrán	0,020	0,054	0,010	0,034	0,018	0,048	0,008	0,030
$c_{CH_4}/c_{H_2}$ , MFI membrán	<b>42,4</b>	<b>27,6</b>	<b>25,6</b>	<b>13,4</b>	<b>55,9</b>	<b>36,4</b>	<b>40,5</b>	<b>17,5</b>
$j_{CH_4}/(ns\ nm^2)$ , MFI membrán	0,17	1,00	0,08	0,37	0,09	0,94	0,14	0,66
$j_{H_2}/(ns\ nm^2)$ , MFI membrán	0,16	0,51	0,09	0,51	0,10	0,78	0,17	1,15
$S_p$ , MFI membrán	<b>1,06</b>	<b>1,96</b>	<b>0,89</b>	<b>0,73</b>	<b>0,90</b>	<b>1,21</b>	<b>0,82</b>	<b>0,57</b>
$c_{CH_4}/(mol/dm^3)$ , LTA adszorbens					0,47	1,19	0,10	0,34
$c_{H_2}/(mol/dm^3)$ , LTA adszorbens					0,039	0,131	0,023	0,087
$S_E$ , LTA adszorbens					<b>12,1</b>	<b>9,1</b>	<b>4,3</b>	<b>3,9</b>
$c_{CH_4}/(mol/dm^3)$ , LTA membrán	0,637	1,103	0,196	0,358	0,441	0,918	0,140	0,286
$c_{H_2}/(mol/dm^3)$ , LTA membrán	0,019	0,064	0,010	0,036	0,024	0,075	0,012	0,045
$c_{CH_4}/c_{H_2}$ , LTA membrán	<b>33,5</b>	<b>17,2</b>	<b>19,6</b>	<b>9,9</b>	<b>18,4</b>	<b>12,2</b>	<b>11,7</b>	<b>6,4</b>
$j_{CH_4}/(ns\ nm^2)$ , LTA membrán	0,17	0,62	0,10	0,37	0,14	0,56	0,08	0,36
$j_{H_2}/(ns\ nm^2)$ , LTA membrán	0,15	0,92	0,12	0,74	0,15	0,90	0,11	0,80
$S_p$ , LTA membrán	<b>1,13</b>	<b>0,67</b>	<b>0,83</b>	<b>0,50</b>	<b>0,93</b>	<b>0,62</b>	<b>0,72</b>	<b>0,45</b>



### 3.3. Pórustranszport MC alapú szimulációi

#### 3.3.1. A dinamikus MC szimuláció

A szokásos molekuláris szimulációs MC eljárások termodinamikai egyensúlyi rendszerekben működnek. A dinamikus MC módszerek (DMC) alap gondolata szerint NVT MC lépésekkel generált állapotok sorozata állandó hőmérsékleten megfeleltethető a rendszer időbeli változásának is [Krauth1994, Binder1986]: a nemegyensúlyi állapotokban végzett standard MC lépések kisebb energiájú, tehát valószínűbb állapotok irányába, végső soron az egyensúlyi állapot felé hajtják a rendszert (emlékeztetőül, nemegyensúlyi állapotból indítva, egy rendszer hagyományos NVE MD szimulációban is idővel energetikailag kedvezőbb állapotba jut, hiszen a részecskék folyamatosan a rájuk ható erők mentén és azok mértékében mozdulnak el). Bár egyetlen részecske-elmozdítási MC lépés nem azonosítható egy MD időlépéshez tartozó részecske-elmozdítással, de a rendszer evolúciójának az MD és MC számításban feltételezett átlagos hasonlósága azt jelenti, hogy a számítandó időfüggő tulajdonságok átlagai összehasonlíthatók. Ez alapján a DMC szimulációk Markov-lánc tulajdonságával rendelkező  $\xi_i$  konfigurációinak sorozata a rendszer időfejlődéseként is értelmezhető: a rendszer  $t_i$  ideig  $\xi_i$  konfigurációban marad, azaz a  $\xi_i$  és  $\xi_{i+1}$  konfigurációk között  $\Delta t = t_{i+1} - t_i$  idő telik el. Az eltelt idő mértékegysége MC szimulációs lépésekben (MCS) fejezhető ki, vagyis a részecskeelmozdítási kísérletek számával.

A tipikus izoterm DMC szimulációban is véletlenszerűen választunk ki egy részecskét, és azt véletlenszerű irányban, eredeti pozíciójához képest véletlen távolságba mozdítjuk el, majd a lépés elfogadásáról a standard NVT MC szimuláció elfogadási kritériumának alkalmazásával döntünk. Az elmozdítás mértékét meghatározó paraméter ( $r_{\max}$ ) természetesen nagyban befolyásolja a rendszer evolúcióját. Egykomponensű rendszerekben  $r_{\max}$  világosan megadja a tényleges elmozdulások időegységre eső átlagos nagyságát. Többkomponensű rendszerekben az egyes komponensek kiválasztásának gyakorisága is szerepet játszik, és a két paraméter eltérő módon befolyásolja az egyes komponensekre meghatározott időfüggő tulajdonságokat. Többkomponensű rendszerekben ezeknek a szimulációs paramétereknek a helyes megválasztása biztosíthatja azt, hogy a rendszer komponenseire a DMC és MD szimulációkban egyaránt számított dinamikus tulajdonságok megegyezzenek, ám az időskálák különbözősége miatt

ez az egyezés szükségszerűen az időfüggő tulajdonságok arányaira vonatkozik. Ilyen a részecskemozgékonyságok aránya, amelyhez a részecskéknek egy referenciapozíciótól  $t$  idő alatt vett átlagos elmozdulását (pontosabban annak négyzetes értékét) határozzák meg:

$$\text{MSD} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \right\rangle. \quad (3.6)$$

A DMC eljárás helyes paraméterbeállításának természetes módja az MD szimulációk segítségével történő kalibrálás [Huitema1999], azonban ennek hátránya, hogy a kalibrálást minden egyes esetben el kell végezni, ha a rendszer valamely tulajdonsága (sűrűsége, nyomása, összetétele) megváltozik.

Többkomponensű rendszerekben a DMC eljárás kalibrálásának nyilvánvaló kritérium lehet tehát az, hogy a komponensek DMC szimulációban számolt átlagos négyzetes elmozdulásainak aránya adja vissza az ugyanazon rendszerben végzett MD szimulációban kapott arányokat. E célból  $r_{\max}$  és a komponens-kiválasztási gyakoriságok együttes hangolásával korábban már sikeresen próbálkoztak [Huitema1999]). Ha azonban azt szeretnénk, hogy a DMC eljárás formálisan minél jobban hasonlítson az MD eljáráshoz, akkor érdemes feladni a komponens-kiválasztási gyakoriság hangolását, és meghagyni a kanonikus MC lépések eredeti részecskekiválasztási módját ( $1/N$  valószínűséggel végezni a részecskekiválasztást, hogy  $N$  (vagy  $2N$ , stb.) egymást követő lépés együttesen utánozza az MD időlépést, amelyben egyszerre mozdul el az összes részecske). Ez egyszersmind azt is jelenti, hogy a részecskéket a móltörtjük arányában választjuk ki.

Ezekből a gondolatokból kiindulva javasoltunk közös  $r_{\max}$  paraméter előzetes, MD kalibrációt nem igénylő becslésére egy véletlenszerű bejárás alapuló módszert [S2010a]. Mivel az MD számításokban az időlépések során bekövetkező elmozdulások a részecskék átmérőjének nagyságrendjébe esnek (gyakran annál lényegesen kisebbek), a módszer fontos alapelve volt, hogy kiszűrjük az olyan, fizikailag valószínűtlen eseményeket, amelyek során az elmozduló részecske egyetlen lépésben keresztülléphet szomszédos részecskéken. Ehhez meghatároztuk azt az átlagos úthosszat, amelyet egy-egy részecske a szomszédos részecskékkel való ütközésig megethet. Kanonikus MC szimulációban időről időre befagyasztottuk a rendszert, véletlenszerűen kiválasztottunk egy részecskét, és annak ismétlődő véletlenszerű elléptetésével (többcentrumú potenciálmodell esetén véletlenszerű elfogatásával is) megkerestük az első

szomszédos részecskét. Ezek a virtuális elmozdítások elegendően kis maximális ellépéshossz alkalmazásával, de elfogadási kritérium alkalmazását mellőzve történtek. Elsőként megtalált szomszédos részecskének azt tekintettük, amely esetén a véletlen bolyongás a két részecske (többcentrumú potenciálmodell esetén legközelebbi kölcsönhatási centrumaik) távolságára először adott a két centrum méretparaméterének számtani közepénél kisebb értéket. Az így talált első szomszédos részecske (megfelelő kölcsönhatási centrumának) távolságát a bolyongásra kiválasztott részecske (megfelelő kölcsönhatási centrumának) eredeti pozíciójához képest mértük. Ezt az értéket azonban még csökkentettük az aktuális kölcsönhatási centrumoknak az adott szimulációban lehetséges legkisebb távolságával (ezt előzetesen, a szimuláció egy elegendően hosszú kezdeti szakaszában határoztuk meg). Az így kapott értékeket a részecskék típusai szerint gyűjtve és átlagolva, ténylegesen azt az átlagos úthosszat kaptuk, amelyet az adott rendszer adott komponensének részecskéje a szomszédos részecskékig lényegében ütközés nélkül megtehet. Az  $r_{\max}$  paramétert végül az egyes komponensekre így kapott szabad úthosszak móltörtarányos súlyozásával állapítottuk meg.

Természetesen ezek a DMC lépések önmagukban nem képesek visszaadni a részecskék mozgékonyságának tömegtől való függését. Mivel a Newton-törvények alapján az MCS egység inkább az időlépésnek a részecsketömeg négyzetgyökével osztott értékével arányos, ezért azzal a feltevéssel éltünk, hogy a dinamikai tulajdonságok tényleges értékeit a komponensek tömegének négyzetgyökével való osztással kaphatjuk meg. Ezzel az átskálázással azt feltételezzük, hogy a javasolt DMC módszer ugyanazt az állapotteret mintavételezi, mint az MD módszer, és bár nem szolgáltat teljesen valódi (determinisztikus) részecske-trajektóriákat, de olyan rövidebb trajektóriadarabokat igen, amelyek átlagos dinamikai jellemzői visszaadják az MD-trajektóriadarabok átlagos értékeit. Az eltelt idő MCS egységben való mérése miatt azonban ilyen módon a komponensekre vonatkozó dinamikai tulajdonságok abszolút értékei helyett kizárólag azok relatív értékeit tudjuk számítani.

A javasolt módszert különböző rendszerekben, DMC és MD eredmények összehasonlításával teszteltük. Az alkalmazott párpotenciálok vagy tisztán LJ párpotenciálok voltak, vagy az összetett párpotenciáloknak alkotóeleme volt az LJ párpotenciál (a WM jelű rendszerekben a metanolra és a vízre a korábbi számításokban is alkalmazott összetett potenciálmodelleket használtuk

[Berendsen1987, vanLeeuwen1995]). A PM jelölésű rendszerek azonos redukált hőmérsékletű ( $T^*=0,516$ ), töltött LJ-részecskéket tartalmazó rendszerek voltak. További összehasonlítás gyanánt egy másik, irodalomban javasolt módszert is vizsgáltunk az  $r_{\max}$ -nak MD kalibráció nélküli meghatározására. Ez a módszer a rendszer relaxációs viselkedését jellemző saját szerkezeti függvényt használja fel az  $\alpha$  főkomponensre [Berthier2007]:

$$F_{\alpha}(\mathbf{q}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t_0))] \right\rangle / N_{\alpha}. \quad (3.7)$$

Itt most  $\Delta t$  a  $t_0$  időpillanat óta eltelt idő,  $\mathbf{r}_i$  az  $i$ . részecske pozíciója, és  $\mathbf{q}$  a szórási változó ( $i$  az imaginárius egység).  $\mathbf{q}$  megválasztható a parciális szerkezeti függvény (parciális struktúrafaktor) segítségével [Baranyai1995]:

$$S_{ab}(q) = 1 + 4\pi\rho \int r^2 (g_{ab}(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} dr, \quad (3.8)$$

ahol  $\rho$  a részecskesűrűség,  $q = |\mathbf{q}|$ , továbbá  $g_{ab}(r)$  az  $\alpha$  és  $\beta$  komponensek  $a$  és  $b$  atomjainak parciális párkorrelációs függvénye (ld. Függelék). A javasolt irodalmi módszer szerint [Berthier2007] az  $F_{\alpha}(\mathbf{q}, t) = e^{-1}$  értéknél felvett  $t$  vs.  $r_{\max}$  görbe minimuma jelöli ki  $r_{\max}$  optimális értékét. Ehhez a  $q$  kulcsparamétert a parciális struktúrafaktor-függvény első diffrakciós csúcsának pozíciója adja.

A teszteredményeket a 3.4. táblázat mutatja. A javasolt módszerünkkel beállított  $r_{\max}$  értékekkel a DMC szimulációk MSD-arányai megfelelő egyezéseket adtak az MD szimulációk referenciaértékeivel (figyelembe véve a diffúziós állandók kiszámításának 5-10%-os hibáját az MD számításokban). Az  $r_{\max}$  értékek változása nagyrészt a rendszersűrűségektől függött, hiszen a sűrűség csökkenésével nyilván nőtt a részecskék átlagos távolsága. A javasolt módszer érzékenységét azonban jelzi, hogy az azonos sűrűségű PM rendszerek esetén a legközelebbi szomszédokig ütközés nélkül megtehető úthossz ott lett kisebb, ahol a kétszeres pozitív töltésű ionok többségben voltak (a kölcsönhatások intenzitása ekkor lokálisan kisebb sűrűséget eredményezhet). A több kölcsönhatási centrummal rendelkező molekuláris modellek használata esetén (WM rendszerek) a sűrű folyadékfázisban végzett tesztek is kielégítő egyezésekre vezettek. A saját szerkezeti függvény meghatározásán alapuló módszerrel kapott  $r_{\max}$  paraméterekkel végzett DMC szimulációknál az MSD-arányokat a komponensek tömegének négyzetgyökével való korrekcióval és anélkül is kiszámítottuk. Az MD referenciaszámításokkal néha az egyik, néha a másik adott jobb egyezést. Így bár maga az eljárás könnyen alkalmazható lenne, de a táblázat

adatai szerint helytállóságát az MD referenciaszámítások nem teljesen tudták igazolni. A 3.4. táblázat utolsó sorai nyomásgradienssel kontrollált membrántranszport transzportáram-hányadosait mutatják, amelyeket LJ rendszerekkel számoltunk, zeolitszerű membrán alkalmazásával. A javasolt DMC módszer eredményeinek megfelelő egyezése az MD referenciaszimulációkkal itt is újra elmondható. Tesztrendszereinkben az  $r_{max}$  értékek kisebb változtatása sok esetben nem befolyásolta számottevően az MSD-arányokat. A DMC módszer korlátai csak a táblázatbeli rendszereknél jóval nagyobb sűrűségű rendszerek esetén ütköztek ki, ahol az MD eredmények reprodukálása már nem sikerült kielégítően.

3.4. táblázat. Az általunk javasolt és a saját szerkezeti függvény számításán alapuló módszerrel DMC szimulációkban kapott átlagos négyzetes elmozdulások (MSD) arányainak összehasonlítása párhuzamosan végzett MD szimulációk eredményeivel ( $x$  a móltört,  $\eta$  a rendszer részecskék által betöltött térfogatának aránya /térkitöltési tényező/,  $j$  a membrántranszport áraműrűsége). A zárójelben levő szám az átlageredmény statisztikai bizonytalanságát mutatja az adott szám utolsó értékes jegyeiben.

Rendszer	$\alpha/\beta$	MSD $_{\alpha}$ / MSD $_{\beta}$			$r_{max}/nm$	
		MD	DMC <sup>1</sup>	DMC <sup>2</sup>	DMC <sup>3</sup>	DMC <sup>1</sup> DMC <sup>2,3</sup>
LJ, $T=323$ K, $x_{\alpha}=0,50$ , $\eta=0,20$	Xe/Ar	0,60(9)	0,51(3)	0,70(3)	0,39(3)	0,13 0,38
PM, $x_{Na^+}=0,054$ , $x_{Ca^{2+}}=0,297$ , $\eta=0,37$	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,70(9)	0,68(4)	0,79(5)	0,59(3)	0,08 0,17
	Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	0,58(8)	0,62(3)	0,52(3)	0,42(3)	
PM, $x_{Na^+}=0,316$ , $x_{Ca^{2+}}=0,067$ , $\eta=0,38$	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,66(8)	0,68(4)	0,74(4)	0,56(3)	0,08 0,21
	Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	0,58(8)	0,63(3)	0,49(3)	0,39(3)	
PM, $x_{Na^+}=0,054$ , $x_{Ca^{2+}}=0,297$ , $\eta=0,24$	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,69(8)	0,66(4)	0,65(3)	0,50(4)	0,09 0,28
	Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	0,65(7)	0,67(4)	0,55(3)	0,44(3)	
PM, $x_{Na^+}=0,316$ , $x_{Ca^{2+}}=0,067$ , $\eta=0,24$	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,63(8)	0,64(4)	0,61(4)	0,46(3)	0,10 0,30
	Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	0,62(7)	0,67(3)	0,57(3)	0,46(3)	
PM, $x_{Na^+}=0,054$ , $x_{Ca^{2+}}=0,297$ , $\eta=0,024$	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,51(9)	0,44(4)	0,57(3)	0,44(3)	0,46 0,45
	Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	0,65(9)	0,63(4)	0,78(4)	0,64(4)	
PM, $x_{Na^+}=0,316$ , $x_{Ca^{2+}}=0,067$ , $\eta=0,024$	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,48(9)	0,41(4)	0,56(3)	0,42(3)	0,57 0,50
	Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	0,82(12)	0,73(3)	0,91(4)	0,73(4)	
PM, $x_{Na^+}=0,054$ , $x_{Ca^{2+}}=0,297$ , $\eta=0,0024$	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,42(7)	0,41(4)	0,48(4)	0,37(4)	2,3 3,7
	Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	0,71(9)	0,67(4)	0,96(3)	0,77(3)	
PM, $x_{Na^+}=0,316$ , $x_{Ca^{2+}}=0,067$ , $\eta=0,0024$	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	0,41(10)	0,40(4)	0,55(3)	0,42(3)	2,6 2,1
	Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup>	0,80(15)	0,68(3)	0,96(4)	0,77(4)	
WM, $T=298$ K, $x_{\alpha}=0,20$ , $\eta=0,60$	CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	0,85(13)	0,98(6)	1,32(6)	0,98(6)	0,06 0,06
WM, $T=298$ K, $x_{\alpha}=0,80$ , $\eta=0,63$	CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	1,10(12)	1,15(6)	1,37(6)	1,03(6)	0,08 0,06
Membrántranszport, $x_{\alpha}=x_{\beta}=0,33$ $T=1100$ K, $p=5000$ kPa	$j_{\alpha}/j_{\beta}$	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	7(1)*	9(2)		
		H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	13(3)*	14(3)		0,08 -
		H <sub>2</sub> /CO	11(3)*	10(2)		

\* [Lisal2004]

<sup>1</sup>javasolt módszer

<sup>2</sup>a saját szerkezeti függvény számításán alapuló módszer a tömeggel való korrekció nélkül

<sup>3</sup>a saját szerkezeti függvény számításán alapuló módszer a tömeggel való korrekcióval

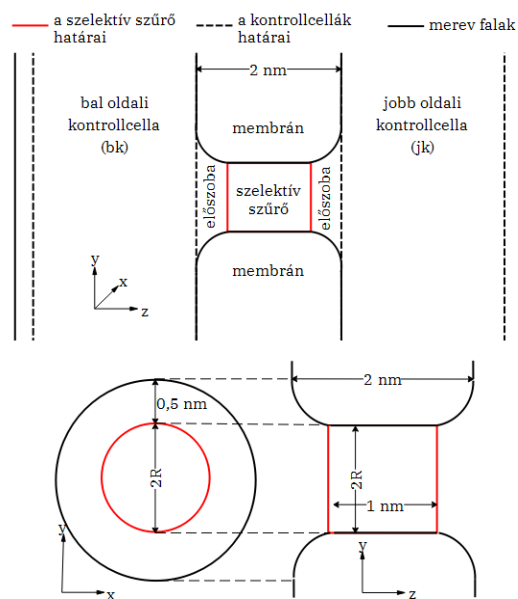
Az MD eljárásokénál megvalósításában egyszerűbb, elveiben tisztán sztochasztikus DMC módszernek – főleg egyszerűsített modellrendszereknél – mutatkoznak bizonyos előnyei. Ahogy általában az MC módszerekben, a DMC módszerben is sokkal könnyebb a merevgömbi párpotenciálok vagy a merev falak, illetve implicit hatások (pl. implicit módon figyelembe vett oldószer) kezelése. Az eljárás továbbá nagyobb átlagos időtartamot felölelő lépésekkel tud dolgozni, ami miatt a módszer az MD eljárásokénál elvileg gyorsabb.

### *3.3.2. A DMC szimulációk alkalmazása biológiai ioncsatornáknál*

Amennyiben egycentrumú merevgömbi párpotenciálokot alkalmazunk, a véletlenszerű bejárás alapuló módszerünk  $r_{\max}$  meghatározására egyszerűbbé válik, hiszen a kölcsönható centrumoknak lehetséges legkisebb távolsága eleve ismert (ez a merev gömbök átmérőinek számtani közepe). Így automatikusan adódott az elképzelés, hogy a DMC módszert alkalmazzuk a redukált modellekkel kutatóhelyemen intenzíven tanulmányozott biológiai ioncsatornák vizsgálatára. Redukált modellek alatt itt ionok vizes oldatának töltött merevgömbi modelljeit értem, amelyekben az oldószert csak implicit módon – a Coulomb-potenciál ( $F_{23}$ ) relatív permittivitással vagy dielektromos állandóval való osztásával – vesszük számításba. Ezekben a rendszerekben az MD eljárás alkalmazása a merevgömbi párpotenciálok és az implicit módon kezelt oldószer miatt is problémás. A DMC szimulációkban az  $r_{\max}$  értékének hangolásával közelítő módon figyelembe vehetjük az oldószer transzportot befolyásoló hatását, továbbá  $r_{\max}$  lehet akár helyfüggő (sűrűségfüggő) paraméter is.

Az élő szervezetekben a szerves ionoknak vagy magának a víznek a sejtmembránon keresztül történő áthaladását elősegítő ioncsatornák jelentős része ún. passzív transzportot valósít meg. Ennek fontos jellemzője, hogy bizonyos ionokra erősen szelektív. Az egyik ilyen biológiai ioncsatorna az L-típusú kalciumcsatorna, amely az izomösszehúzódás mechanizmusának szabályozásában játszik fontos szerepet a sejtek szintjén. A kalciumcsatornák molekuláris szimulációs vizsgálatainak jelentős része Boda és munkatársainak egyensúlyi MC szimulációs vizsgálataihoz köthető [Boda2006, Boda2007, Gillespie2008, Boda2009, Malasics2009], de ők e rendszerek transzporttulajdonságait korábban nem vizsgálták. Az általánosan elfogadott feltevés szerint a kalciumcsatornák nagy szelektivitásáért a transzmembrán fehérje-csatornán belüli szűk térrész (szelektív szűrő) aminosav oldalláncainak négy

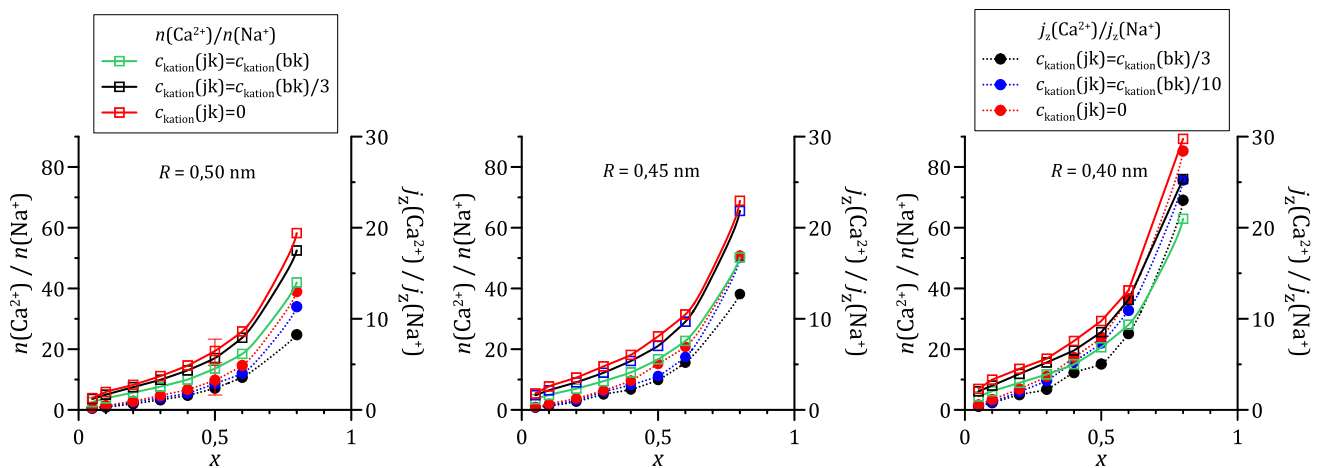
negatív töltésű karboxil-csoportja a felelős. Számításainkban ennek megfelelően [S2010b] azt a Boda és munkatársai által kifejlesztett, merev taszító falakkal határolt ioncsatorna-modellt használtuk, amelyben ezeket a karboxil-csoportokat a szelektív szűrőben mozgó négy töltött merev gömb reprezentálta (0,28 nm átmérővel és  $-1/2|e|$  töltéssel). A rendszer többi ionja is megfelelő töltéssel és Pauling-átmérővel rendelkező merev gömb volt. A 3.10. ábra szemlélteti a szimulációs cellát, amelyben a membrántartományt (szelektív szűrő, előszoba és membrán) jól kevert anyagtartályok (bal oldali és jobb oldali kontrollcella) határolják.



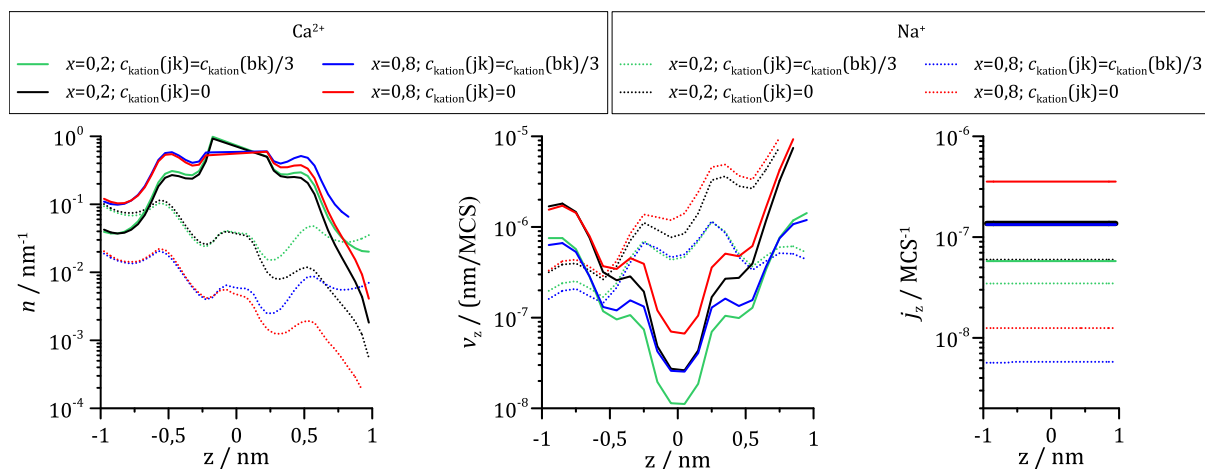
3.10. ábra. A vizsgált kalciumcsatorna egyszerűsített modelljének felépítése. A rendszer x és y irányban periodikus, és a teljes cellát z irányban merev falak határolják.

Az anyagtartályok ionkomponenseinek koncentrációit szabályos  $\mu\text{VT}$  szimulációs ionbehelyezésekkel és -kivételekkel tartottuk állandó értéken. Az ehhez szükséges kémiai potenciálokat a Boda és munkatársai által kidolgozott, iterációs eljárás alapján módszerrel számítottuk [Malasics2010]. Az egyik anyagtartályban (3.10. ábra, bal oldali kontrollcella) a kationok összes koncentrációja mindig  $0,1 \text{ mol/dm}^3$  volt, a másikban pedig (3.10. ábra, jobb oldali kontrollcella) változó, de ennél mindig kisebb érték. A két anyagtartályban a különböző kationok arányát mindig azonos értéken tartottunk. Az ioncsatornák szelektivitását részben a csatornában mért átlagos betöltöttségek hányadosával, részben a csatornán átfolyó komponensáramok hányadosával definiáltuk (ez utóbbihoz a csatornán keresztül balról jobbra és jobbról balra lezajlott egyedi

ionáthaladások összegzése kellett). Az eredmények 298 K hőmérsékletre a 3.11. és 3.12. ábrán láthatók. A 3.11. ábra az anyagtartályok kalcium-klorid-móltörtje függvényében mutatja a kalcium-ionra vonatkozó kétféle szelektivitás értékeit. Látható, hogy a csatorna ionaffinitására jellemző, betöltöttségekkel kifejezett szelektivitás mindig nagyobb, mint az ionáramok hányadosaként definiált szelektivitás. A kalcium-ion koncentrációjának vagy a hajtóerőnek a növelésével, illetve a csatorna sugarának csökkentésével a csatorna szelektivitása a kalcium-ionra egyre növekszik. A  $c_{\text{kation}}(\text{bk}) = c_{\text{kation}}(\text{jk})$  egyensúlyi eset betöltöttségekre vonatkozó eredményei megegyeztek a Boda és munkatársai által hagyományos nagykanonikus MC szimulációkban számítottakkal [Boda2009].



3.11. ábra. A csatornabetöltöttségek ( $n$ ) és az ionáramok ( $j_z$ ) hányadosai, mint csatorna-szelektivitások a  $\text{CaCl}_2$  bal oldali tömbfázisbeli (bk) kationmóltörtje ( $x$ ) függvényében, különböző csatornasugarak ( $R$ ) esetén. A kationok összkoncentrációja a rendszerben ( $c_{\text{kation}}(\text{bk}) + c_{\text{kation}}(\text{jk})$ ) mindig  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ .



3.12. ábra. A csatornabetöltöttségeknek ( $n$ ), a transzportirányú sebességkomponenseknek ( $v_z$ ) és az ionáramoknak ( $j_z$ ) a transzport irányában mért eloszlásai a csatorna hossza mentén a  $\text{CaCl}_2$  bal oldali tömbfázisbeli (bk) különböző kationmóltörtjei ( $x$ ) esetén. A kationok összkoncentrációja a rendszerben ( $c_{\text{kation}}(\text{bk}) + c_{\text{kation}}(\text{jk})$ ) mindig  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ , a csatornasugár  $R=0,40 \text{ nm}$ .



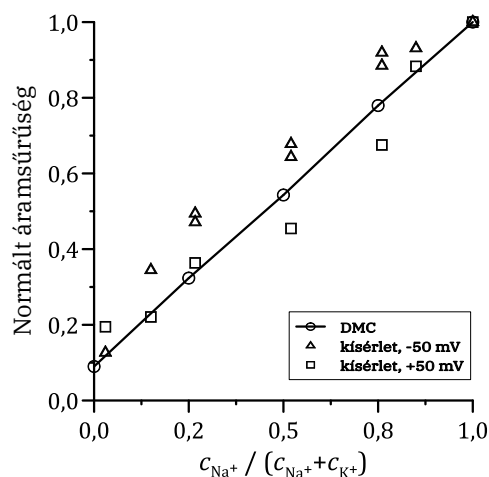
A 3.12. ábrán az is látható, hogy a csatornában a kalcium-ionnak a nátrium-ionéval összemérhető vagy annál nagyobb mértékű megkötődése és komponens-árama van, miközben a szimulációkban tapasztaltuk, hogy a tömbfázisban – a valóságnak megfelelően – mindig a nátrium-ion a mozgékonyabb. Ezek az eredmények annak idején az elsők között mutatták a kétféle szelektivitás viszonyát (az ioncsatornák szelektivitásának mértékére addig leginkább csak a csatornabetöltöttség alapján tudtak következtetni). Az anyagtranszport irányában vett ioneloszlások aszimmetriájának mértéke (az egyensúlyi eset kivételével) a két anyagtartály által biztosított hajtóerő mértékét követi, azonban a szelektív szűrő közepén – a tömbfázisok összetételétől és a hajtóerőtől lényegében függetlenül – átlagban mindig ugyanannyi kalcium-ion tartózkodott (a csatornában átlagosan mindig egynél több kalcium-ion volt, míg a nátrium-ionra ez az átlag legalább egy nagyságrenddel kisebb volt). Az anyagmegmaradás feltétele miatt az  $n$  és  $v_z$  mennyiségek szorzataként kapható  $j_z$  értékeknek a csatorna mentén azonosnak kell lenniük. Ez a tény logikusan jelzi, hogy ha a csatorna valamely pontjában az ionok feldúsulnak, ott transzportirányban lassabban haladnak előre, ahogy ez a kalcium-ionnal a csatorna közepén meg is történik. A számításokból azt is megállapítottuk, hogy ilyenkor a kalcium-ionok irányfüggetlen mozgékonyságának csökkenése  $v_z$  csökkenésénél jóval kisebb, tehát az ionok mozgásának intenzitása többé-kevésbé változatlan marad, ahogy azok a csatorna belseje felé haladnak.

Az élő szervezetekben a káliumcsatorna és a nátriumcsatorna együtt felelős a neuronokon lefutó akcióspotenciál terjedéséért. A káliumcsatornát sokan vizsgálták (pl. [Noskov2004, Bostick2007]), mivel szerkezete jól ismert [Doyle1998], ám jelentősen kevesebb munka foglalkozott a neuronok többféle nátriumcsatornájával (pl. [Pineda2004, Noskov2008]). Boda és munkatársainak [Boda2007] egyensúlyi MC szimulációs munkáját folytatva [S2012b], DMC szimulációkkal vizsgáltuk a nátriumcsatorna viselkedését. Újra a 3.10. ábrán látható szimulációs cellával dolgoztunk, azzal a különbséggel, hogy a nátriumcsatorna hengeres szelektív szűrőjébe jellemzően benyúló pozitív töltésű aminos csoportot egy további töltött merev gömb reprezentálta (0,30 nm átmérővel és  $+1|e|$  töltéssel). A DMC szimulációk egyéb részletei az előzőekhez hasonlóak voltak, csak a kalcium-ionok helyett kálium-ionokat használtunk, és a szelektív

szűrő sugara 0,35 nm volt. A jól kevert betáplálási anyagtartályok ionkoncentrációját mindig 0,15 mol/dm<sup>3</sup> értéken tartottuk. Az előzetes tesztek alapján  $r_{\max}$  értékét 0,1 nm-nél rögzítettük (ugyan tapasztaltuk a numerikus eredmények minimális függését  $r_{\max}$  értékétől, de elsősorban a kvalitatív összefüggésekre voltunk kíváncsiak).

Amikor az adott ionra az elvételi oldalon végtelenül híg oldatot alkalmaztunk, a nátrium- és a kálium-ionra a csatornabetöltöttség ( $n$ ) és a transzportirányú sebességkomponens ( $v_z$ ) eloszlásának görbéi a 3.12. ábra nátrium-ionra vonatkozó görbéihez minőségileg hasonlóak lettek: az adatok többé-kevésbé egyenletesen változtak a csatorna mentén. Ez jelzi, hogy ebben a csatornában nincs érdemi lokális energiagát, ahol az ionok feldúsulnának. Egymástól még numerikus adatainkban is alig különböző görbéket kaptunk akkor, amikor a két kation közül csak az egyik volt jelen a rendszerben, és akkor, amikor ezek együtt voltak jelen, de betáplálási oldalakat egymással szembefordítottuk. Ez az eredmény azt jelenti, hogy ebben a rendszerben az ionok csak a legritkább esetben találkoztak másik ionnal, miközben áthaladtak az ioncsatorna szűk szelektív szűrőjén. Az ionok csatornában töltött MCS idejének detektálásával ezt nyomon is követtük, és megállapítottuk, hogy az idő ~98,6%-ban a szűrő üres volt, és ~1,1%-ában pedig egyetlen kation volt található benne; tehát az ionok nem úgy haladnak át ezen a csatornán, hogy egymást taszítják ki onnan (megjegyzendő, hogy a megfelelő minőségű mintavételezés érdekében DMC szimulációink hossza mindig a 10<sup>11</sup> MCS nagyságrendjében volt). A csatornán belüli jelentős lokális energiagát hiánya meglátszott a komponensáramok betáplálási ionkoncentrációtól való lineáris függésén is. A 3.13. ábra e tény mellett azt is mutatja, hogy a modellrendszerrel viszonylag jól lehetett reprodukálni a kísérleteket.

Mindezen tapasztalatok lehetővé tették, hogy a csatorna szelektivitását olyan elrendezésben számítsuk, ahol a kálium- és a nátrium-ionok egymással szemben transzportálódnak (a szimulációs cellában egymással szembefordított, a kálium- vagy a nátrium-ionra 0,15 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú betáplálási oldalakkal). A nátrium-ionra vonatkozó szelektivitás a csatorna szűrőjének betöltöttségeiből 3,75, az ionáramokból 11,12 lett. Ebben az a nagyon feltűnő, hogy a fent leírt kalciumcsatorna kalcium/nátrium viszonyra vonatkozó kétféle szelektivitásának aránya ehhez képest éppen fordított volt.



3.13. ábra. A tisztán nátrium-ionokat tartalmazó oldattal kapott áramsűrűségekre normált áramsűrűségek a nátrium- és kálium-ionokat tartalmazó oldatok összetételének függvényében a vizsgált nátriumcsatorna esetén. A kísérleti adatok a feltüntetett feszültségkülönbségek és szimmetrikus ionkoncentrációk alkalmazásával születtek, míg a szimulációk a csatorna egyik oldalán végtelenül híg oldat alkalmazásával (az összehasonlíthatóságot az biztosítja, hogy a viszonylag nagy feszültségkülönbség miatt a kísérletekben az ionok gyakorlatilag csak egyirányban mozoghattak).

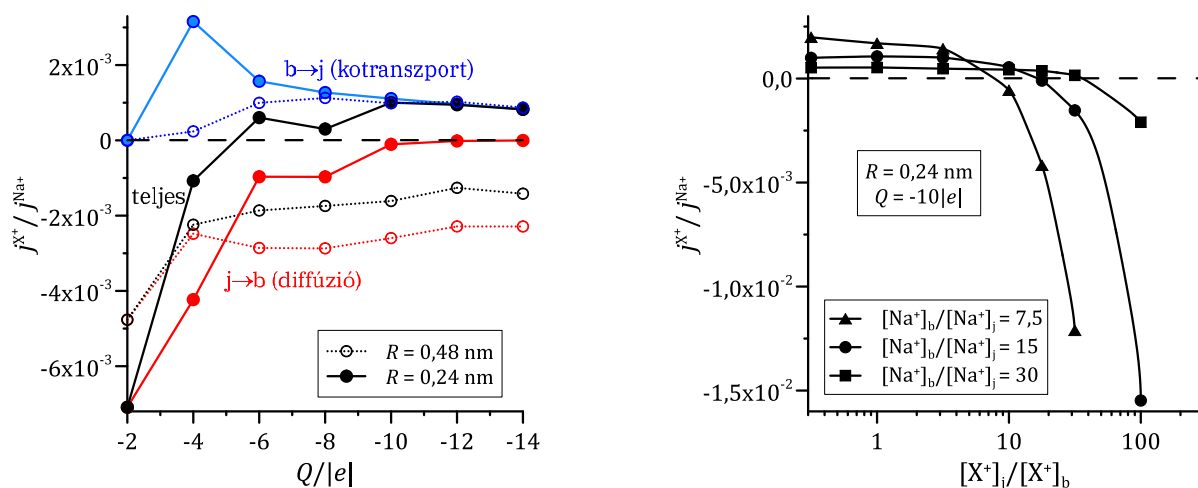
A nátriumcsatorna szűkebb és kevésbé negatívan töltött, mint a kalciumcsatorna, tehát benne valószínűsíthetően a mérethatásnak van nagyobb szerepe. Meghatároztuk ezért a szelektív szűrő kisebb (0,30 nm) és nagyobb (0,40 nm) sugaránál is ezeket az értékeket. A szűkebb csatornában  $S=8,39$  és  $S_j=326$ , a tágabb csatornában pedig  $S=2,70$  és  $S_j=5,04$  lett, vagyis láthatóan egyfajta térfogatkiszorítási effektus érvényesült következetesen (a nátrium-ion merevgömbi Pauling-sugara csak 4%-kal volt kisebb a kálium-ionénál). Az ionáramokból számolt szelektivitások változásának mértéke még azt is sugallja, hogy a csatornába bejutó kálium-ionok a transzportirányban lassabban mozognak. A térfogatkiszorítási effektus dominanciájának igazolására két mesterséges változtatás hatását is ellenőriztük. Az eredeti szűrőátmérőnél (0,35 nm) az aminocsoport töltésének elvételével és a négy karboxil-csoport töltésének megfelezésével az alaprendszer szelektivitásaihoz igen hasonló szelektivitásokat kaptunk: tehát a töltéseloszlás változtatásának alig volt hatása. Ezzel szemben, amikor ugyanitt az aminocsoportot elvettük és a négy karboxil-csoport töltését megfeleztük, a tágabb csatornáéhoz lett nagyon hasonló a szelektivitás. Ez a kettős teszt az irodalommal [Boda2007] egyezően alátámasztotta az aminocsoport fontos szerepét a kálium-ion részleges kiszorításában.

A DMC szimulációk segítségével nyilvánvalóvá vált, hogy a biológiai ioncsatornák fenti egyszerű modelljeiben a transzportszelektivitás az egyensúlyi szelektivitástól jelentősen eltérhet. Sajnos, az okok az e modellrendszerekben zajló méret- és töltésversengés összetett viszonyai miatt nehezen fejthetők meg. Fontos ezen kívül megjegyezni, hogy a valódi ioncsatornák működésére vonatkozóan mind a modellezés szintje, mind a DMC szimulációk közelítő jellege elsősorban a kvalitatív megállapításokat támogatja.

További ilyen jellegű, ám fontos észrevételeket tettünk nanoméretű csatornában lejátszódó kotranszport DMC vizsgálata során [S2014a]. Kotranszportról akkor beszélünk, ha a transzportrendszer egyik komponense nem a rá érvényes (elektro)kémiai potenciálgradiens mentén, hanem vele szemben halad. A jelenség a természetben sok helyen előfordul, biológiai ioncsatornában is [DeFelice2007], és külső energia (mechanikai, kémiai, elektrokémiai) befektetése kell hozzá. Egyértelműen csatolt transzport jellege akkor lesz, ha egy szűk pórusban az egyik komponens transzportálódása olyan nagy áramsűrűséggel folyik, hogy ez az áramlás a kevésbé domináns másik komponens részecskéit (elektro)kémiai potenciálgradiensükkel szemben is magával tudja ragadni. Tudomásunk szerint a jelenséget biológiai ioncsatornában molekuláris szimulációval addig még nem vizsgálták.

A modellrendszer a fentiekhez hasonló volt, de a csatorna szelektív szűrőjének belső terében nem használtunk aminosav-csoportokat reprezentáló töltött merev gömböket, hanem helyettük a hengeres fal mögé gyűrűszerűen elhelyezett parciális töltések biztosították a csatorna töltöttségét (egy gyűrű négy, sugárirányban 0,14 nm-rel a fal mögött levő parciális töltésből állt, és a szelektív szűrő hossza mentén 0,25 nm-enként voltak ezek a gyűrűk elhelyezve). Az alapelektrolit nátrium- és klorid-ionjai mellett jelenlevő, a nátrium-ionénál 7,7-szer nagyobb tömegű, 0,3 nm merevgömbi átmérővel rendelkező  $X^+$ -ion lehetséges kotranszportját tanulmányoztuk. A jól kevert anyagtartályok nátrium-koncentrációja a betáplálási oldalon általában 0,15 mol/dm<sup>3</sup>, az elvételi oldalon 0,01 mol/dm<sup>3</sup> volt, és ugyanez az  $X^+$ -ionra, fordított koncentrációgradienssel, 0,0010 mol/dm<sup>3</sup> és 0,00316 mol/dm<sup>3</sup> volt.

A 3.14. ábra bal oldali ábrarészlete két csatornasugárnál mutatja az  $X^+$ -ion transzportjának alakulását a szelektív szűrő töltöttségének a függvényében.



3.14. ábra. Áramsűrűség-arányok a vizsgált csatorna elektromos töltésének függvényében a szelektív szűrő két különböző  $R$  sugaránál (bal oldali ábrarészlet;  $[Na^+]_b=0,15$  mol/dm<sup>3</sup>,  $[X^+]_j=0,00316$  mol/dm<sup>3</sup>), illetve az  $X^+$ -ionra vonatkozó hajtóerő függvényében a  $Na^+$ -ionra érvényes különböző hajtóerők esetén (jobb oldali ábrarészlet). A kisebb ionkoncentrációjú oldalak ionkoncentrációja mindig  $[X^+]_b=0,001$  mol/dm<sup>3</sup> és  $[Na^+]_j=0,01$  mol/dm<sup>3</sup>, a csatorna hossza pedig 1 nm.

A nagyságrendben  $10^{11}$  MCS hosszúságú DMC szimulációkban a mintavételezés elegendő volt ahhoz is, hogy az  $X^+$ -ion mindkét irányú áramösszetevőjére (piros és kék görbék) megbízható adatokat kapjunk. Detektált csatolt kotranszport a pozitív előjelű teljes áramsűrűség-hányadosok esetén látható (fekete görbék). Megállapítható volt, hogy a nagyobb átmérőjű csatornában az  $X^+$ -ionok rendszeresen találtak elegendő helyet a nátrium-ionok kikerülésére, amikor (átlagos értelemben) velük szemben vándoroltak. A szűkebb csatornában már megjelent a kotranszport, de csak a csatorna nagyobb elektromos töltéseinél. A nagyobb negatív töltés a csatorna nagyobb átlagos betöltöttségének eléréséhez kellett, mert ennek hiányában egyidejűleg mindig csupán egyetlen ion vándorlása játszódott le a csatornán keresztül, és nem volt mód impulzuscsatolásra (ez az egyszerű modellrendszerünkben elsősorban a merev gömbök átlapolódását kizáró, elutasított DMC lépések révén tudott megnyilvánulni). A betöltöttségeket persze az előző rendszerekéhez hasonlóan kell elképzelni: pl.  $-6|e|$  töltésnél a lépések közel felében üres volt a csatorna, és még  $-10|e|$  töltésnél is – amikor a lépéseknek már több mint 99%-ában a nátrium-ion jelen volt a csatornában – csak kb. 1,5%-ban fordult elő  $X^+$ -ion a csatornában. További számításokból megállapítottuk, hogy a szelektív szűrő elektromos töltésének nagyobb mértékű növelése már nem növelte a kotranszport áramsűrűségét. Megállapítottuk a kotranszport áramsűrűségének a csatorna hosszával enyhén növekvő trendjét is, de magát a jelenséget egyúttal egészen rövid csatornában is

tapasztaltuk (ez áttételesen azt jelenti, hogy nem szükséges az ionoknak hosszú csatornában és libasorban transzportálódniuk, hogy a jelenség fellépjen). A 3.14. ábra jobb oldali ábrarészlete a hajtóerők (koncentrációkülönbségek) nagyságának szerepét mutatja. Az  $X^+$ -ionra elegendően nagy (ellenirányú) koncentrációkülönbség értelemszerűen megakadályozta a kotranszport felléptét, de ez a határ a nátrium-ionra érvényes hajtóerő növelésével mind nagyobb értékek felé tolódott el. Azt találtuk tehát, hogy viszonylag nagy, akár tízszeres ellenirányú koncentrációkülönbség mellett is lehetséges a kotranszport fenntartása. Ugyanakkor megmutatkozott a különböző ionok közötti versengés is a pórusbeli pozíciókért, mivel kotranszport fennállása esetén a nátrium-ionra vonatkozó kisebb hajtóerő az  $X^+$ -ionra nagyobb áramsűrűséget eredményezett (a vizsgált körülmények között az adott ionra nagyobb hajtóerőnél mindig nagyobb pórusbeli átlagos betöltöttség adódott).

Eredményeink összességében alátámasztották azt a feltevést, hogy egyes biológiai ioncsatornák iontranszferének módjára a szűk póruson keresztül, kizárólag koncentrációkülönbséggel létrehozott, passzív kotranszport is elképzelhető lehetőség [Hille2001]. Ezt erősíti az a tény is, hogy szimulációinkban az irodalomban talált néhány vonatkozó laborkísérlet áramsűrűség-arányaihoz nagyon hasonló arányokat kaptunk.

### *3.3.3. Lokális egyensúlyok feltételezésével kombinált DMC módszer membrán-transzport szimulációjára*

Ha az előző alfejezet feltételei – jól kevert anyagtartályokkal közvetlenül érintkezésben levő néhány nm-es csatornák – nem állnak fenn, a membrán-transzport molekuláris szimulációja több akadályba is ütközhet. A korlátozott számítógépes kapacitásokból eredően közös problémájuk a kezelhető (valósághoz mérten) kis molekulaszám és rendszerméret, illetve mérsékelt szimulációs lépésszám. Az e nehézségek enyhítésére irányuló további módszertani fejlesztésünk [S2012c] kiindulópontja a stacionárius membrán-transzport egyik legnépszerűbb módszercsoportja volt (DCV [Heffelfinger1994, Furukawa1996]). Ezt finomítottuk tovább a Boda és Gillespie által javasolt NP+LEMC módszernek [Boda2012] a hajtóerő beállítására vonatkozó gondolatmenetével, és – elkerülve a DCV eljárásokban alkalmazott MD és MC lépések illesztésével összefüggő nehézségeket – kapcsoltuk össze a DMC módszerünkkel. A továbbiakban DMC+LEMC rövidítéssel jelölt új módszer kifejlesztésében a

legfontosabb felismerésünk a kontinuitási egyenlet áramainak DMC technikával, térfogatelemenként való számíthatósága volt (ezzel az anyagmegmaradást a molekuláris szimulációkhoz természetesebben illeszkedő módon vettük figyelembe). Az új, tisztán molekuláris szimulációs eljárásban tehát elhagyható volt az NP+LEMC módszerben használt transzportegyenlet, benne a külső adatként bevitt diffúziós együtthatókkal.

Az NP+LEMC eljárásban a kémiai potenciálnak a két szélső anyagtartály kémiai potenciálja közötti tartományban érvényes profilját egy szofisztikált iterációs eljárásban változtatják, úgy, hogy a térfogatelemekbe belépő és onnan kilépő anyagáramokra felírt megmaradási feltétel teljesüljön. Ezt az új módszerben – az áramok direkt szimulációs meghatározásának nagyobb statisztikai bizonytalansága miatt – robusztusabbra terveztük. Transzportirányban elnyújtott hasáb alakú szimulációs cellát használva, azt a hossza mentén M azonos hasábra szeleteltük, és a két legszélső térfogatelemet rögzített kémiai potenciálú anyagtartálynak tekintettük. Egy  $\alpha$  komponensre ezek kémiai potenciáljainak különbsége kifejezhető a köztes szomszédos térfogatelemek kémiai potenciáljainak különbségeivel:

$$\mu_{\alpha}^M - \mu_{\alpha}^1 = \sum_{i=2}^M \Delta\mu_{\alpha}^{i,i-1}, \quad (3.9)$$

ahol bal  $\rightarrow$  jobb transzportirányt feltételezve,  $\Delta\mu_{\alpha}^{i,i-1}$  az  $i$ . térfogatelemet határoló bal oldali fal két oldala között fennálló kémiai potenciálkülönbség. Egy-egy iterációs lépésben ezeket a kémiai potenciálkülönbségeket változtatjuk úgy, hogy az összes  $\Delta\mu_{\alpha,korr}^{i,i-1}$  korrekció együttesen zérust adjon (ebből következően,  $\mu_{\alpha}^M$  és  $\mu_{\alpha}^1$  változatlan értékei mellett a  $k$ . térfogatelem kémiai potenciálja  $k$ -ig tartó összegzéssel álljon elő). A feltétel teljesülését közvetetten, a  $j_{\alpha}^{i-1}$  áramsűrűségnek az adott iterációs lépésben a térfogatelemekre átlagolt  $\bar{j}_{\alpha}$  áramsűrűségtől való eltéréseivel vehetjük figyelembe:

$$\Delta\mu_{\alpha,korr}^{i,i-1} = A \cdot \min\left(1, \frac{s_{\alpha}}{\bar{j}_{\alpha}}\right) \frac{j_{\alpha}^{i-1} - \bar{j}_{\alpha}}{\max(j_{\alpha}^{i-1} - \bar{j}_{\alpha})}, \quad (3.10)$$

ahol  $s_{\alpha}$  a  $\bar{j}_{\alpha}$  átlaghoz tartozó szórás és  $A$  az egy iterációs lépésben érvényesített korrekció mértékének csillapítására szolgáló tapasztalati állandó. Ahogy a szimulált folyamat közel stacionáriussá válik,  $s_{\alpha}$  alakulása annak megfelelően korlátozza a megengedett korrekciókat kisebb értékekre. Az iterációhoz szükséges  $j_{\alpha}^{i-1}$  értékeket komponensenként egymástól függetlenül számolhatjuk, egyszerűen az egy szimulációs periódus során az adott térfogatelemet balról határoló falon átlépő részecskék számából. Egy szimulációs periódus megfelel

annak az iterációs lépésnek, amelyben a kémiai potenciál aktuális profilja nem változik, és egy adott térfogatelem tulajdonságainak beállítása/fenntartása a vonatkozó kémiai potenciálokkal vezérelt MC részecskebehelyezésekkel és részecskekivételekkel folyik. Így jutunk az aktuális koncentrációprofilhoz, miközben az adott periódusban érvényes áramsűrűségek meghatározására a translációs DMC lépések szolgálnak. A periódus befejeztével a fentiek szerint megváltoztatott kémiai potenciálokkal folytatódik a szimuláció, egészen addig, amíg a kémiai potenciál profilja elegendően stabil marad. Az ezután következő tetszőleges számú szimulációs periódus már a stacionárius rendszer tulajdonságainak átlagoló adatgyűjtésére használható fel.

A módszer tesztelésére választott rendszer csak a transzport irányában nem volt periodikus, ebben az irányban taszító falak határolták. A szimulációs cella elnyújtott hasábjának közepén, a cella teljes keresztmetszetében, hét lapból álló Powles-membránt [Powles1992] használtunk. Ennek egy-egy lapja (rétege) 32, laponcentrált köbös rácsszerkezetben levő, levágott LJ párpotenciállal kölcsönható centrumot tartalmazott, amelynek méretparamétere  $\sigma_m=0,27$  nm volt. A membránrétegek  $2^{1/6}\cdot\sigma_m$  távolságra voltak egymástól, és ezzel  $1,52\cdot\sigma_m$  átmérőjű pórusok jöttek létre. A szimulációkat egycentrumú levágott LJ kölcsönhatásokkal modellezett komponensek biner gázelegeivel végeztük, ahol a párpotenciálok közelítőleg a szén-monoxid, a hidrogén és a metán kölcsönhatásait írták le. Összehasonlításként MD alapú DCV szimulációkat (MD+DCV) futtattunk. A 3.5. táblázatban látható transzportadatok szerint azonos nagyságú hajtóerők esetén a membrán a könnyebb hidrogénre szelektív, de ha a másik komponens molekuláira jóval nagyobb hajtóerő hat, akkor a szelektivitás meg tud fordulni, és a másik komponens áthaladása lesz kedvezményezett. Ha a hidrogént metánra cseréljük, a szelektitás szintén megfordul. A pórusméret csökkentése ( $\sigma_m$  növelése) a membránt szelektívebbé teszi a kisebb méretű komponensre, és fordítva.

Míg az MD+DCV módszer esetén az áramsűrűségek számításához egyetlen eseménynek az egyik anyagtartályból induló részecskének a másik anyagtartályba érkezését tekinthetjük, az új eljárásban egymástól független eseményeként lehet számolni a részecskéknek az egyes szimulációs térfogatelemek falán való átlépésével. Ezzel az új eljárásban az ilyen hasznos mintavételek száma jóval több lesz, bár ugyanakkor a kémiai potenciál profiljának iterálása az áramsűrűségek fluktuációját növeli. Az új módszer



egyértelműen előnyösnek látszik, ha valamelyik betáplált komponensnek nagyon kicsi a koncentrációja, illetve a módszer hatékonysága az MD+DCV módszerrel szemben kevésbé tűnik érzékenynek a transzportirányú rendszer méret növelésére.

3.5. táblázat. A transzportszimulációkban kapott áramsűrűség-hányadosok. A Lennard-Jones kölcsönhatások többségében a párpotenciálok méretparaméterének  $2^{1/6}$ -szoros távolságánál voltak levágva. A zárójelben levő számok az átlageredmények statisztikai bizonytalanságát mutatják az adott szám utolsó értékes jegyeiben.  $\mu^* = \mu/\epsilon_{CO_2}$ ,  $T^* = k_B T/\epsilon_{CO_2}$ .

Rögzített konfigurációs kémiai potenciálok ( $\tilde{\mu} = \mu^*/T^*$ )	$T^*$	$\alpha/\beta$	$j_\alpha/j_\beta$	
			MD+DCV	DMC+LEMC
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-12, \tilde{\mu}_\beta^1=-6, \tilde{\mu}_\beta^M=-12$	1,22	CO/H <sub>2</sub>	0,033	0,034
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-12, \tilde{\mu}_\beta^1=-6, \tilde{\mu}_\beta^M=-12$	2,03	CO/H <sub>2</sub>	0,047	0,045
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-12, \tilde{\mu}_\beta^1=-6, \tilde{\mu}_\beta^M=-12$	3,03	CO/H <sub>2</sub> <sup>*</sup>	0,071	0,088
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-12, \tilde{\mu}_\beta^1=-6, \tilde{\mu}_\beta^M=-12$	3,03	CO/H <sub>2</sub>	0,057(4)	0,053
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-12, \tilde{\mu}_\beta^1=-6, \tilde{\mu}_\beta^M=-12$	3,03	CO/H <sub>2</sub> <sup>#</sup>	0,032	0,034
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-12, \tilde{\mu}_\beta^1=-6, \tilde{\mu}_\beta^M=-12$	3,03	CO/CH <sub>4</sub>	1,18	1,32
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-12, \tilde{\mu}_\beta^1=-6, \tilde{\mu}_\beta^M=-12$	3,98	CO/H <sub>2</sub>	0,064	0,058
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-12, \tilde{\mu}_\beta^1=-6, \tilde{\mu}_\beta^M=-12$	4,88	CO/H <sub>2</sub>	0,069	0,062
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-16, \tilde{\mu}_\beta^1=-10, \tilde{\mu}_\beta^M=-16$	1,22	CO/H <sub>2</sub>	1,81	2,11(1)
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-16, \tilde{\mu}_\beta^1=-10, \tilde{\mu}_\beta^M=-16$	2,03	CO/H <sub>2</sub>	2,61	2,46
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-16, \tilde{\mu}_\beta^1=-10, \tilde{\mu}_\beta^M=-16$	3,03	CO/H <sub>2</sub>	3,02	3,06
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-16, \tilde{\mu}_\beta^1=-10, \tilde{\mu}_\beta^M=-16$	3,98	CO/H <sub>2</sub>	3,15	3,33
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-10, \tilde{\mu}_\alpha^M=-16, \tilde{\mu}_\beta^1=-6, \tilde{\mu}_\beta^M=-16$	3,03	CO/H <sub>2</sub>	0,001	0,001
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-12, \tilde{\mu}_\beta^1=-6, \tilde{\mu}_\beta^M=-12$	2,44	CO/H <sub>2</sub> <sup>*</sup>	0,29	0,25
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-12, \tilde{\mu}_\beta^1=-6, \tilde{\mu}_\beta^M=-12$	3,03	CO/H <sub>2</sub> <sup>*</sup>	0,22	0,19(1)
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-12, \tilde{\mu}_\beta^1=-6, \tilde{\mu}_\beta^M=-12$	3,98	CO/H <sub>2</sub> <sup>*</sup>	0,17	0,15
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-12, \tilde{\mu}_\beta^1=-6, \tilde{\mu}_\beta^M=-12$	4,88	CO/H <sub>2</sub> <sup>*</sup>	0,15	0,13(1)
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-16, \tilde{\mu}_\beta^1=-10, \tilde{\mu}_\beta^M=-16$	2,44	CO/H <sub>2</sub> <sup>*</sup>	15,1	12,9
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-16, \tilde{\mu}_\beta^1=-10, \tilde{\mu}_\beta^M=-16$	3,03	CO/H <sub>2</sub> <sup>*</sup>	10,1	10,0(2)
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-16, \tilde{\mu}_\beta^1=-10, \tilde{\mu}_\beta^M=-16$	3,98	CO/H <sub>2</sub> <sup>*</sup>	8,8	8,4
$\tilde{\mu}_\alpha^1=-6, \tilde{\mu}_\alpha^M=-16, \tilde{\mu}_\beta^1=-10, \tilde{\mu}_\beta^M=-16$	4,88	CO/H <sub>2</sub> <sup>*</sup>	7,9	7,7(2)

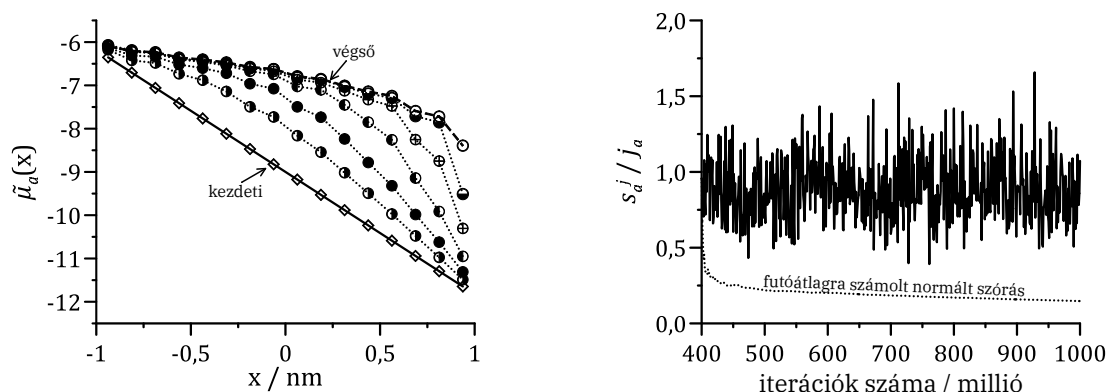
<sup>\*</sup> $\sigma_m=0,20$  nm

<sup>#</sup> $\sigma_m=0,30$  nm

<sup>\*</sup>a kölcsönhatások a Lennard-Jones párpotenciálok méretparaméterének 3,5-szeresénél levágva

A 3.15. ábra bal oldali ábrarészletén jól látható, hogy az iterációk számának növekedésével a kémiai potenciál profilja egyre kevésbé változik, és végül egy átlagos profil körül kezd el fluktuálni. Ha az iteráció szimulációs periódusa hosszabb, akkor adott iterációban nyilván megbízhatóbb kémiai potenciálokat lehet kapni az egyedi térfogatelemekre, és – ettől nem függetlenül – az áramsűrűségek statisztikus bizonytalansága is kisebb. Az  $s_\alpha/\bar{j}_\alpha$  normált szórás értékei a szimuláció egy köztes szakaszában általában elég nagy fluktuációval, de állandóságot mutatnak (3.15. ábra, jobb oldali ábrarészlet). A futóátlagra számolt

normált szórás viszont már monoton csökkenő görbét ad, vagyis megfelelően sok iterált kémiai potenciált az átlagolásba véve, szinte tetszőleges pontosság elérhető. A konkrét alkalmazásokban természetesen kompromisszumot kell találni az iterációk száma és a szimulációs periódusok hossza, illetve a kívánt pontosság között.



3.15. ábra. A kémiai potenciálra vonatkozó transzportirányú membránbeli profilok a 3.5. táblázat szürke háttérrel kiemelt sorában érvényes beállításokkal végzett DMC+LEMC szimuláció különböző szakaszaiban (baloldali ábrarészlet), és a normált szórás (pontvonallal a futóátlagra számolt normált szórás) az iterációk számának függvényében (jobb oldali ábrarészlet). A kémiai potenciálokat megjelenítő ábrarészleten a kezdeti, lineárisnak beállított profil és a végső profil közötti fokozatos átmenetet  $10^7$  szimulációs lépésből álló periódusokban kapott, eltérő szimbólumokkal jelölt görbék mutatják (a membrán közepe az  $x = 0$  koordinátaértéknél van).

Az NP+LEMC és a DMC+LEMC technika jól kiegészítheti egymást, és szimultán használatuk előnyös lehet. A transzportáramok számítására a DMC+LEMC direkt szimulációs módszer, de a jelenlegi processzorteljesítmények mellett a szimulációk sokáig tartanak. Az NP+LEMC módszerrel gyorsan kaphatók eredmények, bár bemeneti információként fel kell hozzá használni diffúziós állandókat. Az LEMC eljárásokban feltételezett lokális egyensúly természetesen csak közelítés, ha a térfogatelemek a molekuláris dimenziókhoz képest nem elegendően nagyok [Xu2006, Kjølstrup2008]. Valójában azonban a lokális egyensúly feltételezése az új eljárás működéséhez nem is okvetlenül szükséges.  $\mu$ -t ugyanis tekinthetjük olyan paraméternek, amelynek segítségével egy térfogatelemben részecskebehelyezés és -kivétel útján adott koncentráció tartható fenn. A szimulációban így nyert koncentrációprofil akkor lesz helyes, amikor a térfogatelemek belépő és kilépő áramsűrűségei abszolút értékükben egymással megegyeznek, és ezek az értékek egyúttal minden térfogatelemre azonosak lesznek.

## 4. A kaolinit interkalációjának és exfoliációjának szimulációja

### 4.1. Irodalmi áttekintés

Az előző fejezetben tárgyalt nanopórusos rendszerek közé sorolhatók a kismolekulák mérettartományába eső réspórusokkal rendelkező agyagásványok is, köztük a kaolinit. Mivel azonban a kaolinnal végzett kutatásaink módszerei és céljai jórészt különböztek a hagyományos adszorpció és transzport-vizsgálatokétól, ezeket az eredményeket különálló fejezetben mutatom be. A kaolinitre vonatkozó klasszikus szimulációink – vendégmolekulák bázislapok közé beépülésének (interkaláció) atomi szintű modellezésére és a kialakult szerkezetek elemzésére – annak idején az irodalomban az elsők között jelentek meg [S2008b, S2009b, S2010c]. Ekkortájt a kaolinitinterkaláció klasszikus szimulációjának egy közvetlen [Fang2005] és néhány távoli/közvetett [Smirnov1999, Warne2000, Tunega2004] előzményéről volt tudomásunk, és korábban mindenekelőtt mobilis kationokat tartalmazó, duzzadó agyagásványokkal (pl. montmorillonit) folytattak hasonló szimulációs vizsgálatokat (ld. pl. [Karaborni1996, Chávez2001]). A következőkben ismertetett munkáinkban szorosán együttműködtünk egyetemünk ez irányú kísérleti kutatásait folytató munkatársaival.

A kaolinit-vendégmolekula rendszerek legfontosabb mérhető jellemzője a lapkötegekben levő bázislapok távolsága [Bergaya2013]. A szimulációkból a stabil bázislaptávolságot  $\mu VT$ ,  $\mu pT$  vagy  $NpT$  szimulációkkal lehet/érdemes meghatározni [Skipper1991, Karaborni1996, Shroll1999, Chávez2001, Fang2005]. A  $\mu VT$  szimulációkat a merev vázú adszorbenseknél használt adszorpció szimulációkkal analóg módon, előre rögzített bázislaptávolságoknál végezzük. Ekkor a különböző vendégmolekula-betöltöttségeknél a réspórus-méret függvényében számolt  $dU/dV$  belső nyomás elemzéséből kaphatjuk a kísérleti laptávolságot (a külső nyomással egyező értéknél) [Shroll1999]. Az eljárás csak merev vázzal rendelkező kaolinitmodellel működhet, és a tapasztalat szerint nagy az elemzés statisztikai bizonytalansága.  $\mu pT$  sokaság (precízebben,  $\mu_{\text{vendégmolekula}} N_{\text{kaolinitlap}} pT$  sokaság) használatával elvileg elegendő egyetlen futtatást végezni, hogy az adott nyomáson és hőmérsékleten kialakuló stabil bázislaptávolságot és betöltöttséget megkapjuk. Ehhez azonban pontosan kell ismerni a vendégmolekuláknak a kaolinit szemcsékkel közvetlen kontaktusban elképzelt,

adott nyomású és hőmérsékletű tömbfázisának  $\mu$  kémiai potenciálját. Az eredmények érzékenysége  $\mu$  pontatlanságára meglehetősen nagy, miközben a szokásos alkalmazási körülmények mellett az interkalálószerék tömbfázisa folyadékállapotú (ahol  $\mu$  meghatározása egyébként is sokszor nehézségekbe ütközik). A gyakorlatban a probléma sokszor úgy is megnyilvánul, hogy hiába indítjuk a  $\mu$ P-T szimulációt valamilyen becsült és reálisnak tűnő vendégmolekulabetöltöttséggel, illetve laptávolsággal, az végül a zérus betöltöttséghez tartozó laptávolságot találja meg. Ezzel összefüggésben az is időről-időre felmerülő dilemma, hogy a számítások konvergenciájához elegendő lesz-e az adott szimulációt jellemző sikeres részecskebehelyezések és -kivételek száma/aránya: a tapasztalat szerint ez a fajta  $\mu$ P-T szimuláció kisebb méretű és merev kémiai kötésekkel modellezett vendégmolekulákkal működhet kielégítően. A leginkább robusztus az Np-T szimulációs megoldás, amellyel előre beállított interkalált mennyiség függvényében szimulációs átlagként kapunk bázislaptávolságértékeket. Az adott nyomás és hőmérséklet mellett nyert görbe ott utal a stabil bázislaptávolságra, ahol a bázislaptávolság értéke a betöltöttség viszonylag széles tartományában számottevően nem változik [Fang2005, S2009b].

#### *4.1.1. A kaolinit interkalációja és exfoliációja*

A kaolinit a rétegszilikátok alosztályába tartozó agyagásvány, szemcséi bázislapok könyvszerű csomagjaiból állnak [Bergaya2013]. A bázislapok semleges töltésűek, de kétféle sík egymásra rétegződése enyhe polárosságot kölcsönöz nekik. Az egyik sík  $\text{SiO}_4$  tetraédres elemekből felépülő réteg, szabályos hatszöges elrendeződéssel, amely egy oxigénatomon keresztül egy oktaédres (dioktaédres) szerkezetű  $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$  réteghez kötődik. C1 szimmetriájú,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  összegképletű egységcellájának rácsparaméterei a következők:  $a = 0,5154$  nm,  $b = 0,8942$  nm,  $c = 0,7391$  nm,  $\alpha = 91,93^\circ$ ,  $\beta = 105,05^\circ$  és  $\gamma = 89,80^\circ$  [Bish1993] (a rács illusztrációja a kapcsolódó eredmények ábráin szerepelni fog, ld. pl. 4.2. ábra). A kaolinit lapjait hidrogénhid-kötések nagyon erősen tartják egymástól 0,713 nm távolságban. A lapok közötti térbe azonban néhány kisebb poláros molekula spontán módon be tud épülni (interkaláció), részben felszakítva a hidrogénhid-kötéseket. Ekkor általában 1 nm közelébe eső bázislaptávolsággal rendelkező stabil komplexek jönnek létre [Lagaly2013]. A kisebb molekulákat időnként megkísérlik lecserélni egy lépésben, spontán módon interkalálódni nem képes, nagyobb helyigényű molekulákra

[Detellier2013]. Így, több lépésben, egyre nagyobb bázislaptávolságú kaolinit-komplexeket tudnak létrehozni. Többlépéses interkaláció során a kaolinit lapjai olyan mértékben is eltávolodhatnak egymástól, hogy a szerkezet stabilitása megszűnik. Ekkor delamináció, vagyis a kaolinit szemcséinek kisebb lapkötegekre esése, esetleg exfoliáció, vagyis a szemcsékről egyedi lapok leválása megy végbe [Gardolinski2005, Kuroda2011, S2017b]. A vendégmolekulákkal létrehozott kaolinitkomplexeknek vagy az egyedi lapokból végül kialakuló görbült/tekerces szerkezeteknek [Li2015] számos felhasználása lehet: készülhet ezekből pl. adalék- vagy töltőanyag, katalizátorhordozó, speciális célú adszorbens, funkcionizált felületű szenzor [Dedzo2016].

## **4.2. A kaolinit interkalációjának és exfoliációjának szimulációja: eredmények**

### *4.2.1. Kezdeti interkalációs szimulációk kaolinnal*

A kaolinit interkalációjával kapcsolatos első munkáinkban [S2008b, S2009b, S2010c] mind a három említett sokaságon ( $\mu$ VT,  $\mu$ pT és NpT) végeztünk MC szimulációkat. Ezekben a szimulációkban merev kémiai kötések feltételező LJ+Coulomb típusú potenciálmodelleket használtunk (kaolinit: [Fang2005, Smirnov1999], dimetil-szulfoxid: [Luzar1993], formamid: [Jorgensen1985], karbamid: [Duffy1993], kálium-acetát: [Hess2009]). A kaolinitrács periodicitását kihasználva, minden irányban periodikus határfeltétel alkalmazásával elegendő volt csak pár száz atomból álló és viszonylag kevés kaolinitlappal szimulációkat végrehajtani (virtuálisan „végtelenített” lapok). A szűk réspórusba történő részecskebehelyezés nehézségei miatt a  $\mu$ VT és  $\mu$ pT szimulációkban a konfigurációs irányítás [Siepmann1992, Frenkel2002] elforgatás szerinti irányításra redukált technikáját alkalmaztuk. A szimulációk általában így is lassú konvergenciája miatt mindig többszörösen keresztellenőrzött adatokat fogadtunk el. Az elsődleges interkalálószeretek közül vizsgáltuk a dimetil-szulfoxid, a formamid, a karbamid és a kálium-acetát lapközi térbe való beépülését. A nagyobb molekulaméretű karbamid és kálium-acetát esetében már csak az NpT szimulációk szolgáltattak megbízható eredményeket. A 4.1. táblázat azt mutatja, hogy a szimulációkkal kétféle stabil bázislaptávolságot találtunk, miközben a röntgendiffrakciós kísérleti eredmények többségüknél csak egyetlen ilyenre utalnak.

4.1. táblázat. Kaolinit-vendégmolekula komplexek számított stabil bázislaptávolságai ( $d_{001}$ ) és vendégmolekula-tartalma ( $n$ ) kísérleti eredményekkel összehasonlítva. A karbamidra és a kálium-acetátra kapott eredmények csak NpT szimulációkból származnak (ezekre az anyagokra a munkatársaim saját kísérleti eredményei („saját kísérlet”) jól egyeznek az irodalmi adatokkal).

vendégmolekula	$d_{001}/\text{nm}$ (szim.)		$d_{001}/\text{nm}$ (kísérlet)	$n/(\text{mol}/\text{kg})$ (szim.)		$n/(\text{mol}/\text{kg})$ (kísérlet)
	298 K	353 K	333 K	298 K	353 K	333 K
dimetil-szulfoxid	1,113	1,116	1,12 [Adams1980, Tunney1993, Hayashi1995]	3,2	2,9	0,9 [Hayashi1995]
	1,530	1,570		6,3	6,4	2,9 [Adams1980] 3,2* [Tunney1993]
formamid	1,069	1,080	1,01 [Lagaly1984]; 1,04* [Churchman1984]	4,7	4,8	3,0 [Vágvölgyi2008]
	1,434	1,429		9,8	9,1	
karbamid	1,07		1,07* (saját kísérlet [S2009b])	3,1		3,3* (saját kísérlet [S2009b])
	1,54			6,0		
kálium-acetát	1,10		1,17* (saját kísérlet [S2010c])			
	1,44		1,40* (saját kísérlet [S2010c])			

\* szobahőmérsékletű kísérlet

A hőmérséklet növelése az eredményeket minőségileg nem befolyásolta, és a kisebbik számított laptávolságok a kísérleti adatokkal megfelelő egyezéseket adtak. A kaolinitlapok között számított vendégmolekula-mennyiségek a kísérleti adatokhoz esetenként csak mérsékeltten hasonlítottak, de tudni kell, hogy a laborkísérletekben ez az adat – a kaolinit szemcsék külső felületén való anyagmegkötődésnek a mért adatokat befolyásoló hatása miatt – nagyon bizonytalan. Az alkalmazott potenciálmodell hiányosságainál fogva ugyan a kálium-acetátra kevésbé volt jó az egyezés a kísérleti eredményekkel, azonban ez volt az az anyag, amelynél mind kollégáim, mind az irodalom laborkísérletei a kétféle stabil bázislaptávolság létezésére utaltak. Ennél az anyagnál munkatársaim oldat-interkalációs kísérletei rögtön a nagyobb bázislaptávolságú (valószínűsítetten víztartalmú) komplexet adták, és csak 110°C hőmérsékleten való szárítás után, illetve a levegő nedvességtartalmának kizárása mellett jött létre a kisebb bázislaptávolságú komplex. A szimulációkkal kapott kétféle respórusméretű kaolinit-vendégmolekula komplexek szerkezetére vonatkozó elemzéseket ezekben a munkákban végeztünk először, és a kisebb laptávolságok esetén egyrétegű, a nagyobbak esetén kétrétegű vendégmolekula-elrendeződéseket tapasztaltunk. Az elemzési módszereket és az e rendszerekre általánosnak tekinthető megállapításainkat részletesebben más vizsgálatok kapcsán később említem.

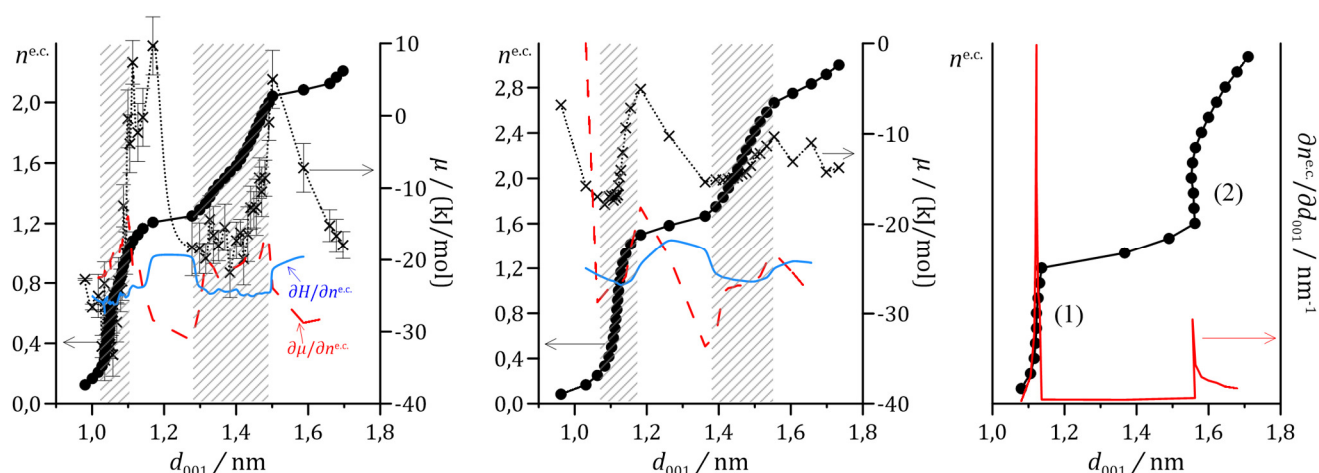
#### 4.2.2. Kaolinit-vendégmolekula rendszerek stabilitásának vizsgálata

A kaolinit-vendégmolekula rendszerek stabil bázislaptávolságának megállapítására – a szakirodalmi javaslatnak megfelelően [Fang2005] – NpT szimulációkkal bázislaptávolságokat határoztunk meg a kaolinit réspórusának különböző elképzelt betöltöttségeihez. Ezután az interkalált molekulák mennyiségét a kapott bázislaptávolságok függvényében ábrázolva, kerestük azt a tartományt, ahol a betöltöttség változtatása minimális változást jelent a bázislaptávolság értékében, és stabil bázislaptávolságként ennek a tartománynak egyetlen jellemző értékét vettük (az ebben a tartományban általában felismerhető inflexiós pontot).

Jobban megvizsgáltuk a kérdést [S2016b] két különböző részletességű potenciálmodell-rendszerrel: az egyikkel (I.) MC, a másikkal (II.) MD szimulációkat végeztünk, és a szimulációkban meghatároztuk a kaolinitlapok közé beépült vendégmolekulák kémiai potenciálját. Mivel a tanulmányozott, viszonylag sűrű rendszerekben a Widom-féle virtuális részecskebeillesztéses módszer [Widom1963] csak nagy hibával szolgáltatott eredményt, az NpT MC szimulációkban a 3.2.2. alfejezetben leírt adaptív módszert használtuk, az NpT MD szimulációkban pedig hagyományos termodinamikai integrálást [Frenkel2002, Anwar2005]. Ez utóbbi eljárás használata minden betöltöttségnél valójában 10 különböző szimulációt jelentett. A szimulációk szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson folytak, és mindkét potenciálmodell a metanolt, mint interkalálószeret modellezte.

A 4.1. ábrán a vonalkázott területek jelölik a stabil bázislaptávolságokhoz tartozó releváns tartományokat (bal oldali és középső ábrarészlet). Az elméletileg helyes tartományt a kémiai potenciál vendégmolekulák száma szerint képzett deriváltja görbéi mutatják meg: a termodinamikai stabilitás feltétele szerint a részecskeszám függvényében ezek a deriváltak (a rendszer szabadentalpiájának második deriváltjai) pozitívak. Ezek, az ábrán vonalkázással jelölt tartományok, láthatóan jól összevágznak a betöltöttség vs. bázislaptávolság görbék elemzéséből kapható tartományokkal (természetesen ahhoz képest, hogy a viszonylag nagy statisztikus hibával terhelt adatsorokat még deriválni kellett). Érdekességként azt is érdemes megemlíteni, hogy a kémia potenciált a rendszer entalpiájának vendégmolekulák száma szerint képzett deriváltjával közelítve is helyes trendeket nyertünk (minimummal jellemezhető görbeszakaszok a vonalkázott tartományon belül). Ez azt jelzi, hogy e rendszerekben a vendégmolekula kémiai

potenciáljában az energetikai járulék a döntő, és az entrópiajárulék lényegesen kisebb.



4.1. ábra. A vendégmolekulák mennyisége ( $n^{e.c.}$ ), konfigurációs kémiai potenciálja ( $\mu$ ) és annak részecskeszám szerinti deriváltja (szaggatott piros görbe) MC szimulációkból (I. rendszer, bal oldali ábrarészlet) és MD szimulációkból (II. rendszer, középső ábrarészlet) a bázislaptávolság ( $d_{001}$ ) függvényében. A vonalkázott területek jelölik a stabil bázislaptávolság-tartományokat. ( $n^{e.c.}$ : a vendégmolekulák száma a kaolinit elemi cellájára vonatkoztatva; folytonos kék görbe: a rendszer entalpiájának részecskeszám szerinti deriváltjával közelített eredmény). Jobb oldali ábrarészlet: a vendégmolekula-tartalom vs. bázislaptávolság általánosított jelleg-görbéje és annak részecskeszám szerint vett deriváltgörbéje.

A 4.1. ábra fontos bizonyítékul szolgál arra, hogy az alkalmazott, NpT szimulációsorozatra épülő módszer a stabil bázislaptávolság meghatározására helytálló. Az interkalálószer tömbfázisával való közvetlen kontaktus megszűntetése után kialakult interkalátum-rendszerek stabil bázislaptávolsága helyett azonban jobb volna stabilitási tartományról beszélni. Az, hogy a vendégmolekulák számának függvényében egy viszonylag széles stabilitási tartomány létezik, a kísérleti korlátokon túl lehet egy másik magyarázata a kísérleti és számított interkalált mennyiségek gyakori nagy eltérésének. A fentiek tükrében elképzelhető, hogy a kísérletekben egyszerre többféle, különböző betöltöttségekkel, de közel azonos réspórusméretekkel rendelkező kaolinit szemcse is jelen van. Egyetlen stabil bázislaptávolság-adat helyett egy szűk stabilitási tartománnyal számolva már ideális esetre is értelmezhetjük a kísérletekben tapasztalt röntgendiffrakciós csúcskiszélesedéseket (természetesen a csúcskiszélesedésnek a kísérletekben több más ismert oka is van). Ugyanakkor, az egyértelmű értékhozzárendelést segíti, hogy a vendégmolekula-tartalom vs. bázislaptávolság görbe releváns stabilitási tartományának közepén vagy felső kétharmadánál tipikusan megtalálható egy



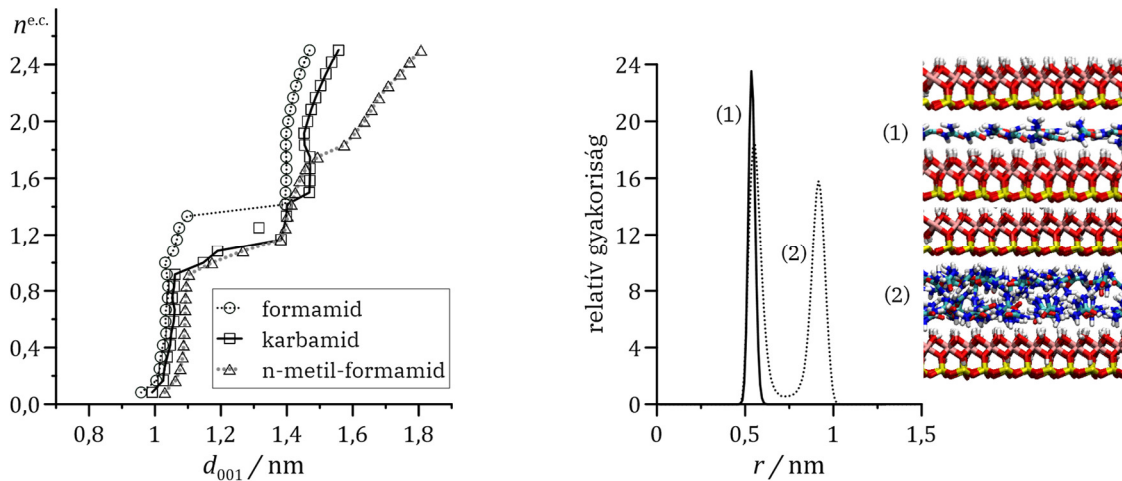
inflexiós pont, amely a megfelelő deriváltgörbén egy csúcsot ad (4.1. ábra, jobb oldali ábrarészlet). Az ebben a pontban érvényes bázislaptávolság pl. a röntgendiffrakciós csúcsok kezelésével analóg módon vehető a stabil komplexre jellemző bázislaptávolságnak.

#### *4.2.3. MD szimulációs predikciók interkalációra flexibilis molekulamodellekkel*

A kezdeti szimulációs vizsgálatok felvetették a kétféle stabil bázislaptávolság létezésének lehetőségét, de a kísérletek többségével meglevő ellentmondás feloldására azt feltételeztük, hogy ezek között a bázislaptávolságok között a valóságban többnyire áthidalhatatlan energiagát van. A szimulációs eredmények persze nyilvánvalóan az alkalmazott potenciálmodellek jóságától is függenek. Az eredetileg használt, merev kémiai kötéseket feltételező potenciálmodellek különösen a kaolinit esetén számítottak erős egyszerűsítésnek, mivel így a lapok nem tudtak eléggé idomulni az interkalációs körülményekhez (adott esetben görbülni vagy némileg tágulni). Emiatt később áttértünk realisabb, flexibilis potenciálmodellek használatára. Időközben az irodalomban javasoltak egy pontosnak tűnő flexibilis potenciálmodellt a kaolinitra (INTERFACE [Heinz2013], ld. Függelék), így az interkalálószeretek esetén is váltottunk, és a teljesen flexibilis (intramolekuláris kölcsönhatásokat is leíró) CHARMM potenciálmodell-rendszer [Brooks1983] keretében dolgoztunk tovább. Ezzel párhuzamosan – a részecskebeillesztési nehézségek miatt – végleg az NpT szimulációk mellett döntöttünk, és egyúttal áttértünk MD környezetre. Az MD szimulációk a flexibilis modellek kezelésére és a többprocesszoros, párhuzamosított számításokra kedvezőbbek. Mivel időközben a kutatóhelyen kiépült egy számítógépes klaszter, ennek kapacitásbeli előnyeit a továbbiakban a GROMACS programcsomag [Berendsen1995, Hess2008] használatával aknáztuk ki. Így a korábbiakhoz hasonló nagyságrendű tényleges számítási időszükséglet mellett nagyobb méretű rendszerekkel és összetettebb modellel vizsgálhattuk a kaolinit interkalációját, miközben a szükséges NpT MD szimulációs sorozatok elemszáma és részletessége is kevésbé volt korlátokhoz kötve. A továbbiakban ilyen módon tanulmányoztunk kaolinitlapok közé közvetlenül bevihető, elsődleges interkalálószeretekkel (pl. különböző amidok és acetátok), illetve a lapok közé egy lépésben be nem vihető interkalálószeretekkel (metanol, hexil-amin) kialakuló komplexeket.

Az elsődleges interkalálószerke egy kémiaailag egymással rokon vegyületekből álló csoportját [S2018] együtt vizsgáltuk. A formamid, a karbamid és az n-metil-formamid interkalációs kísérleti eredményeit [Ledoux1966, Olejnik1970, Detellier2013] összehasonlítva, ezeknek a kaolinit-amid komplexeknek a bázislaptávolságai 1,0 és 1,1 nm között csupán a molekulák kis méretkülönbségéből adódó eltéréseket tükröznek. A kaolinit esetében itt már az INTERFACE [Heinz2013] potenciálmodellel dolgoztunk. A vendégmolekulákra alkalmazott flexibilis potenciálmodellek kapcsán megjegyzendő még, hogy az általános CHARMM keretrendszeren [Bjelkmar2010] belül a CHARMM27 potenciálmodell-rendszer CGenFF v.2b8 kiterjesztését [Vanommeslaeghe2010] használtuk, illetve a karbamidra az irodalom alapján [Caflisch1999] módosított töltéssparamétereket. A karbamid kaolinitkomplexének vizsgálata kiváltképp érdekesnek tűnt, mert amellet, hogy a karbamid kevésbé környezetkárosító anyag, többlépes interkalációs kísérletekben [S2015, S2017b] másoknál kedvezőbbnek bizonyult.

A 4.2. ábra bal oldali ábrarészletén a 298 K hőmérsékleten és 101,3 kPa nyomáson kapott legfontosabb szimulációs eredményeink láthatók (betöltöttség vs. bázislaptávolság). Hasonlóan a korábbiakhoz, az itt alkalmazott flexibilis párpotenciálokka is a kísérleti értékekhez igen közeli bázislaptávolságokhoz jutottunk: 1,04 nm-t határoztunk meg a formamidra (kísérlet: 1,04 nm [Churchman1984]), 1,06 nm-t a karbamidra (kísérlet: 1,07 nm [Lagaly2013]) és 1,08 nm-t az n-metil-formamidra (kísérlet: 1,08 nm [Lagaly2013]). Minden anyagra továbbá egy második stabil bázislaptávolság-érték is megállapítható volt: a formamidra, a karbamidra és az n-metil-formamidra sorrendben 1,40 nm-t, 1,47 nm-t és 1,49 nm-t kaptunk. Ez utóbbi értékek meghatározásának azonban jóval nagyobb volt a bizonytalansága, és egyelőre nem bizonyítható, hogy valóban létező komplexekről van szó. A 4.2. ábra jobb oldali ábrarészletén a karbamidra ábrázoltuk a vendégmolekulák tömegközéppontjainak sűrűségeloszlását a réspórusokban (ebben a másik két anyag is minőségileg tökéletes hasonlóságot mutatott). A sűrűségeloszlásokból a vendégmolekuláknak a kisebb bázislaptávolságoknál ((1)-es jelű komplex) detektálható egyrétegű elrendeződését, illetve a nagyobb bázislaptávolságoknál ((2)-es jelű komplex) tapasztalható élesen elkülönülő két rétegből álló szerkezetét szimulációs pillanatképek elemzésével is megerősítettük.

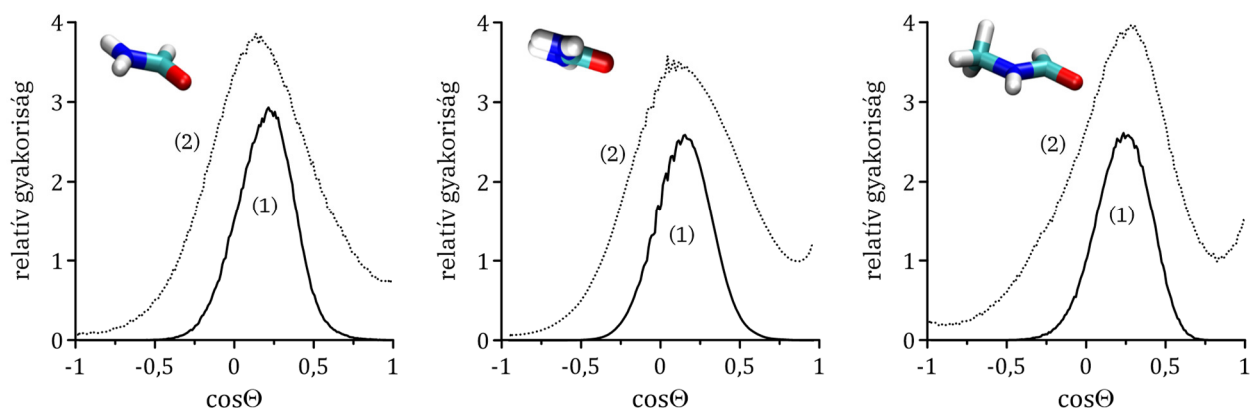


4.2. ábra. A vizsgált amidok réspórusbeli mennyisége a kaolinit NpT MD szimulációkban számított bázislaptávolsága függvényében 298 K hőmérsékleten and 101,3 kPa nyomáson (bal oldali ábrarészlet), illetve sűrűségprofil a réspórusbeli karbamid esetén, jellemző szimulációs pillanatképpel, az (1)-es típusú (folytonos vonal) és a (2)-es típusú (szaggatott vonal) komplexre (jobb oldali ábrarészlet).

$n^{e.c.}$ : a vendégmolekulák száma a kaolinit elemi cellájára vonatkoztatva;  $r$ : a pórus felé oktaédes felületét mutató kaolinitlap tömegközéppontjától a lapra merőlegesen mért távolság. (A szimulációs pillanatképeken az atomok színezésére a CPK szíkonvenciót használtuk, kivéve a szénatomot, ami ciánkék.)

A részletesebb szerkezetvizsgálatok főbb eredményei a 4.3. ábrán láthatók, és ezek alapvetően szintén az anyagok hasonlóságait tükrözik. A vízszintes tengelyeken megjelölt  $\Theta$  szög a molekulák  $O \rightarrow C$  kötésvektorának a kaolinitlapok normálisával bezárt szöge [Jedlovsky2002, Jedlovsky2004], ahol a definíció szerint a normális iránya az egyik lap oktaédes felületétől a vele szemben levő szomszédos lap tetraédes felülete felé mutat. Az (1)-es típusú komplexeknél a Gauss-eloszláshoz hasonló  $\cos\Theta$  függvények csúcspozíciói többé-kevésbé a lapokkal párhuzamos molekulaorientációkat sugallnak,  $72^\circ$  és  $84^\circ$  között változó szögértékekkel. A (2)-es típusú komplexeknél ezekhez képest csak kis eltérések vannak, azt kivéve, hogy a kétrétegű elrendeződésből és a nagyobb rendelkezésre álló pórustérből fakadóan a vendégmolekulák eloszlása diffúzabb. A kaolinitlapok síkja és a molekulák O-C-N síkja normálisával definiálható szög [Jedlovsky2002, Jedlovsky2004] párhuzamosan végzett mintavételezésével a molekulák pontos beállítására vonatkozó eloszlás is megkapható. Az így nyert komplex eloszlásokból megállapíthatóak voltak a vendégmolekulák ábrán látható legvalószínűbb – az (1) és (2) esetekre gyakorlatilag azonos – beállításai (az ábrán a kaolinitlapok síkját a vízszintes síkban vettük). Ez alapján kimondható, hogy a vendégmolekulák a réspórusban

általában a kaolinitlapokkal közel párhuzamosan helyezkednek el, de amennyire a térbeli korlátok engedik, próbálnak az amincsoportjukkal a tetraéderes, a karbonilcsoportjukkal az oktaéderes kaolinitréteg felé orientálódni. Így van a legnagyobb esélyük a kaolinit tetraéderes rétegének oxigénatomjaival és oktaéderes rétegének hidroxil-csoportjaival hidrogénhíd-kötések kialakítására.

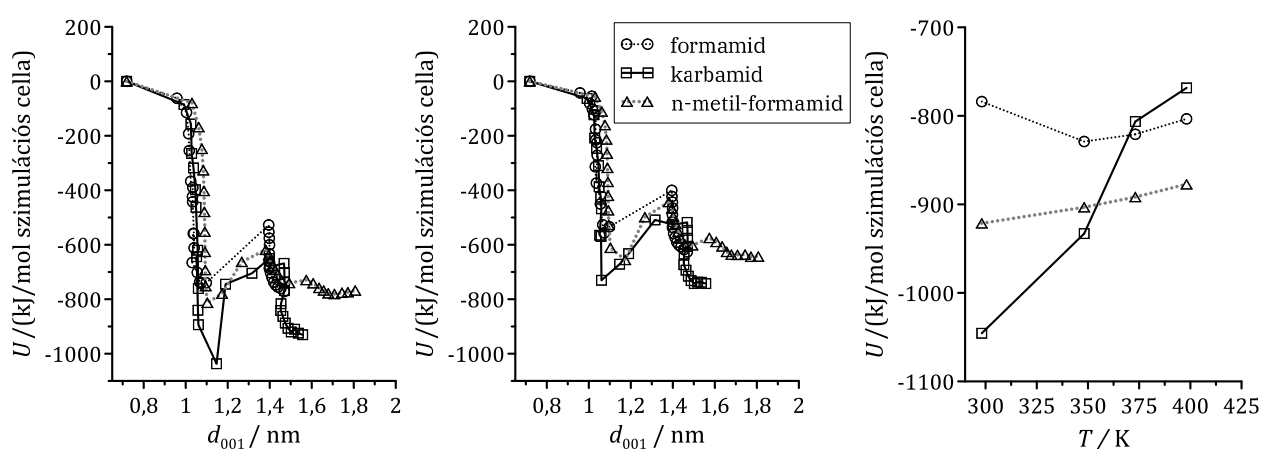


4.3. ábra.  $\Theta$  szög eloszlása formamidra (bal oldali ábrarészlet), karbamidra (középső ábrarészlet) és n-metil-formamidra (jobb oldali ábrarészlet) az (1)-es típusú (folytonos vonal) és (2)-es típusú (szaggatott vonal) komplexekre NpT MD szimulációkból 298 K hőmérsékleten and 101,3 kPa nyomáson. A molekulaképek a vendégmolekulák legvalószínűbb elhelyezkedését mutatják a réspórusban, ha a kaolinitlapok a vízszintes síkban vannak. (Az atomok színezésére a CPK szinkonvenciót használtuk, kivéve a szénatomot, ami ciánkék.)

A hidrogénhíd-kötések elemzésére az (1)-es típusú rendszerekben meghatároztuk a megfelelő parciális párkorrelációs függvényeket. A karbonilcsoportok oxigénatomjainak a kaolinit oktaéderes külső hidroxilcsoportjai hidrogénatomjaival vett párkorrelációs függvényei mindhárom anyag esetében 0,20 nm-nél intenzív első csúcsot adtak, amely egyértelműen hidrogénhíd-kötések kialakulására utal. Ezzel szemben a formamid és az n-metil-formamid hidrogénatomjainak a kaolinit tetraéderes rétegének oxigénatomjaival vett párkorrelációs függvényei 0,20 nm-nél elenyészően kis értékeket adtak, a függvények csak a 0,22-0,25 nm-es tartományban indultak intenzív növekedésnek, és maguk az első csúcsok 0,3 nm és 0,4 nm között jelentkeztek. A karbamid esetében ugyanakkor 0,2 nm-nél már mutatkozott egy erőteljes váll, a 0,35 nm-es csúcshoz tartozó függvényérték kb. negyedével. Ezt azzal együtt értékelve, hogy az atomi sűrűségeloszlások alapján a vendégmolekulák hidrogénatomjai (molekulageometriai okokból is) a teljes rendelkezésre álló pórustérben előfordultak, azt jelenti, hogy a karbamid négy hidrogénatomja

közül egyszerre mindig csak egy alakított ki jellegzetes hidrogénhíd-kötést a tetraédes kaolinitréteg oxigénatomjaival. Ez utóbbi persze kvalitatíve kimondható a másik két anyagra is, de náluk a tetraédes réteggel létesített H-O kapcsolatok gyengébbek. Mindezek alapján megállapítható, hogy a karbamid a másik két anyaghoz képest kiegyenlítettebb módon képes a kétféle kaolinitréteggel O-H/H-O kapcsolatokat kialakítani.

A vendégmolekulák és a réspórusokat közrefogó kaolinitlapok között fellépő kölcsönhatási energiákat is kiszámítottuk a komplexekre. A 4.4. ábra bal oldali és középső ábrarészletén látható görbék bizonyos szempontból a betöltöttség vs. bázislaptávolság görbék információtartalmát erősítik: az energiaminimumok felé tartó közel függőleges szakaszaik a stabil bázislaptávolságokat adják. Fontos többletinformációjuk viszont az, hogy a vendégmolekulákkal telt pórus belseje felé az oktaédes felületükkel néző kaolinitlapok szignifikánsan erősebb kölcsönhatásban vannak a vendégmolekulákkal (az irodalomban általában logikusan feltételezik a kaolinit oktaédes rétegének kitüntetett szerepét, de ennek kísérleti kimutatása nem könnyű).



4.4. ábra. Átlagos kölcsönhatási energiák a vendégmolekulák és az őket közrefogó kaolinitlapok között a bázislaptávolság függvényében NpT MD szimulációkból, ha az oktaédes felület (bal oldali ábrarészlet) vagy ha a tetraédes felület (középső ábrarészlet) néz a pórus belseje felé, illetve a két lappal vett kölcsönhatási energiák összege a hőmérséklet függvényében az (1)-es típusú komplexekre (jobb oldali ábrarészlet). A számított adatok statisztikai bizonytalansága nem haladja meg a szimbólumok méretét.

A hőmérséklet függvényében is megvizsgáltuk a vendégmolekulák kölcsönhatási energiáit az őket közrefogó kaolinitlapokkal. A 4.4. ábra jobb oldali ábrarészletén látható energiaviszonyok magyarázatot adnak a munkatársak többlépéses exfoliációs kísérleti tapasztalataira, amely szerint szobahőmérsékleten e

kísérletekben az interkalált karbamid a többi elsődleges interkalálószerhez képest nehezebben távolítható el a lapok közül, ám 100°C-on (pl. egy metanolos mosással) a legkönnyebben lecserélhetővé válik [S2015, S2017b]. A karbamiddal létrejött (1)-es típusú kaolinitkomplexben a molekulák mobilitását leíró Van Hove-féle korrelációs függvény [VanHove1954] szobahőmérsékleten a többi anyagéhoz képest a molekulák nagyobb rendezettségét mutatta a lapok között, ami nyilván összefüggésben van a tömbfázisú karbamid nagyobb olvadáspontjával (406 K). Ehhez az olvadásponthoz közelítve azonban a kölcsönhatás a másik két anyagnál gyengébbé válik, ami azt jelenti, hogy a komplex könnyebben megbontható lesz.

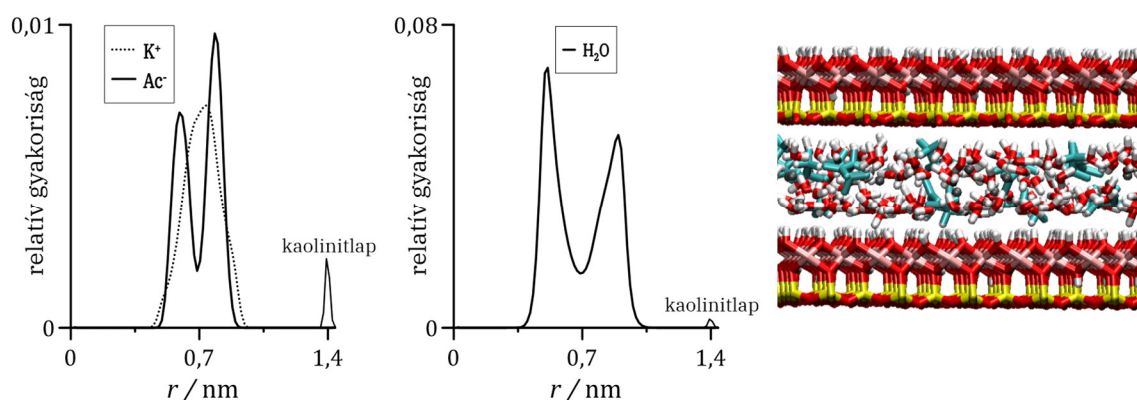
Más számításaink szerint [S2017b], a többlépéses exfoliációs kísérletekben még gyakran használt elsődleges interkalálószer, a dimetil-szulfoxid kaolinitlapokkal való kölcsönhatási energiája is a 4.4. ábra jobb oldali ábrarészletén látható, n-metil-formamidra jellemző görbéhez hasonló képet mutat (nagyjából -890 kJ/mol és -800 kJ/mol közötti kismértékű egyenletes növekedéssel, 400 K közelében már negatívabb értéket ad, mint a karbamid). Így a karbamid ezzel az anyaggal szemben is előnyösebben alkalmazható, amikor az a cél, hogy egy primer komplex kialakítása után könnyen lehessen más molekulák bevitelével továbblépni nagyobb bázislaptávolságú komplexek felé. Megfigyeléseink alapján végül ötletet tudtunk adni kísérletes kollégáinknak egy új, jóval hatékonyabb exfoliációs eljárás kidolgozásához [S2017b]. Ebben a könnyen preparálható kaolinit-karbamid primer komplexet cetil-trimetil-ammónium-klorid metanolos oldatában 100°C-on egy napnál rövidebb ideig kell kezelni ahhoz, hogy egyedi kaolinitlapokat tudjanak leválasztani. Az eredeti, sok napos, hetes időszükséglettel rendelkező háromlépéses eljárás a metanolt köztes interkalálószerként alkalmazza, a cetil-trimetil-ammónium-klorid végső bevitele előtt.

A fenti szerkezetelemzések reprezentatívnak tekinthetők más vizsgált elsődleges interkalálószerekre is (a hasonló elemzésekből ezeknél dolgozatomban csak válogatott részleteket mutatok be). Mindegyikük esetében azt tapasztaltuk, hogy a megállapított kisebb stabil bázislaptávolságnál egyrétegű vendégmolekula-elrendeződés érvényesül, és (észszerű reprezentatív síkot definiálva a molekulákra) a molekulák átlagos síkja csak kissé tér el a kaolinitlapokkal párhuzamos síktól. Ez a kis eltérés a dipólusaiknak a tetraédes kaolinitréteg felé való orientálódásra törekvéséből következik. Amennyiben a számításokban nagyobb stabil bázislaptávolságú komplex is kimutatható, az

általában kétrétegű vendégmolekula-elrendeződéssel valósul meg, a molekulaorientációk eloszlása itt szélesebb/diffúzabb, és a molekulák dipólusvektorai jobban tudnak a tetraédes kaolinitréteg felé irányulni.

A kísérleti tapasztalatok szerint a kálium-acetáttal és az ammónium-acetáttal levegőn, spontán módon létrejövő komplexek az egylépeses direkt interkalációval képződő kaolinitkomplexek közül a legnagyobb bázislap-távolságúak, és így ezek egyes exfoliációs kísérletsorozatok fontos előanyagai. A részletesebb potenciálmodellekkel (CHARMM27) végrehajtott szimulációinkban ezért visszatértünk a kálium-acetátra is [S2014b]. Új MD szimulációkat végeztünk 298 K hőmérsékleten és 101,3 kPa nyomáson, miközben a munkatársak további célzott interkalációs kísérleteket folytattak az anyaggal. Megjegyzendő, hogy az INTERFACE potenciálmodellt [Heinz2013] megalkotói eredetileg csak a kaolinnal rokon ásványokra tesztelték, és az első tesztelést magára a kaolinitra – ennek a munkának a kapcsán – mi végeztük el. Miközben az új kísérletek szarítás után 1,16 nm-t adtak a kaolinit-kálium-acetát rendszer bázislap-távolságára, új számításaink 1,10 nm-nél és 15-20 m/m% közötti kálium-acetát-tartalomnál jósoltak stabil komplexet (a vendégmolekulák egyrétegű elrendeződésével). Az e fölé növelt kálium-acetát-tartalmaknál indított szimulációk eredményei nem jeleztek második stabil pontot. Ezután – a kísérleti tapasztalatoknak jobban megfelelő módon – pórusbeli víz feltételezésével állítottuk össze a rendszereinket. Az 5 m/m% és 33 m/m% közötti kálium-acetát-tartalom tartományában tekintélyes mennyiségű szimulációt futtattunk, miközben zérustól 33 m/m%-ig változtattuk a víztartalmakat. A tapasztalatok szerint a vízből mindig legalább 7-szer több molekula kellett, mint kálium-acetátból (ez közelítőleg a kálium-acetát oldhatósági határát adja vízben). A felderítő jellegű szimulációsorozattal végül sikerült megbecsülni a kísérletekben megfigyelt 1,4 nm-es komplex összetételét; pontos összetételadata és bázislap-távolsága a 4.5. ábrán látható. Feltételezhető szerkezetét az ábrán bemutatott szimulációs pillanatfelvételtől is érzékeltetni lehet, és a pontosabb elemzések a vendégmolekuláknak a kaolinitlapokkal párhuzamosan kialakuló kétrétegű elrendezését mutatták (kivéve a szabaddá váló  $K^+$ -ionok diffúzabb eloszlását). A víz szerepére vonatkozóan azt állapítottuk meg, hogy molekuláik a réspórusban nem törekszenek hidrátburok kialakítására az ionok körül, hanem a kaolinitlapok által erősen irányítottan, velük hidrogénhíd-kötéseket képezve

helyezkednek el, és tömegközéppontjaik az acetát-ionokénál átlagosan közelebb vannak a lapokhoz (az ionokat némiképp közrefogják).



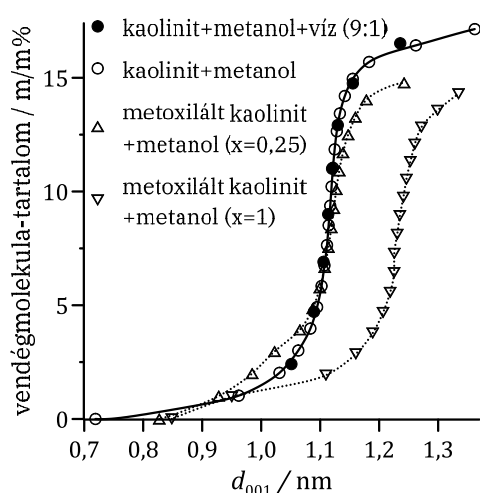
4.5. ábra. Sűrűségeloszlás-görbék (bal oldali és középső ábrarészlet) és szimulációs pillanatkép (jobb oldali ábrarészlet) a 69,6 m/m% kaolinit, 11,0 m/m% kálium-acetát és 19,4 m/m% víz összetételű, 1,41 nm bázislaptávolsággal jellemzett komplex esetén.  $r$ : a pórus felé oktaédes felületét mutató kaolinitlap tömegközéppontjától a lapra merőlegesen mért távolság. (A szimulációs pillanatképen az atomok színezésére a CPK színkonvenciót használtuk, kivéve a szénatomot, ami ciánkék.)

A szokásosnál nagyobb bázislaptávolság az ammónium-acetát interkalációjakor is megjelenik [S2014c]. Ennél az anyagnál a kísérletekben – beleértve az adott munkánk során kollégáim által végzett kísérleteket is – kimondottan a víztartalom változtatásával próbáltak többféle stabil komplexhez jutni [Hauser2005, Bergaya2013]. Az előzőekhez hasonlóan végzett szimulációsorozattal a kísérleti 1,4 nm-es komplexet 71,2 m/m% kaolinit-, 8,9 m/m% ammónium-acetát- és 19,9 m/m% víztartalomnál kaptuk, és a komplex szerkezete a kálium-acetátos párjához hasonló volt. Azonban a szimulációkban sikerült létrehozni olyan, ~1,7 nm bázislaptávolságú komplexeket is, amelyeket a laborkísérletekben munkatársaim öregítés után detektáltak (ezek egyúttal az egylépes interkalációval nyerhető legnagyobb bázislaptávolságú kaolinit-komplexek [Hauser2005]). Szimulációinkban 1,7 nm-es komplexet két összetételnél is kaptunk: 63,1 m/m% kaolinit-, 9,4 m/m% ammónium-acetát- és 27,5 m/m% víztartalom, illetve 62,9 m/m% kaolinit-, 13,3 m/m% ammónium-acetát- és 23,8 m/m% víztartalom mellett. Ezeknél a nagyobb víztartalmú komplexeknél a vízmolekulák háromrétegű elrendeződését mutattuk ki a lapok között. Az acetát-ionok továbbra is két rétegben helyezkedtek el, és szemmel láthatóan a vízmolekulákon keresztül kapcsolódtak a kaolinitlapokhoz, az ammónium-ion pedig egy széles diffúz csúcsot adott a rétegek közepénél.



Összességében tehát bebizonyosodott az ammónium-acetátos kaolinit-komplexek várt hasonlósága a kálium-acetátos komplexekéhez, azzal a különbséggel, hogy az ammónium-acetát esetében létrejöhet egy viszonylag nagy bázislaptávolságú rendszer is. Ez utóbbi eltérés okaként az ammónium-ionnak a kálium-ionénál kissé nagyobb méretét tudtuk elképzelni, de a későbbi kísérleti munkák alapján a kérdés összetettebbnek látszik [Makó2016], és még érdemes lesz tovább vizsgálni.

A kaolinit-metanol komplexek létrehozása sok kísérletsorozatban fontos köztes állomása a kaolinit exfoliálásának. A CHARMM27 potenciálmodell-rendszerrel végzett molekuláris szimulációs vizsgálataink ennél az anyagnál különösen a laborkísérletekben kapott többféle, az irodalomban ellentmondásos magyarázatokkal kísért eredmény értelmezésére voltak jók [S2015]. Először tiszta metanollal felvettük a szokásos betöltöttség vs. bázislaptávolság görbét (4.6. ábra), amely alapján a kísérleteinkkel egyező és az irodalomhoz [Komori1998, Matusik2012] hasonló 1,12 nm-es értéknél stabil laptávolságot azonosítottunk (10-12 m/m% metanoltartalommal). Mivel a laboratóriumi interkalációs kísérletekben nem zárható ki teljesen a víz jelenléte, ezért 9:1 metanol-víz arány mellett is végeztünk szimulációkat, és az új görbe szinte tökéletesen illeszkedett a vízmentes esetben kapott görbére. Ez azt sugallja, hogy pl. röntgendiffrakciós mérésekkel nem feltétlenül lehet megkülönböztetni a vízmentes és a kevés vizet tartalmazó komplexeket.



4.6. ábra. A metanol vagy a víztartalmú metanol réspórusbeli mennyisége a kaolinit vagy a metoxilált kaolinit NpT MD szimulációkban számított bázislaptávolsága függvényében 298 K hőmérsékleten and 101,3 kPa nyomáson.

A vizsgálatok szerint a metanol az 1,12 nm-es komplexben egyetlen jól definiált réteget képez, miközben az O→C kötésvektora a geometriai korlátok miatt csak enyhén tud a tetraéderes felület felé orientálódni. Mivel a metanol képes kémiai reakcióba lépni az agyagásvány oktaéderes felületi hidroxil-csoportjaival, ezért megvizsgáltuk e csoportok metoxi-csoportokkal való helyettesítésének hatását is. Az irodalom alapján [Tunney1996] lehetségesnek tartott maximális, x=1 helyettesítési arányú kaolinitlapokat generáltunk ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4-x}(\text{OCH}_3)_x$  összegképlettel), illetve teszteltük a munkatársaim termoanalitikai mérései alapján valószínűbbnek tartott x=0,25 arányú esetet is, ahol a tetraéderes felületen minden 16. hidroxilcsoport helyére került metoxi-csoport. A felülethez kapcsolt metoxi-csoport leírása továbbra is a CHARMM27 potenciálmodell-rendszerrel történt, csak a csoport hidrogénatomjainak töltéssparaméterét kellett a töltésszemlegességhez 10%-kal megváltoztatni. Mobilis vendégmolekula jelenléte nélkül a metoxilált kaolinitlapokkal végzett szimulációk 0,848 nm (x=1) és 0,827 nm (x=0,25) bázislaptávolságokat adtak, amely értékek kiszárított metanos interkalációs komplexekre kapott eredményekkel megfelelő összhangban voltak (0,82-0,85 nm [Tunney1996, Komori2000, Matusik2013]). Eszerint a kísérleti eredményekben tapasztalható változatosság magyarázatára nem feltétlenül szükséges mindig mobilis interkalált metanol és/vagy víz jelenlétét feltételezni. Mobilis metanolmolekulák jelenlétében ugyanakkor az x=1 helyettesítési arány esetén felvett betöltöttség vs. bázislaptávolság görbe 1,24 nm bázislaptávolság környékén utalt egy stabil komplexre, amelyhez hasonló röntgendiffrakciós eredmény nem ismert. A más szerzők [Komori2000] által is jóslott kisebb helyettesítési arányhoz hasonló, x=0,25 arány esetén viszont megkaptuk a nem módosított kaolinnal kísérletekben tapasztalt 1,12 nm-es bázislaptávolságot. Így az x=0,25 helyettesítési arány tűnik valószínűbbnek.

#### *4.2.4. Lapleválás kaolinit szemcsékről és a szabad lapok geometriája*

Anyagtudományi kutatások manapság nagyobb intenzitással foglalkoznak a kaolinit exfoliációjának kérdésével [Gardolinski2005, Li2015, Zsirka2016, S2017b]. Amikor ezt atomi léptékű szimulációs modellezéssel akartuk tanulmányozni, elvi és technikai problémákba ütköztünk. A fentiekben bemutatott szokásos esetekben a szimulációk periodikus határfeltétele a kaolinitrács végtelenítésével síkban többé-kevésbé kiterített/kifeszített

kaolinitlapokat ad. Ez követi a kaolinit szemcsékben levő lapok valóságos viselkedését, mivel ott vagy hidrogénhid-kötések, vagy poláros vendégmolekulák a szomszédos lapokat szorosan egymás közelébe húzzák, és így a lapokat kölcsönhatásaik egymással párhuzamos síkokban tudják tartani. A kísérleti eredmények ugyanakkor azt mutatják, hogy a kaolinit szemcsékről lehasadó és szabaddá váló lapok sík geometriája megváltozik: a lapok általában meggörbülnek, esetenként feltekerednek, és nanocsöveket vagy nanotekercseket hoznak létre [Kuroda2011, Li2015]. Elméleti megfontolások szerint [Singh1996, Kuroda2011] a kaolinit tetraédes rétegében az  $\text{SiO}_4$  tetraéderek által alkotott „láncok” hosszabbak, mint az oktaédes rétegben sorakozó  $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$  oktaédereké, így a szerkezetben belső feszültség van. A tetraédereknek ráadásul könnyebben megváltozhat a kapcsolódási szöge is, így az elfogadott nézet szerint a kaolinitlapok úgy tekerednek fel, hogy az oktaédes réteg kerül a konvex vagy belső oldalra. A kaolinit részecskék lapjainak mérete a valóságban legalább  $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$  nagyságnál kezdődik. Ha ezeket – a szokásos szimulációs cellaméreteket nagyságrendileg meghaladó méreteket – síkban periodikusan végtelenített szimulációs lapmodellel közelítenénk, nyilvánvalóan nem lenne lehetséges a lapok feltekeredésének vizsgálata. Véges szimulációs lapok használatakor viszont figyelembe kell venni, hogy ebben a kolloid méret-tartományban a külső felületi illetve a belső atomok aránya alapvetően befolyásolja a lapok viselkedését. A szimulációs tapasztalatok is azt mutatták, hogy a  $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$  ( $10000 \text{ nm}^2$ ) méretnél jóval kisebb egyedi nemperiodikus lapmodellek az elektronmikroszkópos felvételekhez képest merőben máshogyan viselkednek, és túlzott görbületi ívekkel rendelkező irreális alakzatokat adnak. Így tehát atomi felbontású szimulációinkat a valós méretekhez közel álló méretű kaolinitlapokkal kellett végezni (egy  $10000 \text{ nm}^2$ -es lap már közel 1 millió atomból áll).

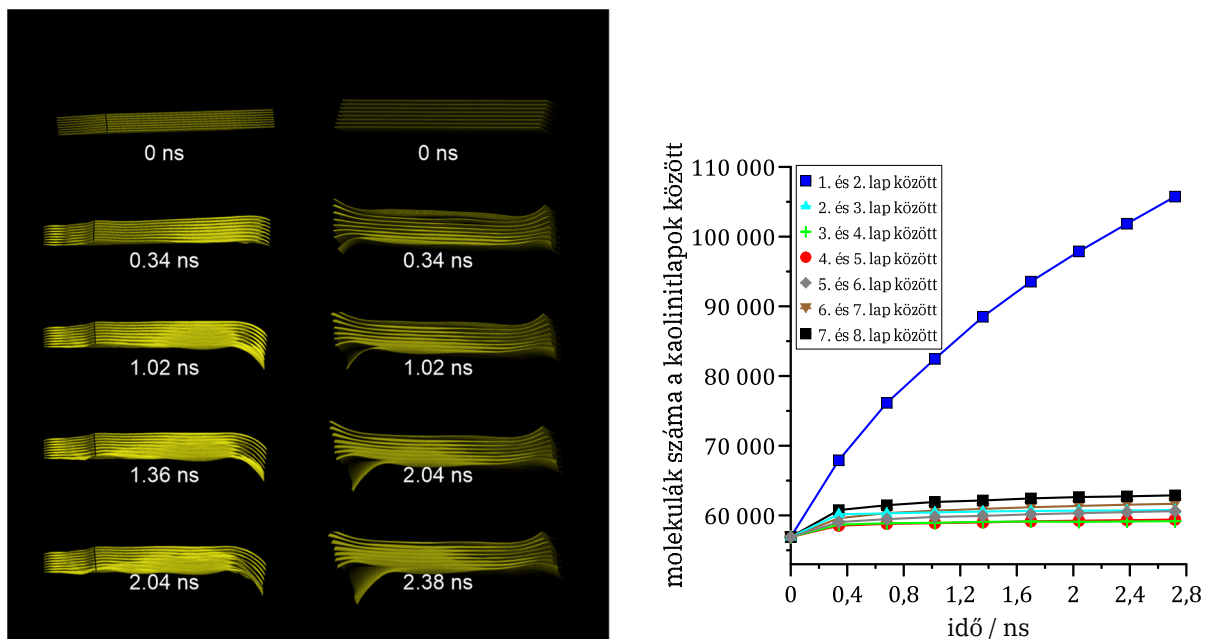
Először élethű kaolinit szemcsének interkalálószer oldatában kívántuk modellezni a viselkedését [S2014d]. Minimális lehetséges szimulációs cellaméretre törekedve, a szemcsét végül 8 darab  $103 \text{ nm} \times 103 \text{ nm}$ -es lapból állítottuk össze, és ezt légköri nyomású és hőmérsékletű interkalálószer-oldattal vettük körül. A szemcse körül kb.  $2 \cdot 10^6 \text{ nm}^3$  méretű szimulációs cellát jelöltünk ki: ezzel a szimulációs rendszer az oldat kísérleti sűrűségénél 100 milliónál jóval több atomi kölcsönhatási centrumot tartalmazott (a teljes rendszerre már periodikus határfeltételt alkalmaztunk). Így olyan részletességű és méretű

modellrendszert hoztunk létre, amilyennel tudomásunk szerint agyagásványokat előtte még nem vizsgáltak. Lapleválásra utaló jelenséget hexil-aminnal terveztünk megfigyelni, amelyre kísérleti bizonyíték is van [Gardolinski2005], de referenciaként kálium-acetát telített vizes oldatában is végeztünk szimulációt. Továbbra is a CHARMM potenciálmodell-rendszer keretében, illetve az INTERFACE potenciálmodellel dolgoztunk. A számításokhoz szuperszámítógép (OCuLUS klaszterszámítógép, Paderborn Center for Parallel Computing) közel ezer processzormagját használtuk. Ugyan egy-egy futtatás több hónapig tartott, a szimulációkkal a folyamatoknak csupán néhány ns-ot felölelő kezdeti szakaszt tudtuk követni. A folyamatok detektálhatóságának előmozdítására a szemcsék már kezdetben is tartalmaztak interkalálószeret: a kísérleti stabil bázislap-távolságok 75-85%-át és a hozzájuk tartozó betöltöttséget állítottuk be. Ezek a kiindulási állapotok kisméretű (816 atomos) periodikus kaolinitlapokból összeállított, interkalálószeret tartalmazó rendszerek szimulációval egyensúlyba hozott konfigurációinak megsokszorozásával készültek. Bár így nem egy ideális (teljesen interkalálatlan) állapotból indultak a szimulációk, de lehetővé tettük, hogy a számítás során a szemcséket körülvevő oldatból további molekulák jussanak be a réspórusokba.

Az adatok feldolgozására a nagy adattömbök kezelésének nehézségeit is figyelembe vevő kiértékelő programot kellett írni. A programmal a mentésre beállított, 0,34 ns hosszúságú szimulációs periódusonként számoltuk a bázislap-távolságokat és a lapok között lévő molekulák számát. A bázislap-távolságot a szomszédos, topológájukban megegyező kaolinitlapok egymásnak megfelelő szilíciumatom-párjai között mért távolságok eloszlása reprezentálta. Lapok között levő, interkalált molekulának az a molekula számított, amelynek tömegközéppontja és a legközelebbi, egymásnak megfelelő szilíciumatom-pár által meghatározott hegyesszögű háromszögnek a molekula tömegközéppontjához húzott magassága egy előre definiált atomméretnél kisebb volt.

A 4.7. ábra bal oldali ábrarészletén látható két szimulációs pillanatsfelvétel-sor érzékelteti a különbséget a vizes kálium-acetátos és a hexil-aminos rendszer között. A vizes kálium-acetátos rendszerben a lapcsomag ugyan meggörbült, de egyben maradt, a hexil-aminos rendszerben viszont egy szélső lap elkezdett leválni. Az utolsó szimulációs periódusból meghatározott laptávolságok eloszlása ezt megerősítette: az előbbi rendszerben csak két, kisebb laptávolságú csúcsot kaptunk (az első az ismert 1,4 nm-es vizes kaolinit-kálium-acetát komplex, a

második az interkalálatlan kaolinit bázislaptávolsága volt), míg az utóbbiban egy nagyobb laptávolságoknál jelentkező, hosszan lecsengő kettőscsúcs utalt az egyik lap eltávolodására. A 4.7. ábra jobb oldali ábrarészlete máshogyan jelzi és emeli ki a lapleválás jelentkezését a hexil-aminos rendszerben. Itt az látható, hogy a réspórusbeli részecskeszámnak az utolsó két lap között mért (formális) értéke következetesen növekszik, míg a többi réspórusban a kismértékű kezdeti növekedés után megmarad az elért, 60000 körüli molekulaszám. A vizes kálium-acetátos rendszerben ugyanakkor csak enyhébb mértékben változtak a réspórusbeli molekulaszámok: szintén kis kezdeti növekedés után ezek többségükben stabilizálódnak látszólag, és egy esetben nagymértékű visszaesés mutatkozott (a rétegek közül a molekulák kezdtek kiszorulni). A stabil érték felé közelítő molekulaszámok nagyjából azt az összetételt adták, mint amit a korábban tárgyalt 1,4 nm-es bázislaptávolsággal jellemzett komplexnél találtunk (~70 m/m % kaolinit, ~11 m/m % kálium-acetát, ~19 m/m % víz). Bár az irodalomban beszámoltak olyan esetről, hogy a kálium-acetáttal végzett többszöri interkalációs-deinterkalációs művelet után végül találtak levált kaolinitlapot [Singh1996], szimulációink ezt a lehetőséget nem támasztották alá.



4.7. ábra. A kaolinit-lapcsomagok morfológiájának változása MD szimulációs pillanatfelvételekből vizes kálium-acetátos (bal oldali ábrarészlet, bal oszlop) és hexil-aminos (bal oldali ábrarészlet, jobb oszlop) rendszer esetén, illetve a hexil-amin molekulák számának alakulása a réspórusokban (jobb oldali ábrarészlet). A jobb ábrázolhatóság érdekében a szimulációs pillanatfelvételeken csak a kaolinitlapokat alkotó szilíciumatomok láthatók.

Tehát minden megfigyelés szerint egybehangzóan a hexil-aminos esetben az egyik szélső kaolinitlap a szimuláció befejezésekor még intenzív morfológiai változásban volt, mutatva a lapleválás első lépéseit. Bár a számítási kapacitások korlátozottsága miatt a teljes exfoliációs folyamat itt egyelőre nem volt követhető, az elvégzett atomi felbontású szimulációk mégis tudtak némi betekintést nyújtani a nanocsövek/nanotekercsek kialakulásának kezdeti lépéseibe.









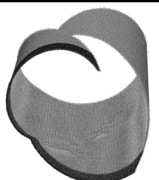
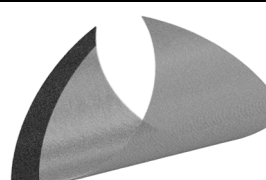
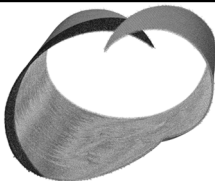
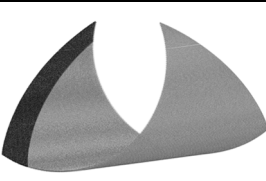
Amikor a kaolinit szemcsékről lehasadó, szabaddá váló lapok sík geometriájának megváltozását akartuk atomi felbontásban követni, akkor szintén csak elegendően nagyméretű lapmodell jöhetett szóba. NVT MD szimulációinkban egyetlen szabadon álló lapot használtunk, és méretét a korábbiakhoz hasonlóan  $\sim 100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$  nagyságúnak választottuk. A vizsgálatokban jórészt arra voltunk kíváncsiak, hogy különböző realiztikus potenciálmodellek használata mennyiben befolyásolja a szimulált feltekeredés folyamatát. Ehhez az INTERFACE potenciálmodell mellett egy másik elfogadott potenciálmodellt is alkalmaztunk (CLAYFF [Cygan2004]). A két potenciálmodell a rácson belüli kölcsönhatások tekintetében egymástól lényegesen különbözik (ld. Függelék). Első eredményeinkkel alá tudtuk támasztani a szerzőtársaim által végzett transzmissziós elektronmikroszkópos és elektrontomográfiás kísérlet-sorozat megállapításait [S2020]. Vizsgálatainkat nem sokkal megelőzően a CLAYFF potenciálmodellel mások is hasonló MD szimulációkat végeztek [Prishchenko2018] (bár a miénkhez képest jóval kisebb lapmodellekkel), és megállapították, hogy egyes szimulációs paraméterek megváltoztatása befolyásolhatja a számításokban kapott feltekeredés irányát. Ezért következő munkánkban [S2021] mi is alaposabban tanulmányoztuk, hogy az olyan szimulációs paraméterek, mint az alkalmazott kölcsönhatások levágási hosszai vagy a különböző hosszú távú korrekciók, milyen hatással vannak a számított jelenségek részleteire. A kölcsönhatások egyszerű levágását a kaolinit egységcella  $a$  és  $b$  rácsparamétereinek 1-től 4-ig terjedő egész számú többszöröseinél vettük, és számoltunk egy sokkal hosszabb, 30 nm-es levágással is, ami irodalmi feltételezések szerint hasonló kristályokban a rácsalkotók tényleges kölcsönhatási távolságának határa. Mindezen túl, további szimulációkban részben az Ewald-összegzést alkalmaztuk, részben olyan levágás nélküli számítást, ahol a véges méretű kaolinitlap összes lehetséges atom-atom kölcsönhatását figyelembe vettük (ez utóbbiak voltak messze a legnagyobb

számításigényű szimulációk, mivel a kaolinitlap 816 000 atomból állt). Hasáb alakú szimulációs cellát használtunk, periodikus határfeltétellel, és méretét úgy választottuk meg, hogy a kaolinitlap atomjainak a cella legközelebbi oldalától való távolsága mindig az adott alkalmazott levágási hosszánál nagyobb legyen. Ez alól az Ewald-összegzéssel végzett szimulációk kivételek voltak, mert ott minden irányból 55 nm széles vákuumteret adtunk hozzá a szimulációs cellához, miközben a szokásos Ewald-módszer valós térben érvényesített levágási hossza 1,6 nm volt.




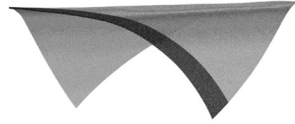
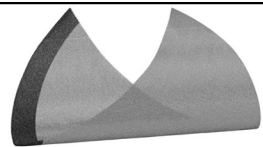
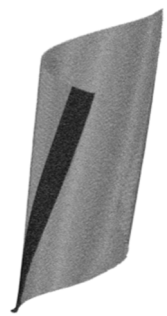


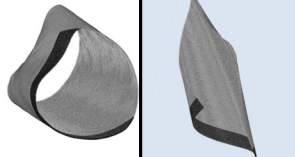
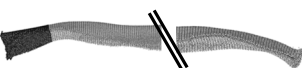

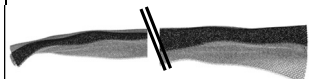
A 298 K hőmérsékleten, (általában) 1 ns hosszúságú szimulációkban kapott eredményeket kétféle csoportba soroltuk. Az I. típus esetén a kaolinitlap az elméleti megfontolásoknak megfelelően az oktaéderes réteggel befelé görbült, a II. típus esetén pedig a tetraéderes réteg volt belül. A 4.2. táblázatban az is látszik, hogy a lap görbülése során melyik kristálytengely deformációja valósul meg. A CLAYFF potenciálmodellel gyakrabban az I. típusú, az INTERFACE potenciálmodellel inkább a II. típusú szerkezetek alakultak ki, és ez a 30 nm-es levágással vagy az Ewald-összegzéssel, illetve a kölcsönhatások levágása nélkül végzett számításokban már következetesen így volt. Egyértelmű azonban, hogy igen kis hatások is megváltoztathatják a feltekeredés irányát. A morfológiai változás a CLAYFF potenciálmodellel mindig gyorsabb volt, ami nem meglepő, mivel benne a hidroxil-csoport O-H kötésén kívül nincsen definiált kötő kölcsönhatás. Az INTERFACE potenciálmodellel azt is megnéztük, hogy a kötő kölcsönhatások paramétereire a jelenség milyen mértékben érzékeny, és megállapítottuk, hogy az Si-O kötés kötéstávolság-paraméterének csupán 1,5 %-nyi növelése elegendő volt ahhoz, hogy II. típusú szerkezetekből I. típusú szerkezetek jöjjenek létre. Ennek a paraméterváltoztatásnak a viszonylag kis mértéke abból is látható, hogy a kétféle potenciálmodell által szolgáltatott szerkezet átlagos Si-O kötéstávolságai között 7 % különbség volt, illetve ez a 1,5%-os kötésparaméter-növelés a kapott átlagos Si-O kötéstávolságokban ténylegesen csak 1%-nál kisebb növekedést okozott. Eredményeink tehát érzékenyeknek bizonyultak az alkalmazott potenciálmodellre, a kölcsönhatások levágási hosszára, illetve a hosszú távú korrekciókra. Ugyanakkor  $x=0,25$  helyettesítési arányú metoxilált felület alkalmazása esetén (ezzel bizonyos mértékig az oldószerhatást modelleztük) nem változott az eredeti görbülések iránya. A szimulációkból kapott szerkezetek – egyenletesen meghajolt lapok, nanocsövek, kettős feltekeredésű csöves szerkezetek – hasonlóak voltak a nagyfelbontású elektronmikroszkópos

vizsgálatokban megfigyeltekhez [Liu2016, S2020]. Amennyiben az egyik kristálytani tengely mentén történt a feltekeredés, akkor a szimulációs lapméretből következően kb. 17 nm átmérőjű cső alakult ki, más esetekben (pl. a lapátló mentén való feltekeredéskor) ez az átmérő lehetett nagyobb.

4.2. táblázat. Szabad kaolinit-nanolapok morfológiájára vonatkozó MD szimulációs eredmények szobahőmérsékleten, az 1 ns után kapott alakzatok szimulációs pillanatfelvételeivel (a lapok morfológiai változásai még nem fejeződtek be, de a szilíciumatomok ábrázolásával bemutatott képek már utalnak a várható végső állapotra). A sötétebb sáv a kiindulási sík kaolinitlapon a kristálytani  $a$  tengellyel párhuzamos. A jobban meggömbült vagy feltekeredett lapok görbületi sugara a görbülő lapoldal jelölő kristálytani tengely betűjele alatt található nm-ben. (A színezett háttérű cellákban a metoxilált felületű lapokkal kapott eredmények láthatók.)

a kölcsönhatások kezelése	CLAYFF			INTERFACE		
	a kaolinitlap szimulációban kapott végső alakja	görbülési irány*	görbülő lapoldal	a kaolinitlap szimulációban kapott végső alakja	görbülési irány*	görbülő lapoldal
egyszerű levágás: 0,5154 nm		I. típus	$a(b)$		II. típus	$a$
egyszerű levágás: 0,8942 nm		II. típus	$b(a)$		II. típus	$b$
egyszerű levágás: 1,0308 nm		I. típus	$a(b)$		I. típus	$ab$
egyszerű levágás: 1,5461 nm		I. típus	$a(b)$		I. típus	$ab$ (~30)
egyszerű levágás: 1,7884 nm		I. típus	$ab$ (14-17)		I. típus	$ab$ (~30)
egyszerű levágás: 2,0614 nm		I. típus	$ab$ (15-17)		I. típus	$ab$ (~32)



egyszerű levágás: 2,6826 nm		I. típus	$b(a)$ (4-5)		II. típus	$a(b)$ (~18)
egyszerű levágás: 30 nm		I. típus <sup>§</sup>	$b$ (~21)		II. típus	$ab$
					I. típus <sup>#</sup>	$ab^{\#}$ (~32)
Ewald-összegzés, levágás a valós térben: 1,6 nm		I. típus <sup>§</sup>	$b(a)$ (16-25)		II. típus	$a(b)$
						
					I. típus <sup>#</sup>	$a(b)^{\#}$ (15-21)
a kölcsönhatások levágása nélkül végzett szimuláció <sup>¶</sup>		I. típus	$b(a)$		II. típus	$ab$
					I. típus <sup>#</sup>	$ab^{\#}$

<sup>\*</sup> I. vagy II. típus: a tetraédes réteg a görbült kaolinitlap konkáv vagy a konvex oldalán van

<sup>#</sup> Az Si-O kötés kötéshossz-paraméterének 1.5%-kal megnövelt értékével kapott eredmény

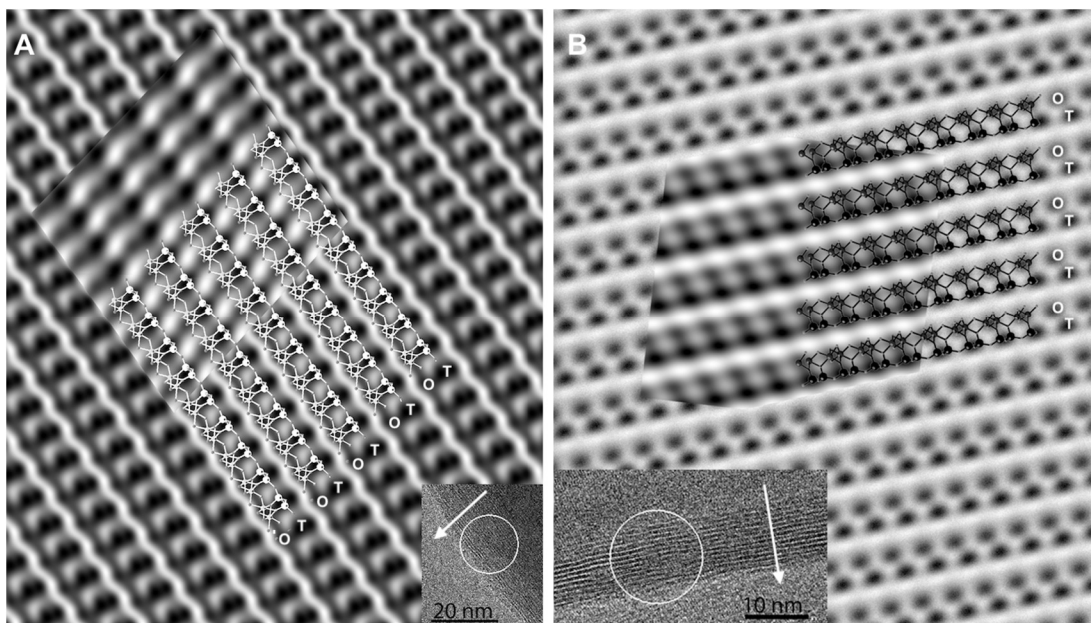
<sup>§</sup> Más-más látószögöl ábrázolt, de egyébként nagyon hasonló alakú szerkezetek

<sup>¶</sup> Igen nagy számításgényű szimulációk, hosszúságuk csak ~0,1 ns (a fekete párhuzamos vonalak azt jelzik, hogy a kaolinitlap közepe a képen ki van vágva)

Szimulációinkban tehát az elméleti várakozással szemben mindkét feltekeredési irányt detektáltuk, ami ma már, a legújabb elektronmikroszkópos megfigyelések fényében nem kizárható lehetőség [S2020] (ld. illusztrációként a 4.8. ábrát). Megjegyzendő, hogy a korábbi irodalmak nem mutattak be minden kétséget kizáró kísérleti bizonyítékot a feltekeredés elméletileg elvárt irányára vonatkozóan (I. típus). A vizsgálatok továbbra is folynak a kaolinitlapok feltekeredési irányának egyértelmű eldöntésére, illetve a különböző görbült szerkezetek azonosítására. Adott esetben fontos lehet e szerkezetek kialakulásának irányítása az alkalmazott előállítási eljárások módosításával,

hiszen pl. katalizátorhordozó nanocsőként való felhasználásuk esetén a belső felület típusa kritikus lehet.

Szimulációs módszertani szempontból érdekes eredmény, hogy a kölcsönhatások levágása nélkül végzett számításokban minden kaolinitlapban levő atom minden lehetséges párkölcsönhatásának figyelembevételével sikerült a lapok görbülésének kezdeti fázisát szimulálni, és ezzel egyúttal ellenőrizni lehetett a sokkal kisebb számításigényű, 1,6 nm-es levágási hosszal végzett Ewald-összegzéses szimulációk megbízhatóságát erre a feladatra. Ahhoz azonban, hogy e téren minden kétséget kizáró predikciók szülessenek, rendkívül pontos potenciálmodellek szükségesek. A görbült kaolinitlapok kötéshosszaira vonatkozó (itt nem bemutatott) elemzéseink ugyanis váratlanul rávilágítottak az INTERFACE potenciálmodell egy kevésbé valóságos viselkedésére (egy hexagonálisból ditrigonális szerkezetbe való átalakulásra a tetraédes rétegben), amely noha csak az intramolekuláris kölcsönhatásokat érinti, és valószínűleg nem rontja a potenciálmodell predikciós képességeit az interkalációs tulajdonságok esetén, de kérdésessé teszi a potenciálmodell képességeit az egyedi lapok morfológiai változásainak pontos előrejelzésében.



4.8. ábra. Kaolinit nanotekercsek falára vonatkozó szimulált (nagy háttérkép) és kísérleti (kisebb központi kép) nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek összehasonlítása belső (bal oldali ábrarészlet) és külső (jobb oldali ábrarészlet) felületen levő tetraédes réteg (T) esetén. A kis nagyítású beszűrt képeken a körök jelzik a nagyfelbontású felvételek helyeit, és a fehér nyilak pedig a nanotekercsek belső felületétől a külső felület felé mutató irányt.

## Összefoglaló mondatok

Dolgozatomban klasszikus molekuláris szimulációs vizsgálataim eredményeit mutatom be, szelektáltan, az utóbbi több mint húsz évből. A tanulmányozott rendszerek között túlsúlyban voltak az inhomogén vagy heterogén anyagi rendszerek, amelyek esetén a korrekt molekuláris szimulációk megvalósítása – szemben a homogén tömbfázisú rendszerekkel – mindig nagyobb kihívás.

A fázisegyensúlyok molekuláris szimulációi kapcsán hangsúlyosan foglalkoztam szimulációs módszerfejlesztéssel. Javaslatot tettünk a GEMC technika általánosítására, több versengő adiabatikus alapsokaságú verzióra való bővítésére. Kombináltuk is ezeket az eljárásokat fázisegyensúlyt extrapolációval meghatározó módszerekkel. A GEMC verziók segítségével tanulmányoztuk töltött és töltetlen merevgömbi részecskéket tartalmazó rendszerek fluidum-fluidum fázisszeparációit, realisztikus kölcsönhatási modellekkel a  $C_{60}$  fullerénre vonatkozó stabil folyadékfázis létezésének lehetőségét, illetve többkomponensű-többfázisú egyensúlyok predikciós lehetőségeit viszonylag nagy nyomáson. Szintén fázisegyensúlyi szimulációkra alapozva, új effektív párkölcsönhatási modellt dolgoztunk ki az ammóniára. A polidiszperzitás fázisegyensúlyokra gyakorolt hatását is vizsgáltuk egyszerű és összetettebb modellrendszerekkel, az utóbbiaknál a kérdést a mágneses folyadékok speciális sajátságaira kihegyezve. Különböző dimenziójú mágneses folyadékok esetében is ellenőriztük a polidiszperzitás hatását a mágneses tulajdonságokra. Javasoltunk egy adiabatikus DoS MC sémát, amellyel kén-hidrogén Joule-Thomson-féle inverziós görbét határoztuk meg.

A nanopórusos anyagi rendszerekkel végzett szimulációinkban zeolitokkal és biológiai ioncsatornákkal hajtottunk végre adszorpciós és transzport-vizsgálatokat, illetve a kaolinit agyagásvány interkalációjához kapcsolódó szimulációs vizsgálatokat. Számoltunk elegyadszorpciós egyensúlyokat alumíniumhelyettesítéses NaA zeoliton, vízzel és alkoholokkal, illetve ipari gázokkal, és párhuzamosan potenciálmodell-fejlesztést végeztünk a zeolitra. Ehhez kapcsolódóan egy termodinamikai integráláson alapuló adaptív mintavételezéses eljárásra tettünk javaslatot kémiai potenciál sűrű rendszerekben történő meghatározása céljából. Ipari gázelegyek egyensúlyi

adszorpciós elválasztási lehetőségeit tisztán szilícium-dioxidos zeolitokon is tanulmányoztuk. Új módszert javasoltunk stacionárius membrántranszport MD alapú atomi szimulációjára, és segítségével ipari gázelegyek elválasztási lehetőségeit vizsgáltuk zeolitmembránokkal. Kidolgoztunk egy előzetes MD kalibrációt nem igénylő dinamikus MC eljárást is, amellyel nanopórusos kalcium- és nátriumszelektív ioncsatorna transzportszelektivitási viszonyait elemeztük, továbbá a csatolt kotranszport jelenségét. Javasoltunk emellett egy lokális egyensúlyok feltételezésével és DMC eljárással kombinált módszert membrántranszport szimulációjára.

MC és MD szimulációkkal vizsgáltuk vendégmolekulák beépülésének lehetőségeit a kaolinit bázislapjai közé. Sokféle elsődleges és másodlagos interkalálószer esetén – merev és flexibilis kémiai kötések feltételező kölcsönhatási modellek segítségével – elemeztük a kialakuló kaolinitkomplexek stabilitását és szerkezetét, többségüknél felismerve legalább két különböző stabil bázislaptávolság lehetséges létrejöttét. Nagy számításigényű atomi felbontású szimulációkkal a kaolinit szemcsékről bekövetkező lapleválás lehetőségét és a szabad lapok feltételezhető geometriáját is tanulmányoztuk.

## Függelék

### Monte Carlo szimulációk

A klasszikus molekuláris szimulációs módszerek közé tartozó Monte Carlo (MC) módszerrel véletlenszerűen mintavételezzük egy rendszer (alapesetben egyensúlyi rendszer)  $\xi$  mikroállapotait [Allen1987, Baranyai1995, Frenkel2002]. A generált mikroállapotok sorozata Markov-láncot alkot, tehát egy újonnan létrejött állapot csak a közvetlenül előtte lévőől függ. Ha a rendszer fázistere jól bejárható (bármely pontja egy másik pontból véges számú lépéssel elérhető), az ergodikus hipotézis szerint a makroszkopikus tulajdonságok mérésének időátlaga helyettesíthető a megfelelően súlyozott sokaságátlaggal. A mikroállapot jellemző változóinak folytonossága esetén a rendszer  $A(\xi)$  mérhető fizikai mennyiségének  $\langle A \rangle$  várható értéke megadható az

$$\langle A \rangle = C \int A(\xi) \frac{P(\xi)}{Q} d\xi, \quad (\text{F1})$$

kifejezéssel, ahol

$$Q = C \int P(\xi) d\xi \quad (\text{F2})$$

az állapotösszeg,  $P(\xi)/Q$  valószínűségi sűrűségfüggvény és  $C$  konstans (mivel a részecskék megkülönböztethetlensége esetén alkalmazni kell egy  $N!$  osztót, illetve adott esetben a Heisenberg-féle határozatlansági elvből adódó konstans faktorról figyelembe lehet venni kvantummechanikai korrekciót is). A kifejezés szerint az MC szimulációban létrehozott konfigurációkhoz ki kell számítani  $A$  aktuális értékét, és ezt az átlagképzéshez súlyozni kell a konfiguráció létrejöttének valószínűségével.  $P(\xi)$  a sokaság megválasztásától függ. Az MC eljárások természetes alapsokasága a kanonikus (NVT) sokaság, ahol állandó  $N$  részecskeszám mellett a  $V$  térfogatot és a  $T$  hőmérsékletet is állandó értékűnek választjuk (ezek lesznek a független állapotjelzők). NVT sokaságon

$$P^{NVT} = \exp(-\beta(K + U)), \quad (\text{F3})$$

ahol  $\beta$  a  $k_B$  Boltzmann-állandóval szorzott hőmérséklet reciproka,  $K$  a rendszer részecskéinek összes kinetikus energiája és  $U$  a rendszer potenciális energiája. Holonom rendszerben a klasszikus statisztikus mechanika szerint a mikroállapot jellemző változói a részecskék impulzus- és helykoordinátái, és  $K$  az impulzuskoordinátáktól négyzetesen függ (ld. négyzetes részecske sebességek), miközben a helykoordinátáktól független,  $U$  pedig a részecskék helykoordinátáitól függ, miközben az impulzuskoordinátáktól független (összegük a Hamilton-függvény).

$K$  és  $U$  az állapotösszegben külön-külön jelenik meg a koordinátatípusonként szeparálható integrálokban, és az impulzuskoordináták szerint vett integrálnak analitikus megoldása van. Így ha kizárólag a részecskék helykoordinátáitól függő (vagyis konfigurációs) állapotösszeget tekintjük, akkor

$$P^{NVT} = \exp(-\beta U), \quad (\text{F4})$$

és ezt nevezzük általában Boltzmann-faktornak. Egyenletes eloszlású véletlen mintavételezéssel értelemszerűen nagy potenciális energiájú állapotokat is mintavételezünk. Az ezekhez az állapotokhoz tartozó Boltzmann-faktorok értéke nagyon kicsi, tehát ezek az állapotok nagyon csekély járulékot szolgáltatnak az (F1) integrálhoz. Számuk viszont hatalmas, és emiatt az átlagszámítás a legtöbb esetben mérhetetlenül hosszú időbe telne. Ezért a klasszikus MC szimulációkban Metropolis és munkatársai [Metropolis1953] javaslatára a mikroállapotok fontossága szerint súlyozott mintavételezést alkalmazunk: a konfigurációkat egyenletes eloszlás helyett Boltzmann-eloszlás szerint választjuk ki, így a nagyobb járulékot adó tagok jóval gyakrabban kerülnek bele a mintába, mint a kis járulékot adó tagok. A kiválasztási előírás alkalmazása ún. elfogadási kritérium felírását eredményezi az egyes MC lépésekre. A mikroszkopikus reverzibilitás elvéből (a mikroszkopikus folyamatokat leíró összefüggések invarianciája az időtükrözéssel szemben) következő részletes egyensúly elve szerint a rendszer egyensúlyi állapotában az adott mikroállapotból kivezető és oda visszatérő folyamatok átmeneti valószínűsége megegyezik. Ezt a feltételt a hagyományos MC szimulációkban minden egyes lépésre alkalmazzuk, ami persze a szimulációk jósága szempontjából nem lenne szükséges feltétel (vagyis általában szigorúbb, elégséges feltétellel dolgozunk). Megköveteljük tehát, hogy az  $m$  állapotból  $n$  állapotba történő átmenet ugyanolyan valószínűséggel történhessen meg, mint fordítva (ezzel persze mindig beszámítva a kiindulási állapotok valószínűségét is). A helyenként Metropolis-Hastings-algoritmusként [Metropolis1953, Hastings1970] emlegetett standard MC eljárás ezt a feltételt kanonikus sokaságon a következő elfogadási kritériummal teljesíti:

$$\mathcal{P}_{m \rightarrow n} = \min(1, \exp(-\beta(U_n - U_m))). \quad (\text{F5})$$

(A továbbiakban használandó jelölésekkel:  $\mathcal{P}_r^{NVT} = \min(1, \exp(-\beta\Delta U))$ ).

Az összefüggés alapján a generált új konfigurációt a potenciális energia változása nagyságával fordítottan arányos valószínűséggel fogadjuk el, ha a változás pozitív, illetve mindig elfogadjuk, ha az negatív (praktikusan  $\mathcal{P}_{m \rightarrow n}$  aktuális értékét egy 0 és 1 között egyenletes eloszlással generált véletlenszámmal

hasonlítjuk össze). Kanonikus sokaságon új konfigurációt egy vagy több részecske (de a gyakorlatban általában csak egyetlen részecske) helykoordinátáinak megváltoztatásával hozunk létre. A történeti hűség kedvéért megemlítendő, hogy – több más, sikerrel tesztelt elfogadási kritérium helyett (pl. Barker-féle kritérium [Barker1965]) – egyszerűsége miatt szinte kizárólag a Metropolis-Hastings-algoritmus terjedt el. Általános alakja a vonatkozó állapotösszeg alakjából természetes módon adódik, mivel a könnyen felismerhető szabály kanonikus sokaságon a következő:

$$\mathcal{P}_{m \rightarrow n} = P_n^{NVT} / P_m^{NVT}, \quad (\text{F6})$$

ha ez a hányados kisebb, mint 1, egyébként pedig a valószínűség legfeljebb 1 lehet. Az NVT MC szimulációkban persze a részecskék mozgásra való kijelölésére is alkalmazni kell kiválasztási szabályt (ld. általában egy részecske kiválasztása  $1/N$  valószínűséggel történik), illetve a véletlenszerű elmozdítás maximális mértékére is, csak belátható, hogy az ezekhez tartozó valószínűségek az elfogadási kritériumból kiesnek.

A kanonikus sokasághoz hasonló logikájú MC eljárás a nagykanonikus sokaságra is megszerkeszthető. Nagykanonikus ( $\mu$ VT) sokaságon a rendszert alkotó részecskék  $\mu$  kémiai potenciálja, illetve a rendszer térfogata és hőmérséklete állandó (tehát ez is izoterm sokaság, ám a rendszer nyílt az anyagra nézve). Az NVT sokasághoz hasonlóan a szimuláció során itt is alaplépés a részecskék helykoordinátáinak változtatása a rendszeren belül (ugyanazzal az elfogadási kritériummal (F5)), de további konfigurációváltoztatásként a részecskeszám változtatása is megjelenik. A  $\mu$ VT sokaság állapotösszegének alakjából kapható pszeudo-Boltzmann-faktor egykomponensű rendszerre és megkülönböztethetetlen részecskékre:

$$P^{\mu VT} = \frac{V^N}{N!} \exp\left(-\beta(U - \mu^{\text{konf}}N)\right), \quad (\text{F7})$$

ahol  $\mu^{\text{konf}}$  a komponens kémiai potenciáljának konfigurációs része. Ebből – a fentiek szerint – egy véletlenszerűen kiválasztott részecske rendszerből való kivételének, illetve egy részecske véletlenszerűen kiválasztott rendszerbeli pozícióba való behelyezésének elfogadási kritériuma adódik:

$$\mathcal{P}_N^{\mu VT} = \min\left(1, \frac{N!}{(N+v)!} V^v \exp\left(-\beta(\Delta U - v\mu^{\text{konf}})\right)\right), \quad (\text{F8})$$

ahol behelyezéskor  $v=1$ , kivételkor pedig  $v=-1$ . Vegyük észre, hogy egy ugyanazon részecskére egymás után elvégzett részecskekivétel és -behelyezés együttesen a részecske rendszeren belüli elmozdítását adja, és ennek megfelelően a két

elfogadási kritérium szorzataként a részecskeelmozdításra vonatkozó (F5) elfogadási kritériumot kapjuk.

E logikát követve, állandó hőmérsékletű és állandó nyomású (izoterm-izobár, NpT) sokaságon végzett MC szimulációra is könnyen megadhatók az elfogadási kritériumok. NpT sokaságon is alaplépés a részecskék helykoordinátáinak változtatása a rendszeren belül (ugyanazzal az elfogadási kritériummal (F5)), ám a rendszer  $p$  nyomásának rögzítése miatt ez esetben a rendszer térfogata is változhat. A térfogatváltoztatási lépésben – nem elméleti, csupán konvergencia-okok miatt – a részecskék tömegközéppontjainak helykoordinátáit is át szokás skálázni az új térfogatnak megfelelően (a lépés  $N$  részecske elmozgatásával kombinált lépés lesz). Kocka alakú szimulációs cella oldalhosszával redukált helykoordinátákat használva, a pseudo-Boltzmann-faktor itt adódó alakja

$$P^{NpT} = V^N \exp(-\beta(U + pV)) = \exp(-\beta(U + pV) + N \ln V), \quad (F9)$$

az elfogadási feltétel pedig véletlenszerű pozitív és negatív  $\Delta V$  térfogatváltozásra is

$$\mathcal{P}_V^{NpT} = \min \left( 1, \exp \left( -\beta(\Delta U + p\Delta V) + N \ln \left( \frac{V + \Delta V}{V} \right) \right) \right). \quad (F10)$$

Amennyiben számítani kell a rendszer nyomását (szimulációs átlagként), azt standard módon a potenciális energia térfogat szerinti deriváltjából kapott viriál segítségével lehet megtenni [Allen1987].

A fenti sokaságok izoterm sokaságok voltak, az NVT alapsokaságnál formálisan csak egyetlen független intenzív változóval, a másik kettőnél pedig két független intenzív változóval (egykomponensű egyfázisú rendszerre három intenzív független változót a Gibbs-Duhem-egyenlet szerint nem lehet előre rögzíteni). Adiabatus sokaságok esetén a nyomás és a kémiai potenciál független megadására egykomponensű egyfázisú rendszerben szintén három lehetőség kínálkozik, és ezekből egy olyan is lehet, amelynél  $p$  és  $\mu$  egyszerre rögzíthető. Ha egyik intenzív állapotjelzőt sem kívánjuk rögzíteni, akkor a mikrokanonikus (NVE) sokaságnál maradunk (ld.:  $dS = (1/T)dE + (p/T)dV - (\mu/T)dN$ , ahol  $S$  az entrópia és  $E$  a teljes belső energia). A mikrokanonikus sokaság az MD szimulációk természetes alapsokasága, és MC szimulációkban való használata első ránézésre mesterkéltnek hat.

Induljunk ki először mégis ebből a sokaságból, és az egyszerűség kedvéért tekintsünk a rendszeren belül csak translációs helyváltoztatásra képes, egymástól megkülönböztethetetlen részecskéket (ekkor a molekuláris



szabadsági fok 3; többatomos nemlineáris, merev kémiai kötésekkel definiált molekulák esetén ez pl. 6 lenne). Több kutató, de elsősorban Ray és Graben nyomán [Ray1986, Ray1991, Graben1991, Graben1993] belátható volt, hogy az impulzuskoordináták szerint vett integrálás az adiabatikus sokaságok állapotösszegeiben is analitikus módon megadható tényezőkhöz vezet (később ezt Escobedo többkomponensű rendszerekre kihegyezve, még általánosabban tárgyalta [Escobedo2005]). Így a pszeudo-Boltzmann-faktor a mikrokanonikus sokaságra az implicit módon számolt (aktuális) kinetikus energia függvénye [Ray1991]:

$$P^{NVE} = \frac{(bV)^N}{N! \Gamma(3N/2)} K^{3N/2-1} \Theta(K). \quad (F11)$$

Ebben a teljesen általános alakú kifejezésben  $b$  az ideális transzlációs állapotösszegnek a Boltzmann-állandó és a hőmérséklet nélkül vett része, tehát konstans, a  $\Gamma$ -függvény és az  $N!$  is egy-egy, részecskeszámtól függő, itt konstans osztót jelent, ahogy jelen esetben  $V$  is egy, a szimulációs cella oldalhosszával redukált helykoordináták használatából adódó konstans (a  $\Theta$  Heaviside-féle egységugrás-függvény azt biztosítja, hogy az aktuális  $K = E - U$  kinetikus energia pozitív értékű legyen). A mikrokanonikus sokaságon lehetséges egyetlen (most csak transzlációs) MC lépés elfogadási kritériuma így a következő lesz:

$$\mathcal{P}_r^{NVE} = \min \left( 1, \exp \left( (3N/2 - 1) \ln \left( \frac{E - (U + \Delta U)}{E - U} \right) \right) \right). \quad (F12)$$

A sokaság rögzített  $E$  összenergiájából adódóan tehát a mikrokanonikus sokaságon végzett MC szimuláció lépéseit is a potenciális energia változása vezérli.

Ha áttérünk állandó nyomású adiabatikus sokaságra [Ray1986], a sokaság független energiaváltozója a belső energia megfelelő Legendre-transzformáltja, a  $H = E + pV$  entalpia lesz.  $P^{NpH}$  formálisan  $P^{NVE}$ -vel lesz egyenlő, de a kinetikus energia kifejtése már módosul ( $K = H - pV - U$ ), és  $V$  megengedett fluktuációjából következően

$$\mathcal{P}_{r,V}^{NpH} = \min \left( 1, \exp \left( (3N/2 - 1) \ln \left( \frac{H - (U + \Delta U) - p(V + \Delta V)}{H - U - pV} \right) \right) + N \ln \left( \frac{V + \Delta V}{V} \right) \right). \quad (F13)$$

Ez a komplex elfogadási kritérium egyszerre alkalmas a két lehetséges lépésre (térfogatváltoztatás és transzláció): a fentiekben már megszokott módon, ha nincs térfogatváltozás, az összefüggés a transzlációs lépés elfogadási kritériumává egyszerűsödik.

Ha állandó kémiai potenciál mellett veszünk adiabatikus sokaságot [Graben1993], akkor a sokaság független energiaváltozójaként a belső energia megfelelő Legendre-transzformáltját, az  $L = E - \mu N$  Hill-energiát kapjuk.  $P^{\mu VL}$  formálisan ismét  $P^{NVE}$ -vel lesz egyenlő, a kinetikus energia kifejtése módosul ( $K = L + \mu N - U$ ), és  $N$  megengedett fluktuációjából adódóan

$$\mathcal{P}_{r,N}^{\mu VL} = \min \left( 1, \frac{N!}{(N+v)!} \frac{(bV)^v \Gamma(3N/2)}{\Gamma(3(N+v)/2)} \exp \left( (3(N+v)/2 - 1) \ln(E - (U + \Delta U) + \mu(N+v)) - (3N/2 - 1) \ln(E - U + \mu N) \right) \right), \quad (\text{F14})$$

ahol részecske behelyezésekor  $v=1$ , kivételekor  $v=-1$ , továbbá a kritérium  $v=0$  esetén a harmadik lehetséges lépés, a transzlációs lépés elfogadási kritériumává egyszerűsödik.

Mindkét intenzív paraméter rögzítésekor a belső energia egy újabb Legendre-transzformáltja, az  $R = E + pV - \mu N$  Ray-energia lesz a sokaság független energiaváltozója [Ray1993].  $P^{\mu pR}$  most is formálisan  $P^{NVE}$ -vel lesz egyenlő, a kinetikus energia kifejtése megfelelően módosul ( $K = R - pV + \mu N - U$ ), továbbá  $V$  és  $N$  megengedett fluktuációjából

$$\mathcal{P}_{r,V,N}^{\mu pR} = \min \left( 1, \frac{N!}{(N+v)!} \frac{(bV)^v \Gamma(3N/2)}{\Gamma(3(N+v)/2)} \exp \left( (3(N+v)/2 - 1) \ln(E - (U + \Delta U) - p(V + \Delta V) + \mu(N+v)) - (3N/2 - 1) \ln(E - U - pV + \mu N) + N \ln \left( \frac{V + \Delta V}{V} \right) \right) \right). \quad (\text{F15})$$

Ez az összetett elfogadási kritérium  $v=0$  esetén a térfogatváltoztatási lépés elfogadási kritériuma, illetve  $\Delta V=0$  esetén a részecskebehelyezés és -kivétel elfogadási kritériuma lesz. A kifejezés továbbá a sokaságon előírt harmadik típusú lépés, a transzlációs lépés elfogadási kritériumává egyszerűsödik, ha  $v=0$  mellett nincs térfogatváltozás.

Megjegyzendő, hogy mivel az adiabatikus sokaságokról Laplace-transzformációval áttérhetünk izoterm sokaságokra, például a

$$Q^{NVT} = \beta \int \exp(-\beta E) Q^{NVE} dE \quad (\text{F16})$$

összefüggéssel, ezért a rendszer termosztáttal való termikus kapcsolatát direkt módon mintavételezett hőcserelépéssel is megvalósíthatjuk. Ekkor a kanonikus MC szimuláció összetett elfogadási kritériumának alakja a következő lesz:

$$P_{r,q}^{NVT} = \min \left( 1, \exp \left( (3N/2 - 1) \ln \left( \frac{E + \Delta E - (U + \Delta U)}{E - U} \right) - \beta \Delta E \right) \right), \quad (\text{F17})$$

ahol hőcserelépés esetén  $\Delta U$ , translációs lépés esetén pedig  $\Delta E$  értéke lesz zérus.

Az MC szimulációk nagyon flexibilisek az ún. irányított mintavételezési technikák felhasználása tekintetében. Ha az adott sokaság elégséges mennyiségű mikroállapota normál MC szimuláció során nem – vagy csak kezelhetetlenül hosszú idő alatt – járható be, akkor ilyen módszerekkel tudunk hatékonyságot javítani. Ezek a módszerek többnyire a kiválasztási lépéseket módosítják, súlyozzák, és a hozzájuk tartozó megváltozott valószínűségek a teljes MC lépés elfogadási kritériumának értékét mérséklő súlyfüggvényként jelennek meg (az eljárás akkor jó, ha a módosított kiválasztási lépés hatása az elfogadási valószínűség mérséklődésének hatását jelentősen túlkompenzálja).

Az egyik legnépszerűbb módszer a konfigurációs irányítás módszere, amely sok változatban ismert [Siepmann1992, Frenkel2002], részecskék pozíciójának szimulációs cellán belüli változtatására, illetve részecskék rendszerbe való behelyezésére. Ezek leginkább több kölcsönható centrummal modellezett flexibilis molekulákkal eredményeznek hatékonyabb (vagy egyáltalán működő) MC mintavételezést. Azonban merev kémiai kötésekkel modellezett több-centrumú molekulákból álló rendszerekben is hasznosak lehetnek, pl. elforgatás szerint irányított részecskebehelyezésre. Ez utóbbi eset, egyszerűsítve ugyan, de jól érzékelteti a konfigurációs irányítás filozófiáját: a merev részecskemodellt több véletlen orientációjával is megpróbáljuk a rendszerhez adni, és az így kapott konfigurációk közül nagyobb valószínűséggel az energetikailag kedvezőbbeket fogjuk elfogadni. Többkomponensű rendszerekben identitáscsere eljárások [Kofke1988] alkalmazása is javíthat a konvergencián. Ezekben egyetlen szimulációs lépés során két részecske (általában egy kisebb és egy nagyobb) típusát (identitását) egymással kicseréljük. A típuscsere tulajdonképpen egy részecskekivételt és egy részecskebehelyezést jelent, és ennek megfelelően az MC lépés elfogadási valószínűsége a részecskekivételre és -behelyezésre vonatkozó nagykanonikus elfogadási valószínűségek szorzataként áll elő. Így pl. nagyobb sűrűségek esetén javítható a Gibbs-sokaságú MC szimuláció részecsketranszfer-lépésének hatékonysága, ha a kivett részecske tömegközéppontjának helyére kölcsönösen a másik kerül. Munkáinkban ionos rendszerek esetében eredményesen használtuk a távolságirányításos részecskebehelyezés és -kivétel

módszerét is [Orkoulas1994]: itt egyetlen szimulációs lépésben kell a rendszerbe behelyezni és a rendszerből kivenni egy-egy pozitív és negatív töltésű részecskét, preferálva az egymáshoz közeli behelyezési pozíciókat, illetőleg az egymáshoz közeli ionpárok kivételét.

Egészen speciálisnak tekinthető MC módszer a kinetikus MC [Beeler1966, Bortz1975], amelyet a rendszerek dinamikai fejlődésének vizsgálatára fejlesztettek ki. Ez az eljárás az egymást követően mintavételezett, egymástól időben elegendően távol eső állapotok sorozatát Poisson-folyamatként értelmezi, és általában a klasszikus molekuláris dinamikai módszerrel vizsgálható folyamatoknál hosszabb folyamatok szimulációját képes megvalósítani. Bár a mintavételezett állapotok sorozata itt továbbra is Markov-láncot alkot, megfelelő – adott esetben elméleti úton nyert [Kozma2012]) – sebességi állandók ismeretében az állapotokhoz valós idő rendelhető. A kinetikus MC logikájának lecsupaszítása a dinamikus MC technika, amely újra visszatér a hagyományos módszertanhoz, és a kisebb, nem valós idejű „időlépésekhez”.

Ugyanúgy különleges MC eljárásnak tekinthető a rendszerek atomi felbontású szerkezetének modellezésére kifejlesztett fordított MC módszer [McGreevy1988]. Kényszerfeltételek alkalmazásával (pl. párkorrelációs függvények beépítése az MC lépések elfogadási kritériumába) a vizsgált anyagi rendszerek olyan modellszerkezeteinek előállítására lett kialakítva, amelyek – elsősorban diffrakciós – szerkezetvizsgálati kísérleti eredményekkel összhangban vannak. Ilyen értelemben a fordított MC módszer akár kísérletkiértékelő módszernek is tekinthető, és különösen hatékony hosszabb távú rendezettség nem mutató rendszerek esetén [Jedlovszky1996, Pothoczki2015].

## **Molekuláris dinamikai szimulációk**

A klasszikus molekuláris dinamikai (MD) szimulációkban a Hamilton-függvénynek (vagy valamilyen kiterjesztett változatának) impulzus- és helyvektorok szerint vett deriváltjaiból (sebesség- és erővektorok) előálló mozgásegyenleteket oldják meg numerikus eljárásokkal. Az egymást követő véges időlépésekkel létrehozott konfigurációk sorozata természetes módon mikrokanonikus sokaságot valósít meg, és a szimulációban az  $\langle A \rangle$  fizikai mennyiség összegzéssel számítható időátlagként adódik. A mozgásegyenletek

közelítő megoldására szolgáló sok használatban levő hagyományos integrátor közül a legnépszerűbb a Verlet- [Verlet1967], a sebesség-Verlet- [Swope1982] és a leap-frog- [Hockney1974, vanGunsteren1988] eljárás. Az integrátorok közös vonása, hogy az alkalmazott kis (pl. fs hosszúságú) időlépések alatt a részecskékre ható erőket állandónak tételezik fel: ez elegendő pontossággal teljesül, ha egy időlépés alatt a részecske által megtett út a részecske méretének töredéke lesz. Az integrátorokkal szemben a newtoni mozgásegyenletek jellegéből fakadóan nyilvánvaló elvárás, hogy érvényes legyen rájuk az időreverzibilitás, ami pl. a prediktor-korrektor jellegű eljárások (pl. [Rahman1964]) esetében nem valósul meg. NVE sokaságon továbbá biztosítaniuk kell az energia- és impulzusmegmaradás teljesülését, ami összefügg azzal a numerikus eljárásokkal szemben támasztott általános követelménnyel is, hogy az egyes lépések numerikus hibái viszonylag kicsik legyenek, és ne halmozódjanak. A fenti algoritmusok ez utóbbi szempontból nem eléggé pontosak (bár pl. az energia megmaradására rendszeresen alkalmazott korrekció egyensúlyi szimulációkban sokat segít), azonban léteznek precízebb algoritmusok is (pl. [Tuckerman1992]).

A vizsgálatokhoz gyakran szükséges állandó hőmérséklet biztosítására az MD szimulációkban termosztálni kell. Esetenként izokinetikus sokaságot valósítanak meg – alapvetően a részecskesebességek rendszeres újraszámolásával [Evans1990] –, amely nem eredményez kanonikus eloszlást. Ezek előnye egyszerűségük mellett általában a robusztusságuk: hatékonyak pl., ha egyensúlyi MD szimulációhoz a kiindulási rendszert egyensúlyi állapotba kell hozni. Ilyen a csoporthoz lazán kapcsolódó Berendsen-termosztát [Berendsen1984] is, amelynél egy külső hőtartályhoz elsőrendű kinetika szerint létesítenek gyenge csatolást. Az elérhető módszerek változatosságára jellemző módon a Berendsen-termosztátnak van olyan változata is [Bussi2007], amely biztosítani tudja a korrekt mintavételezést kanonikus sokaságon. A termodinamikai peremfeltételt a részecskemozgást leíró differenciálegyenletekbe (a helyvektorok szerint vett deriváltakba) beépítő, determinisztikus Nosé-Hoover-lánc [Nosé1984, Hoover1985, Martyna1992] kevésbé robusztus termosztát, de használatával termodinamikailag korrekt kanonikus sokaságot lehet megvalósítani. Egy termosztáló multiplikatőr segítségével az eljárás – integrális visszacsatolás útján – kizárólag a kinetikus energia időátlagára ad meg kényszerfeltételt. Az Andersen-termosztát [Andersen1980] is képes kanonikus sokaságot fenntartani,

azzal, hogy időről időre a rendszer egy kisebb részhalmozának részecske-sebességeit lecseréli a rögzítendő hőmérséklethez tartozó Maxwell-Boltzmann-eloszlásból származó sebességekkel. Sztochasztikus volta miatt vele a rendszer dinamikai leírása torzul. A Langevin-dinamikai termosztátot [Dünweg1991] egyaránt használják egyensúlyi és nemegyensúlyi rendszerek termosztálására, de pl. a korrekt hidrodinamika reprodukálásához szükséges lokális impulzus-megmaradás feltétele vele is sérül. Ebből a szempontból az összetettebb DPD termosztát [Hoogerbrugge1992] jobb, azonban ez is – hasonlóan a Langevin-dinamikai termosztáthoz – képes időnként hamis termikus ellenállást produkálni [Ghatage2020]. Nemegyensúlyi rendszer (még ha az stacionárius is) termosztálására az egyszerűbb termosztátok közül az Andersen-termosztát tehát egyértelműen nem alkalmas, és pl. az egyéb szempontból nagyon előnyös Berendsen-termosztátról is kimutatható, hogy használatával a lokális impulzus-megmaradás nem teljesül [Ruiz2018]. Némely nemegyensúlyi esetben a Nosé-Hoover termosztát is hajlamos egyfajta mesterséges termikus egyenirányításra [Li2019]. Összességében kimondható, hogy MD szimulációkban a termosztátot fokozott mértékben az adott feladat (pl. egyensúlyi vagy nemegyensúlyi modellezés) és modellrendszer ismeretében szükséges kiválasztani. Nemegyensúlyi rendszerben tulajdonképpen mindegyik termosztát alkalmazásával óvatosan kell bánni, és az általuk várhatóan kiváltott hiba mértékének figyelembevételével kell róluk dönteni.

NpT sokaság megvalósítására a rendszer térfogatának változtatását MD szimulációban is hozzákapcsolják a részecskék együttes mozgatásához. A részecskék pozíciójának (az MC módszerben is alkalmazott) átskálázásával tulajdonképpen a rendszer részecskéinek pillanatnyi mechanikai tulajdonságaiból kifejezhető belső viriálját változtatják. A nyomásnak egy előre meghatározott értéken tartására alkalmas a Berendsen-algoritmus [Berendsen1984], de ezzel természetesen nem lehet korrekt NpT sokaságot kapni. Az Andersen-barosztát [Andersen1980] alapelve nem hasonlít az Andersen-termosztátéra, és végső soron a Nosé-Hoover-termosztátéval analóg módon működik. Az eljárás jó kiindulópontul szolgált a gyakrabban használt, korrekt statisztikus sokaságot szolgáltató Martyna-Tobias-Klein-barosztát [Martyna1994] és a Parrinello-Rahman-barosztát [Parrinello1981] kidolgozásához. A Parrinello-Rahman-barosztátnak létezik anizotróp változata is (ahogyan a Berendsen-barosztátnak is), amelyben a részecskepozíciók

skálázására a különböző térirányokban más és más kompresszibilitási paramétereket írnak elő.

## **Kölcsönhatási modellek**

A szimulációk kiindulópontja a vizsgálandó rendszerről alkotott modell, amely molekuláris szimulációkban mindenekelőtt a részecskék közötti kölcsönhatásokat és a rendszer geometriáját foglalja magában. A modellalkotás fontos lépése annak eldöntése, hogy a rendszer mely szabadsági fokait vesszük figyelembe, és melyeket nem. A vizsgálni kívánt tulajdonságokat és jelenségeket nem, vagy csak elhanyagolható mértékben befolyásoló szabadsági fokokat kihagyhatjuk a modellből. A klasszikus molekuláris szimulációkban legfeljebb az atomok méretéig megyünk bele a mikroszkopikus részletekbe, és a kvantumkémiai modellezéstől eltekintünk. Ez nem jelenti azt, hogy az atomi szintű, intra- és intermolekuláris kölcsönhatási modellek megalkotásakor esetenként ne támaszkodnánk kvantumkémiai eredményekre (és persze léteznek olyan hibrid technikák is, ahol a szimulációban generált egyes konfigurációkhoz kvantumkémiai módszerekkel mindig újraszámolják a párkölcsönhatásokat [Car1985]; ld. továbbá pl. [Bakó2006]). A molekuláris szimulációkban – a feladat jellegétől függően – durvább felbontású („coarse grained”) kölcsönhatási modelleket is használunk, amelyek pl. egy összetartozó atomcsoportot (vagy atomi halmazból összeálló szemcséhez) egyetlen részecskét rendelnek, és/vagy az anyagi rendszer bizonyos molekulatömbjeit kontinuumként kezelik (ld. pl. implicit vízmodell).

A klasszikus molekuláris szimulációkban a részecskékölcsönhatási modellekre elfogadott legfontosabb közelítés az, hogy az anyagi sajátságok és jelenségek leírására effektív párpotenciálokat használunk. Ezzel feltesszük, hogy a vizsgált rendszer részecskéi között fellépő kölcsönhatásokat fel lehet bontani páronkénti járulékokra [Allen1987]. Ez annál jobb közelítés, minél kisebb sűrűségű a rendszer, és a sűrűbb rendszerekre pedig úgy tekintünk, hogy a többtest-kölcsönhatásaikból származó járulékokat implicit módon bele tudjuk foglalni az effektív párpotenciálokba. A rendszer pillanatnyi potenciális energiája így az összes lehetséges részecskepárra számolt effektív párpotenciál értékeinek összegeként áll elő. Nagyon leegyszerűsítő módon megfogalmazva, a molekuláris szimulációkban használt párpotenciál-modellből úgy lesz effektív párpotenciál, hogy hozzá az adott rendszer tulajdonságait a lehető legjobban leíró

paramétereket választunk. Az effektív párpotenciálok paramétereinek kísérleti adatokra való illesztése általában közvetett módon történik, bár vannak már sikeres próbálkozások kísérleti szerkezeti adatokból kiinduló közvetlen párpotenciál-meghatározásra is [Tóth2000].

A legegyszerűbbnek tekinthető a merevgömbi párpotenciál, amely két azonos, egymáshoz közelítő gömb kölcsönhatását mindaddig zérusnak tekinti, amíg tömegközéppontjuk távolsága nagyobb az átmérőjükénél; onnantól végtelen taszítás lép fel közöttük. A molekuláris szimulációk effektív párpotenciáljaként vagy annak részeként talán a leggyakrabban alkalmazott párpotenciál a Lennard-Jones-típusú párpotenciál [Lennard1924]:

$$\phi_{\alpha\beta}^{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon_{\alpha\beta}^{\text{LJ}} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}^{\text{LJ}}}{r} \right)^m - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}^{\text{LJ}}}{r} \right)^n \right], \quad (\text{F18})$$

ahol  $\phi$  a kölcsönhatási energia  $\alpha$  és  $\beta$  gömb alakú részecske között,  $r$  a tömegközéppontjaik között mért távolság,  $\sigma$  és  $\epsilon$  pedig a párpotenciál méret- és energiaparamétere. Az  $m$  és  $n$  hatványkitevőre alkalmazott leggyakoribb értékpár a 12 és 6 (általában LJ rövidítéssel a párpotenciálnak ezekkel a hatványkitevőkkel felírt alakjára hivatkozunk), de más kitevőpárok is használatosak (pl. 9-3, 9-6, 14-6, 15-6, stb.). Az LJ párpotenciálban gyakran olyan eltolást végeznek, amellyel eléri, hogy már a vonzó tartományból lecsengve, a függvényérték egy pontban másodszor is zérus legyen:

$$\phi_{\alpha\beta}^{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon_{\alpha\beta}^{\text{LJ}} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}^{\text{LJ}}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}^{\text{LJ}}}{r} \right)^6 \right] - 4\epsilon_{\alpha\beta}^{\text{LJ}} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}^{\text{LJ}}}{r_{\text{cut}}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}^{\text{LJ}}}{r_{\text{cut}}} \right)^6 \right]. \quad (\text{F19})$$

E kölcsönhatást általában ennél az  $r_{\text{cut}}$  távolságnál ténylegesen le is szokták vágni (az  $r > r_{\text{cut}}$  értékekhez zérust rendelnek). Ha azonban ez a levágási hossz éppen  $2^{1/6}\sigma$ , akkor egy olyan párpotenciált kapunk, amely csak taszító résszel rendelkezik (Weeks-Chandler-Anderson vagy WCA párpotenciál [Weeks1971]). Egyes rendszerekben a geometriai kényszerekhez pl. ilyen lágygömbi taszítást rendelnek (taszító falak).

A vegyes (különböző típusú atomok közötti) kölcsönhatások keverési szabállyal számíthatók [Schnabel2007]. A Lennard-Jones-típusú párpotenciál példáján bemutatható, hogy a legismertebb Lorentz-Berthelot-szabály [Allen1987] szerint a méretparaméterekre a számtani, az energiaparaméterekre a mértani közép képzése alkalmazandó:



$$\sigma_{\alpha\beta}^{\text{LJ}} = \frac{\sigma_{\alpha\alpha}^{\text{LJ}} + \sigma_{\beta\beta}^{\text{LJ}}}{2} \quad (\text{F20})$$

és

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{\text{LJ}} = \sqrt{\epsilon_{\alpha\alpha}^{\text{LJ}} \epsilon_{\beta\beta}^{\text{LJ}}} \quad (\text{F21})$$

Ez a paraméterátlagolás egyúttal a legegyszerűbb, és talán a legtermészetesebbnek is számít (munkáinkban, ha más szabály nem került említésre, akkor a vegyes kölcsönhatásokat mindig ennek megfelelően számítottuk).

Diszperziós vonzás egyebek mellett modellezhető Yukawa-potenciállal [Yukawa1935] is:

$$\phi(r) = -\frac{\epsilon_{\alpha\beta}^{\text{Y}}}{r/d} e^{(\sigma_{\alpha\beta}^{\text{Y}}(1-r/d))}, \quad (\text{F22})$$

ahol  $\epsilon$  és  $\sigma$  a párpotenciál energia- és méretparamétere, és ebben a felírásmódban  $d$  egy redukáló méretparaméter, amely egyes esetekben a vonzó kölcsönhatás kezdő távolságát definiálja (pl. a részecske merevgömbi átmérőjét).  $\sigma_{\alpha\beta}^{\text{Y}} = 1,81/d$  esetén a Yukawa-potenciál jól visszaadja az azonos energia és méretparaméterrel rendelkező LJ párpotenciál vonzó tagját.

Töltéssel rendelkező részecskék között egyértelmű a Coulomb-potenciál használata, és általában a kölcsönhatási centrumok (pl. ionok) középpontjában helyezünk el  $q$  ponttöltéseket:

$$\phi_{\alpha\beta}^{\text{C}}(r) = \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (\text{F23})$$

ahol  $\epsilon_0$  a vákuum permittivitása. Az ún. „primitive model” (PM) az elektrolitok töltött részecskéit merev gömbök középpontjában elhelyezett ponttöltésekkel írja le; a történetesen jelenlevő oldószer hatását csak implicit módon, töltésárnyékoló hatásával veszi figyelembe, a Coulomb-kölcsönhatás egy  $\epsilon$  relatív permittivitással (dielektromos állandóval) való osztásával. Az egyéb pontcentrumok közötti elektrosztatikus kölcsönhatások, pl. a dipólus-dipólus kölcsönhatás, parciális ponttöltésekkel is felépíthetők, ha a multipólus-részecskék megfelelő helyein ponttöltés-centrumokat definiálunk. A többatomos molekulákra vonatkozó klasszikus effektív párpotenciálok jó része a molekula töltéseloszlásának leírását ponttöltések elhelyezésével oldja meg, és leggyakrabban ezeket az atomi tömegközéppontokhoz rögzítik. Az egyszerűsége törekvés és a pontosság kompromisszumaként a valóság hú klasszikus effektív párpotenciálok atomi tömegközéppontokhoz rendelt LJ és Coulomb-kölcsönhatásokat tartalmaznak (LJ+Coulomb). Néha az LJ kölcsönhatást ún. „exp-6”

kölcsönhatással [Buckingham1938] helyettesítik, amelyben az egyedül eltérő taszító rész – az LJ kölcsönhatás 12. hatvány szerinti lecsengésénél talán realisabb módon – exponenciálisan lecsengő. Ezen általános gyakorlat mellett dipoláris molekulákból álló rendszerek valóságghú leírására az LJ kölcsönhatásokkal kombinált pontdipólusokat is sikeresen használják (ld. pl. [Stoll2003]).

Mivel a dipoláris kölcsönhatás összefüggése azonos alakú az elektrosztatikus és a mágneses dipólusok esetén, ezért példaként itt az  $\mathbf{m}_\alpha$  és  $\mathbf{m}_\beta$  mágneses dipólusmomentummal rendelkező  $\alpha$  és  $\beta$  részecske között ható párpotenciált mutatom be:

$$\phi_{\alpha\beta}^d(r) = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left( \frac{\mathbf{m}_\alpha \cdot \mathbf{m}_\beta}{r^3} - \frac{(\mathbf{m}_\alpha \cdot \mathbf{r})(\mathbf{m}_\beta \cdot \mathbf{r})}{r^5} \right), \quad (\text{F24})$$

ahol  $\mu_0$  a vákuum permeabilitása.

A legtöbb klasszikus realiztikus effektív párpotenciál a polarizációt közvetlenül leíró tagot nem tartalmaz, de a flexibilis molekulamodellek – mivel bennük a kölcsönhatási centrumok parciális töltései elmozdulhatnak – áttételesen bizonyos fokig tudják produkálni a jelenséget. Léteznek persze elméletileg jobban megalapozott, közvetett megoldások is, mint pl. a folytonosan változtatható töltésekkel [Baranyai2007] vagy a Gauss-töltéseloszlással [Chialvo1998] operáló modellek.

Merev kémiai kötésekkel leírt molekulamodellekben a molekula belső szabadsági fokait nem vesszük figyelembe, és ez kismolekulák esetén egészen jó közelítés. Ezen a modellezési szinten a legsikeresebbnek számító potenciálmodellek atomokhoz rendelt LJ párpotenciált, illetve töltést/parciális töltést tartalmaznak. Nagyobb molekulák valóságghú effektív párpotenciáljai az intramolekuláris kötő és nemkötő kölcsönhatásokat is kezelik. A kötések energiajárulékát atomi felbontásban sokféle molekulamechanikai leírással vehetjük figyelembe [Hill2000, Sadus2002, Schlick2010, Höltzl2019]. A továbbiakban ezekre konkrét példaként az általunk használt flexibilis potenciálmodellrendszerben (CHARMM [Brooks1983]) alkalmazott függvények alakját adom meg.

A rugalmas kötésnyújtás modellezésére a legegyszerűbb a harmonikus közelítés, amely egy  $\alpha$  és  $\beta$  kölcsönhatási centrum között az alábbi kötési energiát definiálja:

$$\phi_{\alpha\beta}(r) = k_{\alpha\beta}(r - r_{0,\alpha\beta})^2, \quad (\text{F25})$$

ahol  $k_{\alpha\beta}$  a kötéshez tartozó erőállandót és  $r_{0,\alpha\beta}$  az adott kötéshez tartozó mechanikai egyensúlyi helyzethez tartozó kötéstávolságot jelöli. Anharmonikus közelítésben (pl. Morse-típusú modell) a kötés felhasadását is le lehet írni.

A kötésszögek változásából adódó energiák kiszámítására szintén gyakori a harmonikus közelítés:

$$\phi_{\alpha\beta\gamma}(\varphi) = k_{\alpha\beta\gamma}(\varphi - \varphi_{0,\alpha\beta\gamma})^2, \quad (\text{F26})$$

ahol  $k_{\alpha\beta\gamma}$  az  $\alpha$ ,  $\beta$  és  $\gamma$  kölcsönhatási centrumok által bezárt  $\varphi$  szöghöz tartozó erőállandó és  $\varphi_{0,\alpha\beta\gamma}$  ennek mechanikai egyensúlyi helyzetbeli értéke. Alkalmazzák az ún. harmonikus koszinusz közelítést is:

$$\phi_{\alpha\beta\gamma}(\varphi) = k_{\alpha\beta\gamma}(\cos\varphi - \cos\varphi_{0,\alpha\beta\gamma})^2, \quad (\text{F27})$$

amelyből lineáris esetben ( $\cos\varphi_{0,\alpha\beta\gamma} = -1$ ) a Dreiding-féle kötésszög-potenciált kapjuk [Mayo1990]. Az általunk preferált CHARMM potenciálmodell-rendszer [Brooks1983] inkább az ún. Urey-Bradley-közelítést használja:

$$\phi_{\alpha\beta\gamma}(\varphi) = k_{1,\alpha\beta\gamma}(\varphi - \varphi_{0,\alpha\beta\gamma})^2 + k_{2,\alpha\gamma}(r_{\alpha\gamma} - r_{0,\alpha\gamma})^2, \quad (\text{F28})$$

amelyben megjelenik az  $\alpha\beta\gamma$  szög szárai közötti távolsághoz tartozó energia is. Vegyük észre, hogy a kötésszög-potenciálok már háromtest-kölcsönhatást írnak le.

A diéderes szögek torzulásából adódó járulékok számításakor alapesetben négy kölcsönhatási centrum ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  és  $\delta$ ) által meghatározott két-két sík ( $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$  és  $\beta$ - $\gamma$ - $\delta$  síkok) közötti szögváltozás függvényében alkalmazzák a megfelelő energiafüggvényt:

$$\phi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\varphi) = k_{\alpha\beta\gamma\delta} \left( 1 + \cos(n\varphi - \varphi_{0,\alpha\beta\gamma\delta}) \right), \quad (\text{F29})$$

ahol a szokásos jelölések mellett  $n$  a multiplicitást (a potenciálfüggvény minimumainak számát) jelenti. Használatban vannak persze más típusú közelítő függvények is (pl. Fourier-sort használó potenciálok, stb.).

Az intramolekuláris tagokat is tartalmazó valóságghú klasszikus atomi felbontású potenciálmodellek paraméterezése komoly illesztési feladat, és ezeket rendszerint a paraméterek lehetséges tartományára vonatkozó elméleti becslést követően, sokféle kísérleti adat felhasználásával hajtják végre. Itt kellőképpen alá kell húzni a feladat összetettségét, amely megkívánja a potenciálmodellek konzisztenciájának többféle szempontból elvégzett utólagos ellenőrzését is (ld. pl. [Madarász2021]).

A szobahőmérsékleten szilárd anyagokra optimált potenciálmodell-rendszerek a diéderes energiákat nagyon kis járulékok miatt sokszor a kötéshossz és kötésszög változtatásához tartozó energiafüggvényekbe vonják

bele. A kaolinnal kapcsolatos munkáinkban az interkalálószerre alkalmazott CHARMM potenciálmodell-rendszer [Brooks1983] mellett a kaolinitre elsősorban az INTERFACE potenciálmodellt [Heinz2013] használtuk (a CHARMM potenciálmodell-rendszer formalizmusával). Ez a nemkötő kölcsönhatásokat atomokhoz rendelt parciális töltések és LJ típusú energiafüggvények kölcsönhatásaival számítja (az utóbbit a vegyes kölcsönhatásokra a Lorentz-Berthelot-féle keverési szabállyal kombinálva). Intramolekuláris kölcsönhatásokként a harmonikus kötés- és kötésszög-változtatást veszi figyelembe (kötő kölcsönhatások), de intramolekuláris nemkötő kölcsönhatásokkal is számol. Ez utóbbi pontosan az intermolekuláris kölcsönhatások számításának megfelelő módon működik, de a szokásos konvenció szerint kimaradnak belőle az első és második atomi szomszédok kölcsönhatásai, amelyeket a kötő kölcsönhatások már figyelembe vettek. A kaolinitre általunk használt másik potenciálmodell, a CLAYFF [Cygan2004] sajátossága, hogy a H-O kötésre és a H-O-H szögre vonatkozó kötő kölcsönhatásokon kívül nem tartalmaz egyéb kötő kölcsönhatást. A rácsszerkezetet a Coulomb-kölcsönhatások tartják össze, és ennek megfelelően a parciális töltések kissé nagyobb abszolút értékűek, mint az INTERFACE potenciálmodellben. A nemkötő kölcsönhatásokra a Coulomb-potenciál mellett itt is az LJ párpotenciált alkalmazzák (a vegyes kölcsönhatásokra a Lorentz-Berthelot-féle keverési szabállyal kombinálva).

#### *A rendszer kölcsönhatásainak számításakor alkalmazott egyéb megfontolások*

Tömbfázisú molekuláris szimulációkban a véges szimulációs méretből adódó irreális felületi energiák felléptének elkerülésére legtöbbször periodikus határfeltételeket alkalmazunk. A szimulációs cellát minden térirányból önmaga másolataival körülvéve, és mindig a szimulációs cellából éppen kilépő részecske átellenes oldali tükörpárját a cellába beléptetve, fizikai falaktól és felületi részecskéktől mentes, tehát virtuálisan végtelen méretű szimulációs rendszert valósítunk meg. Az így létrehozott mesterséges periodicitás hatásától eltekintve, ezzel közel a cellamérettől független szimulációs eredményekhez jutunk [Allen1987, Frenkel2002]. A periodikus határfeltételek alkalmazásához szorosan kapcsolódik a rendszer kölcsönhatási energiáinak számítására általánosan elfogadott minimális másolatok („minimum image”) konvenciója. Ennek értelmében adott részecske kölcsönhatását a rendszer többi részecskéjével mindig úgy számítjuk ki, mintha a részecske a szimulációs cella középpontjában

helyezkedne el, tehát a központi szimulációs cellát a periodikus másolataival együtt tekintett térben mindig megfelelő módon eltoljuk [Allen1987, Frenkel2002]. Nem tömbfázisú, geometriai kényszerekkel korlátozott rendszerekben ezeket a közelítéseket természetesen vagy nem tudjuk alkalmazni, vagy – a minél inkább valóságghű modellezést szem előtt tartva – csak észszerű megszorításokkal.

Annak ellenére, hogy a szimulációs cella általában szögletes (kocka vagy hasáb alakú), a kölcsönhatások meghatározásánál többnyire gömbi szimmetriában gondolkozunk. Az elvárt számítási pontosság határozza meg, hogy mi legyen a kölcsönhatások közvetlen számítására alkalmazott ún. levágási hossz ( $r_{\text{cut}}$ ), amelynek periodikus határfeltételek mellett azt is biztosítani kell, hogy a modellrendszerben egyetlen részecske se szerepeljen egynél több példányban (a felső korlát ehhez tehát a szimulációs cella legkisebb oldalmérete). A levágási hosszön kívül eső részecskékkel való kölcsönhatást korrekciós függvénnyel számítjuk. Gyakori megoldás, hogy a levágási hosszön kívül a rendszert a részecskék méretskáláján lokálisan is homogénnek tételezzük fel, és így pl. a potenciális energia hosszú távú korrekciója (LRC) a következő folytonos változós integrálként adódik [Allen1987]:

$$(U/N)_{\text{LRC}} = 2\pi N\rho \int_{r_{\text{cut}}}^{\infty} r^2 \phi(r) dr, \quad (\text{F31})$$

ahol  $\phi(r)$  a párpotenciál. Ezt a kifejezést az ismert statisztikus termodinamikai összefüggés azon egyszerűsítésével lehet megkapni, amely szerint a  $g(r)$  párkorrelációs függvény értéke az adott integrálási tartományban egységnyi. (Megjegyzés: a párkorrelációs függvény értékészletét egy tetszőleges részecskecentrumtól az  $r$  távolság függvényében megállapított lokális részecskeszám-sűrűségeknek a rendszer átlagos részecskeszám-sűrűségével normált értékei adják.)

Amennyiben  $\phi(r)$  távolságfüggése  $r^{-4}$  szerinti, vagy még gyorsabb lecsengésű, a hosszú távú korrekció értékét (F31) szerint egyszerű zárt alakban megkapjuk. Coulomb- vagy dipólus-dipólus kölcsönhatások esetén azonban az integrálás nem ad véges eredményt. Az ilyen típusú kölcsönhatások hosszú távú részének helyes figyelembevételére egyéb módszerek léteznek. A leginkább elfogadott, ún. Ewald-összegzéssel [Ewald1921, deLeeuw1980] két részecske (pl. két ion) kölcsönhatását nem egyszerűen a minimális másolatok konvenció szerint vesszük figyelembe, hanem a rendszert egy, a másolataival feltöltött

végtelen sugarú gömb középpontjában képzeljük el, és a központi cella részecskéinek a cellán belüli kölcsönhatásai mellett a másolatok részecskéivel létrejött kölcsönhatásait is összegezzük. Az így támadt hatalmas számításigényt további közelítések alkalmazásával és a matematikai kezelésmód optimalizálásával csökkentik (a módszer nagy részecskeszámú rendszerre optimált változata pl. az ún. „Particle Mesh Ewald” eljárás [Darden1993]). Összességében semleges, de parciális töltéseket tartalmazó molekulamodellek esetén az elektrosztatikus kölcsönhatás számítására gyakran használják még a reakcióter-korrekción módszerét [Barker1973, Neumann1985]. Ebben a rendszernek azt a részét, amely az éppen központinak választott részecskétől  $r > r_{\text{cut}}$  távolságra esik, adott permittivitású dielektromos kontinuumnak tekintik, és az  $r_{\text{cut}}$  távolságon belül a töltés-töltés kölcsönhatásokból számított elektrosztatikus energiát ennek a kontinuumnak a központi részecskével való kölcsönhatási energiájával korrigálják. Az egyéb alkalmazott közelítések közül még megemlíthető a Wolf-eljárás [Wolf1999], amely a pontosabb Ewald-módszer gondolatmenetét ötvözi a reakcióter-módszer gyorsaságával. Utalva a bőséges szakirodalomra (ld. pl. [Omelyan1996, Demontis2001, Heinz2005, Fennel2006, Smith2008, Ojeda2014, Hub2014, dosSantos2016, Hens2018]), a módszerek részletesebb leírását terjedelmi okok miatt mellőzöm.

## A kémiai potenciál számítása a klasszikus molekuláris szimulációkban

A Gibbs-féle termodinamika ismeretében magától értetődő a kijelentés, hogy a kémiai potenciál számításának a molekuláris szimulációkban kitüntetett szerepe van. A kémiai potenciált a legelterjedtebb, Widom-féle tesztrészecske-módszer [Widom1963, Frenkel2002] virtuális részecskebehelyezés alkalmazásával tudja szolgáltatni. A kémiai potenciál konfigurációs része ekkor a rendszerbe szisztematikusan véletlenszerű pozícióba behelyezett részecskének a rendszer többi részecskéjével kiszámított potenciális energiájából (pontosabban az azzal képzett Boltzmann-faktorból) szimulációs átlagként áll elő. A kémiai potenciál a klasszikus termodinamika szerint ideális részből (id) és többlet (excess, ex) kémiai potenciálból áll, de a statisztikus termodinamikában gyakran konfigurációs (konf) és nemkonfigurációs (nemkonf) részre bontják:

$$\mu = \mu^{\text{id}} + \mu^{\text{ex}} = \mu^{\text{nemkonf}} + \mu^{\text{konf}}, \quad (\text{F32})$$

ahol a nemkonfigurációs rész az adott sokaságon a translációs és egyéb külső és belső mozgásformák járulékaiból összetevődő molekuláris állapotösszegnek a részecskék helykoordinátáitól független alkotóelemeiből áll (pl. a hőmérséklet izoterm sokaságon ennek része, de adiabatikus sokaságon nem).

Nagyobb sűrűségű rendszerekben, a Widom-féle módszer sokszor nem működik megfelelően, mert a véletlenszerű virtuális részecskebehelyezésekkor fellépő rendszeres átlapolódás más részecskékkel a megfelelő statisztikai átlag képzéséhez kevés zérustól eltérő járulékot ad. A Widom-féle tesztrészecske-módszerhez vezető elméleti megfontolás formálisan megengedi, hogy – elkerülve az átlapolódásokat – a fentiekhez hasonló virtuális részecskeszám-változtatásokkal számoljunk, csak a rendszer részecskéinek virtuális törlése útján. Ekkor azonban a kémiai potenciálnak éppen a sűrűség növekedésével egyre fontosabbá váló entrópikus (leegyszerűsítve, az új részecske számára a rendszerben szükséges hely rendelkezésre állásával kapcsolatos) járuléka lesz elégtelen módon mintavételezve. Ilyen esetekben a kémiai potenciál számítására többféle, egymással is rokon eljárás létezik. Ezek nagy része az ún. „termodinamikai integrálás” [Allen1987, Frenkel2002] elvén vagy azzal rokon elveken alapul. A termodinamikai integrálás során a rendszer két állapotának szabadenergia- vagy szabadentalpia-különbségét a jól számolható potenciális energijárulékok integrálásán keresztül határozzák meg. Az egyik állapothoz tartozó érték legtöbbször ismert vagy könnyen megkapható (referenciaállapot), és a másik állapothoz tartozik a keresett érték. A szokásos változatok [Anwar2005] mellett létező kifinomultab típusok közül említést érdemel az MD eljárásra épülő „átlapolódó eloszlások” [Christ2007], vagy a pseudo-szuperkritikus út menti integrálás [Paluch2010], illetve a „flexibilis üregek” [Li2017] módszere, továbbá a speciálisabb, ún. „folytonos frakcionális komponens” eljárás [Poursaeid2016]. Új elgondolásnak számít e téren a részecskebehelyezés számára kedvező konfigurációk létrehozását kontrollált fluktuációkkal megvalósító metadinamikai technika [Perego2016], illetve a részecskeszám-fluktuációkkal kapcsolatba hozott struktúrafaktor [Baranyai1995] felhasználásával kémiai potenciált becsülő legfrissebb eljárás [Cheng2022].

## Köszönetnyilvánítás

Köszönöm Liszi Jánosnak és Salamon Tamásnak, korábbi témavezetőimnek a kezdeti iránymutatást. Köszönettel tartozom kiemelt szerzőtársaimnak, Boda Dezsőnek, Szalai Istvánnak és Makó Évának, akikkel a legtöbb szakmai kérdést megvitathattam, tőlük sokat tanulhattam, és akik jelen dolgozatomhoz is hasznos megjegyzéseket fűztek. Külön köszönet illeti korábbi tanítványaim, később kollégáim közül Rutkai Gábort, Ható Zoltánt, Csányi Évát és Merényi Lászlót.

Köszönetemet fejezem ki azon külföldi szerzőtársaknak – Dirk Gillespie, Jadran Vrabec, Douglas Henderson, Gerd Maurer, Johannes Vorholz –, akik szakmai téren nagy hatással voltak rám, illetve kutatásaimban támogattak.

Köszönöm egyetemünk korábbi Kémia Intézete, ezen belül Fizikai Kémia Tanszéke, továbbá a jelenlegi Komplex Molekuláris Rendszerek Kutatócsoportja, illetve Korróziós Kutatócsoportja munkatársainak a közös munkát, az ösztönöző környezetet és a közös élményeket. Különösen Horváth Ottó, Lendvay György és Pósfai Mihály, illetve a szűkebb tanszéki környezetemből Lukács Zoltán, Molnár Ferenc, Valiskó Mónika, Dallos András, Domonkos László és Tomcsányi László voltak azok, akikkel az együttes munka, vagy a lefolytatott inspiráló beszélgetések hozzájárultak eredményeim megszületéséhez.

Köszönöm a családomnak, hogy mindenben támogattak.



## Irodalomjegyzék

- [Adam1977] G. Adam, B. Schramm, The virial coefficient-isotope effect of ammonia. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81 (1977) 442.
- [Adams1980] J. M. Adams, G. Waihl, Thermal Decomposition of a Kaolinite: Dimethyl Sulfoxide Intercalate. *Clay. Clay Miner.* 28 (1980) 130.
- [Adrian1998] T. Adrian, M. Wendland, H. Hasse, G. Maurer, High-pressure multiphase behaviour of ternary systems carbon dioxide-water-polar solvent: review and modeling with the Peng-Robinson equation of state. *J. Supercrit. Fluids* 12 (1998) 185.
- [Akten2003] E. D. Akten, R. Siriwardane, D. S. Sholl, Monte Carlo simulation of single- and binary component adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> in Zeolite Na-4A. *Energ. Fuels* 17 (2003) 977.
- [Alberts2002] B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, P. Walter, *Molecular Biology of the Cell*. Garland Science, New York (2002).
- [Alejandre1995] J. Alejandre, D. J. Tildesley, G. A. Chapela, Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water. *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 4574.
- [Allen1987] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [Andersen1980] H. C. Andersen, Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J Chem. Phys.* 72 (1980) 2384.
- [Anwar2005] J. Anwar, D.M. Heyes, Robust and accurate method for free-energy calculation of charged molecular systems. *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 224117.
- [Aoki2000] K. Aoki, K. Kusakabe, S. Morooka, Separation of gases with an A-type zeolite membrane. *Ind. Eng. Chem.* 39 (2000) 2245.
- [Asherie1996] N. Asherie, A. Lomakin, G. B. Benedek, Phase Diagram of Colloidal Solutions. *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 4832.
- [Auerbach2003] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta (Eds.), *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Dekker, New York (2003).
- [Baerlocher2020] C. Baerlocher, L. B. McCusker, Database of zeolite structures. <http://www.iza-structure.org/databases> (April 2020).
- [Bakó2006] I. Bakó, J. Hutter, G. Pálinkás, Car-parrinello molecular dynamics simulation of liquid formic acid. *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 2188.

- [Bal2014] K. M. Bal, E. C. Neyts, On the time scale associated with Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 204104.
- [Baranyai1995] Baranyai A., Pusztai L., *Rendezetlenség kondenzált fázisokban (A kémia újabb eredményei 80)*. Akadémiai Kiadó, Budapest (1995).
- [Baranyai1996] A. Baranyai, P. T. Cummings, Towards the atomistic simulation of phase coexistence in nonequilibrium systems. *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 2378.
- [Baranyai2007] A. Baranyai, A. Bartók, Classical interaction model for the water molecule. *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 184508.
- [Barker1965] A. A. Barker, Monte Carlo calculations of the radial distribution functions for a proton-electron plasma. *Aust. J. Phys.* 18 (1965) 119.
- [Barker1973] J. A. Barker, R. O. Watts, Monte Carlo studies of the dielectric properties of water-like models. *Mol. Phys.* 26 (1973) 789.
- [Beeler1966] J. R. Beeler, Displacement Spikes in Cubic Metals. I.  $\alpha$ -Iron, Copper, and Tungsten. *Phys. Rev.* 150 (1966) 470.
- [Bender1970] E. Bender, *Proc. 5th Symp. Thermophys. Prop.*, pp. 227. ASME, New York (1970).
- [Berendsen1981] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, J. Hermans, in: B. Pullmann (Ed.), *Intermolecular Forces* (pp. 331). Reidel, Dordrecht (1981).
- [Berendsen1984] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 3684.
- [Berendsen1987] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma, The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6269.
- [Berendsen1995] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, R. van Drunen, GROMACS: a message passing parallel molecular dynamics implementation. *Comput. Phys. Commun.* 91 (1995) 43.
- [Berg1992] B. Berg, T. Neuhaus, Multicanonical ensemble: A new approach to simulate first-order phase transitions. *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 9.
- [Bergaya2013] F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science*. vol. 5A (Developments in Clay Science). Elsevier, Amsterdam (2013).
- [Berthier2007] L. Berthier, W. Kob, The Monte Carlo dynamics of a binary Lennard-Jones glass-forming mixture. *J. Phys. Condens. Matter* 19 (2007) 205130.

- [Binder1986] K. Binder, Monte Carlo Methods in Statistical Physics. in: K. Binder (Ed.), Topics in Current Physics, Vol. 36, Springer, Heidelberg (1986).
- [Bish1993] D. L. Bish, Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K. *Clay Clay Miner.* 41 (1993) 738.
- [Bjelkmar2010] P. Bjelkmar, P. Larsson, M. A. Cuendet, B. Bess, E. Lindahl, Implementation of the CHARMM force field in GROMACS: analysis of protein stability effects from correction maps, virtual interaction sites, and water models. *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 459.
- [Boda1995] D. Boda, J. Liszi, I. Szalai, An extension of the NpT plus test particle method for the determination of the vapour-liquid equilibria of pure fluids. *Chem. Phys. Lett.* 235 (1995) 140.
- [Boda1996a] D. Boda, J. Winkelmann, J. Liszi, I. Szalai, Vapour-liquid equilibrium of Stockmayer fluids in applied field: Application of the NpTE plus test particle method and perturbation theory. *Szalai, Mol. Phys.* 87 (1996) 601.
- [Boda1996b] D. Boda, J. Liszi, I. Szalai, A new simulation method for the determination of the vapour-liquid equilibria in the grand canonical ensemble. *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 474.
- [Boda2001] D. Boda, T. Kristóf, J. Liszi, I. Szalai, A new simulation method for the determination of phase equilibria in mixtures in the grand canonical ensemble. *Mol. Phys.* 99 (2001) 2011.
- [Boda2006] D. Boda, M. Valiskó, B. Eisenberg, W. Nonner, D. Henderson, D. Gillespie, The effect of protein dielectric coefficient on the ionic selectivity of a calcium channel. *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 034901.
- [Boda2007] D. Boda, M. Valiskó, B. Eisenberg, W. Nonner, D. Henderson, D. Gillespie, Combined effect of pore radius and protein dielectric coefficient on the selectivity of a calcium channel. *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 168102.
- [Boda2007] D. Boda, W. Nonner, M. Valiskó, D. Henderson, B. Eisenberg, D. Gillespie, Steric selectivity in Na channels arising from protein polarization and mobile side chains. *Biophys. J.* 93 (2007) 1960.
- [Boda2009] D. Boda, M. Valiskó, D. Henderson, B. Eisenberg, D. Gillespie, W. Nonner, Ion selectivity in L-type calcium channels by electrostatics and hard-core repulsion. *J. Gen. Physiol.* 133 (2009) 497.
- [Boda2012] D. Boda, D. Gillespie, Steady-state electrodiffusion from the Nernst-Planck equation coupled to Local Equilibrium Monte Carlo simulations. *J. Chem. Theory Comput.* 8 (2012) 824.

- [Bortz1975] A. B. Bortz, M. H. Kalos, J. L. Lebowitz, A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems. *J. Comput. Phys.* 17 (1975) 10.
- [Bostick2007] D. Bostick, C. L. Brooks, Selectivity in  $K^+$  channels is due to topological control of the permeant ion's coordinated state. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 104 (2007) 9260.
- [Bratschi2007] C. Bratschi, H. Huber, Non-Hamiltonian molecular dynamics implementation of the Gibbs ensemble method. I. Algorithm. *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 164104.
- [Brooks1983] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations. *J. Comput. Chem.* 4 (1983) 187.
- [Bruce1992] A. D. Bruce, N. B. Wilding, Scaling fields and universality of the liquid-gas critical point. *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 193.
- [Buckingham1938] R. A. Buckingham, The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 168 (1938) 264.
- [Bussi2007] G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello, Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 014101.
- [Caccamo1989] C. Caccamo, G. Malescio, Phase stability of dense charged hard sphere fluid mixtures. *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1091.
- [Caccamo1997] C. Caccamo, D. Costa, A. Fucile, A Gibbs ensemble Monte Carlo study of phase coexistence in model  $C_{60}$ . *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 255.
- [Cafilisch1999] A. Cafilisch, M. Karplus, Structural details of urea binding to barnase: a molecular dynamics analysis. *Structure* 7 (1999) 477.
- [Canongia2000] J. N. Canongia Lopes, D. J. Tildesley, Three-phase osmotic equilibria using the Gibbs ensemble simulation method. *Mol. Phys.* 98 (2000) 769.
- [Car1985] R. Car, M. Parrinello, Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2471.
- [Caro2000] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, Zeolite membranes – state of their development and perspective. *Micropor. Mesopor. Mater.* 38 (2000) 3.
- [Caro2008] J. Caro, M. Noack, Zeolite membranes – recent developments and progress. *Micropor. Mesopor. Mater.* 115 (2008) 215.
- [Catlow2004] C. R. A. Catlow, R. A. van Santen, B. Smit (Eds.), *Computer modeling of microporous materials*. Elsevier, Amsterdam (2004).

- [Chávez2001] M. Chávez-Páez, K. Van Workum, L. de Pablo, J. J. de Pablo, Monte Carlo simulations of Wyoming sodium montmorillonite hydrates. *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 1405.
- [Cheng1993] A. Cheng, M. L. Klein, C. Caccamo, Prediction of the Phase Diagram of Rigid C<sub>60</sub> Molecules. *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 1200.
- [Cheng2022] B. Cheng, Computing chemical potentials of solutions from structure factors. *J. Chem. Phys.* 157 (2022) 121101.
- [Cho2018] E. H. Cho, L. Lin, Systematic molecular model development with reliable charge distributions for gaseous adsorption in nanoporous materials. *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 16029.
- [Chialvo1998] A. A. Chialvo and P. T. Cummings, Simple transferable intermolecular potential for the molecular simulation of water over wide ranges of state conditions. *Fluid Phase Equilib.* 73 (1998) 150.
- [Christ2007] C. D. Christ, W. F. van Gunsteren, Enveloping distribution sampling: A method to calculate free energy differences from a single simulation. *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 184110.
- [Churchman1984] G. J. Churchman, J. S. Whitton, G. G. C. Claridge, B. K. G. Theng, Intercalation method using formamide for differentiating halloysite from kaolinite. *Clay. Clay Miner.* 32 (1984) 241.
- [Colina2003] C. M. Colina, C. G. Olivera-Fuentes, F. R. Siperstein, M. Lísal, K. E. Gubbins, Thermal Properties of Supercritical Carbon Dioxide by Monte Carlo Simulations. *Mol. Sim.* 29 (2003) 405.
- [Conrad1998] P. B. Conrad, J. J. de Pablo, Comparison of histogram reweighting techniques for a flexible water model. *Fluid Phase Equilib.* 150 (1998) 51.
- [Cosoli2008] P. Cosoli, M. Ferrone, S. Pricl, M. Fermeglia, Hydrogen sulphide removal from biogas by zeolite adsorption (Part I–II). *Chem. Eng. J.* 145 (2008) 86. & 93.
- [Cousin2001] F. Cousin, E. Dubois, V. Cabuil, Approach of the critical point of gas–liquid transitions in an electrostatically stabilized colloidal suspension. *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 6051.
- [Cruz2005] A. J. Cruz, J. Pires, A. P. Carvalho, M. B. De Carvalho, Physical Adsorption of H<sub>2</sub>S Related to the Conservation of Works of Art: The Role of the Pore Structure at Low Relative Pressure. *Adsorption* 11 (2005) 569.

- [Cuetos2015] A. Cuetos, A. Patti, Equivalence of Brownian dynamics and dynamic Monte Carlo simulations in multicomponent colloidal suspensions. *Phys. Rev. E* 92 (2015) 022302.
- [Cygan2004] R. T. Cygan, J. J. Liang, A. G. Kalinichev, Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 1255.
- [Darden1993] T. Darden, D. York, L. Pedersen, Particle mesh Ewald: An  $N \cdot \log(N)$  method for Ewald sums in large systems *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 10089.
- [Darkrim2000] F. Darkrim, A. Aoufi, P. Malbrunot, D. Levesque, Hydrogen adsorption in the NaA zeolite: a comparison between numerical simulations and experiments. *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 5991.
- [deGroot1984] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover, New York (1984).
- [DeFelice2007] L. J. DeFelice, T. Goswami, Transporters as Channels. *Annu. Rev. Physiol.* 69 (2007) 87.
- [deLeeuw1980] S. W. de Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith, Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 373, (1980) 27.
- [deOliveira2019] L. H. de Oliveira, J. G. Meneguim, M. V. Pereira, E. A. da Silva, W. M. Grava, J. F. do Nascimento, P. A. Arroyo, H<sub>2</sub>S adsorption on NaY zeolite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 284 (2019) 247.
- [Dedzo2016] G. K. Dedzo, C. Detellier, Functional nanohybrid materials derived from kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 130 (2016) 33.
- [Deem2020] M. W. Deem, Predicted Crystallography Open Database (PCOD). <http://www.hypotheticalzeolites.net/database/deem> (April 2020).
- [Delgado2003] R. Delgado-Buscalioni, P. V. Coveney, USHER: an algorithm for particle insertion in dense fluids. *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 978.
- [Demontis2001] P. Demontis, S. Spanu, G. B. Suffritti, Application of the Wolf method for the evaluation of Coulombic interactions to complex condensed matter systems: Aluminosilicates and water. *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 7980.
- [Desgranges2018] C. Desgranges, J. Delhommelle, Prediction of the phase equilibria for island-type asphaltenes via HMC-WL simulations. *J. Chem. Phys.* 149 (2018) 072307.

- [Detellier2013] C. Detellier, S. Letaief, Kaolinite-polymer nanocomposites. In: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Science, vol. 5A (Developments in Clay Science), Elsevier, Amsterdam, pp. 707 (2013).
- [dosSantos2016] A. P. dos Santos, M. Girotto, Y. Levin, Simulations of Coulomb systems with slab geometry using an efficient 3D Ewald summation method. *J. Chem. Phys.* 144 (2016) 144103.
- [Doyle1998] D. A. Doyle, J. Morais Cabral, R. A. Pfuetzner, A. Kuo, J. M. Gulbis, S. L. Cohen, B. T. Chait, R. MacKinnon, The structure of the potassium channel: molecular basis of  $K^+$  conduction and selectivity. *Science* 280 (1998) 69.
- [Dubbeldam2016] D. Dubbeldam, S. Calero, D. E. Ellis, R. Q. Snurr, RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials. *Mol. Sim.* 42 (2016) 81.
- [Duffy1993] E. M. Duffy, D. L. Severance, W.L. Jorgensen, Urea: Potential Functions, log P, and Free Energy of Hydration. *Isr. J. Chem.* 33 (1993) 323.
- [Dünweg1991] B. Dünweg, W. Paul, Brownian dynamics simulations without gaussian random numbers. *Int. J. Mod. Phys. C.* 2 (1991) 817.
- [Efremova1966] G. D. Efremova, A. V. Shvarts, The critical points for liquid-liquid-gas three-phase equilibrium in the system methanol-water-carbon dioxide. *Russ. J. Phys. Chem.* 40 (1966) 486.
- [Escobedo2000] F. A. Escobedo, Simulation and extrapolation of coexistence properties with single-phase and two-phase ensembles. *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 8444.
- [Escobedo2001a] F. A. Escobedo, Simulation of bulk, confined, and polydisperse systems. I. A unified methodological framework. *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 5642.
- [Escobedo2001b] F. A. Escobedo, Z. Chen, Simulation of isoenthalps and Joule-Thomson inversion curves of pure fluids and mixtures. *Mol. Sim.* 26 (2001) 395.
- [Escobedo2005] F. A. Escobedo, A unified methodological framework for the simulation of nonisothermal ensembles. *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 044110.
- [Escobedo2014] F. A. Escobedo, Mapping coexistence lines via free-energy extrapolation: Application to order-disorder phase transitions of hard-core mixtures. *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 094102.
- [Evans1984] D. J. Evans, O. P. Morriss, Non-newtonian molecular dynamics. *Comp. Phys. Reports* 1 (1984) 297.

- [Evans1990] D. J Evans, G. P. Morriss, Statistical Mechanics of Non-Equilibrium Liquids. Academic Press, London (1990).
- [Ewald1921] P. P. Ewald. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. Annalen der Physik, 369 (1921) 253.
- [Fan2012] C. Fan, M. A. Razak, D. D. Do, D. Nicholson, On the Identification of the Sharp Spike in the Heat Curve for Argon, Nitrogen, and Methane Adsorption on Graphite: Reconciliation between Computer Simulation and Experiments. J. Phys. Chem. C 116 (2012) 953.
- [Fang2005] Q. Fang, S. Huang, W. Wang, Intercalation of dimethyl sulphoxide in kaolinite. Chem. Phys. Lett. 411 (2005) 233.
- [Fasnacht2004] M. Fasnacht, R. H. Swendsen, J. M. Rosenberg, Adaptive integration method for Monte Carlo simulations. Phys. Rev. E 69 (2004) 056704.
- [Faux1997] D. A. Faux, W. Smith, T. R. Forester, Molecular dynamics studies of hydrated and dehydrated Na<sup>+</sup>-zeolite-4A. J. Phys. Chem. B 101 (1997) 1762.
- [Fennel2006] C. J. Fennell, J. D. Gezelter, Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics. J. Chem. Phys. 124 (2006) 234104.
- [Ferrenberg1989] A. M. Ferrenberg, R. H. Swendsen, Optimized Monte Carlo data analysis. Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 1195.
- [Frenkel2002] B. Frenkel, B. Smit, Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications. Academic Press, San Diego (2002).
- [Frentrup2012] H. Frentrup, C. Avendaño, M. Horsch, A. Salih, and E. A. Müller, Transport diffusivities of fluids in nanopores by non-equilibrium molecular dynamics simulation. Mol. Sim. 38 (2012) 540.
- [Furukawa1996] S. Furukawa, T. Shigeta, T. Nitta, Non-equilibrium molecular dynamics for simulating permeation of gas mixtures through nanoporous carbon membranes. J. Chem. Eng. Jpn. 29 (1996) 725.
- [Furukawa2004] S. Furukawa, K. Goda, Y. Zhang, T. Nitta, Molecular simulation study on adsorption and diffusion behavior of ethanol/water molecules in NaA zeolite crystal. J. Chem. Eng. Japan 37 (2004) 67.
- [Ganzenmüller2009] G. Ganzenmüller, G. N. Patey, P. J. Camp, Vapour-liquid phase transition of dipolar particles. Mol. Phys. 107 (2009) 403.



- [Gardolinski2005] J. E. F. C. Gardolinski, G. Lagaly, Grafted organic derivatives of kaolinite: II Intercalation of primary n-alkylamines and delamination. *Clay Miner.* 40 (2005) 547.
- [Georgiadis2020] A. G. Georgiadis, N. D. Charisiou, M. A. Goula, Removal of hydrogen sulfide from various industrial gases: a review of the most promising adsorbing materials. *Catalysts* 10 (2020) 521.
- [Ghatage2020] D. Ghatage, G. Tomar, R. K. Shukla, Thermostat-induced spurious interfacial resistance in non-equilibrium molecular dynamics simulations of solid-liquid and solid-solid systems. *J Chem Phys.* 153 (2020) 164110.
- [Gillespie2008] D. Gillespie, D. Boda, The anomalous mole fraction effect in calcium channels: A measure of preferential selectivity. *Biophys. J.* 95 (2008) 2658.
- [Girifalco1992] L. A. Girifalco, Molecular Properties of C<sub>60</sub> in the Gas and Solid Phases. *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 858.
- [Graben1991] H. W. Graben, J. R. Ray, Unified treatment of adiabatic ensembles. *Phys. Rev. A* 43 (1991) 4100.
- [Graben1993] H. W. Graben, J. R. Ray, Eight physical systems of thermodynamics, statistical mechanics, and computer simulations. *Mol. Phys.* 80 (1993) 1183.
- [Graham1990] I. S. Graham, J. P. Valleau, A Monte Carlo study of the coexistence region of the restricted primitive model. *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7894.
- [Gray1984] C. G. Gray, K. E. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids (Vol. 1, Fundamentals)*. Clarendon Press, Oxford (1984).
- [Guerra2009] M. L. Guerra, M. A. Novotny, H. Watanabe, N. Ito, Efficiency of rejection-free methods for dynamic Monte Carlo studies of off-lattice interacting particles. *Phys. Rev. E* 79 (2009) 026706.
- [Grzelak2008] E. M. Grzelak, J. R. Errington, Computation of interfacial properties via grand canonical transition matrix Monte Carlo simulation. *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 014710.
- [Harismiadis1996] V. I. Harismiadis, J. Vorholz, A. Z. Panagiotopoulos, Efficient pressure estimation in molecular simulations without evaluating the virial. *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 8469.
- [Harris1995] J. G. Harris, K. H. Yung, Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 12021.

- [Hastings1970] W. K. Hastings, Monte Carlo sampling methods using Markov chains, and their applications. *Biometrika* 57 (1970) 97.
- [Hauser2005] M. Hauser-Fuhlberg, Einlagerung von Initiator-/monomer-Molekülen in Kaolinit für eine polymergesteuerte Delamination zur Herstellung von Nanokompositen. PhD Thesis, Karlsruhe (2005).
- [Hayashi1995] S. Hayashi, NMR Study of Dynamics of Dimethyl Sulfoxide Molecules in Kaolinite/Dimethyl Sulfoxide Intercalation Compound. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 7120.
- [Heffelfinger1994] G. S. Heffelfinger, F. van Swol, Diffusion in Lennard-Jones fluids using dual control volume grand canonical molecular dynamics simulation (DCV-GCMD). *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 7548.
- [Heinz2005] T. N. Heinz, P. H. Hünenberger, Combining the lattice-sum and reaction-field approaches for evaluating long-range electrostatic interactions in molecular simulations. *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 034107.
- [Heinz2013] H. Heinz, T. J. Lin, R. K. Mishra, F. S. Emami, Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures: the INTERFACE force field. *Langmuir* 29 (2013) 1754.
- [Henderson1986] D. Henderson, M. Lozada-Casson, A simple theory for the force between spheres immersed in a fluid. *J. Colloid Interface Sci.* 114 (1986) 180.
- [Henderson1995] D. Henderson, L. Blum, J. P. Noworyta, Inverse temperature expansion of some parameters arising from the solution of the mean spherical approximation integral equation for a Yukawa fluid. *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 4973.
- [Henderson1999] D. Henderson, D. Boda, I. Szalai, K.-Y. Chan, The mean spherical approximation for a dipolar Yukawa fluid. *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7348.
- [Hens2018] R. Hens, T. J. H. Vlugt, Molecular Simulation of Vapor–Liquid Equilibria Using the Wolf Method for Electrostatic Interactions. *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018) 1096.
- [Hess2008] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, E. Lindahl, GROMACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation. *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2008) 435.
- [Hess2009] B. Hess, N. F. A. van der Vegt, Cation specific binding with protein surface charges. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 106 (2009) 13296.

- [Heyes1992] D. M. Heyes, C. T. Llaguno, Computer simulation and equation of state study of the Boyle and inversion temperature of simple fluids. *Chem. Phys.* 168 (1992) 61.
- [Hill2000] J.-R. Hill, C. M. Freeman, L. Subramanian, Use of Force Fields in Materials Modeling. In: K. B. Lipkowitz D. B. Boyd (Eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, vol. 16. John Wiley and Sons, New York (2000).
- [Hille2001] B. Hille, *Ion channels of excitable membranes*. Sinauer Associates, Sunderland, USA (2001).
- [Hinchliffe1981] A. Hinchliffe, D. G. Bounds, M. L. Klein, I. R. McDonald, R. Righini, Intermolecular potentials for ammonia based on SCF-MO calculations. *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 1211.
- [Hirschfelder1942] J. O. Hirschfelder, F. T. McClure, I. F. Weeks, Second virial coefficients and the forces between complex molecules. *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 201.
- [Hockney1974] R. W. Hockney, S. P. Goel, J. Eastwood, Quiet High Resolution Computer Models of a Plasma. *J. Comp. Phys.* 14 (1974) 148.
- [Hoogerbrugge1992] P. Hoogerbrugge, J. M. V. A. Koelman, Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics. *Europhys. Lett.* 19 (1992) 155.
- [Hoover1985] W. G. Hoover, Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* 31 (1985) 1695.
- [Höltzl2019] Höltzl T., Veszprémi T., *Kémiai szimulációk az atomoktól a vegyipari reaktorokig*. Akadémiai Kiadó, Budapest (2019).
- [Huang2006] C. Huang, K. Nandakumar, P. Y. K. Choi, L. W. Kostiuik, Molecular dynamics simulation of a pressure-driven liquid transport process in a cylindrical nanopore using two self-adjusting plates. *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 234701.
- [Hub2014] J. S. Hub, B. L. de Groot, H. Grubmüller, G. Groenhof, Quantifying Artifacts in Ewald Simulations of Inhomogeneous Systems with a Net Charge. *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014) 381.
- [Huitema1999] H. E. A. Huitema, J. P. van der Eerden, Can Monte Carlo simulation describe dynamics? A test on Lennard-Jones systems. *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 3267.

- [Impey1984] R. W. Impey, M. L. Klein, A simple intermolecular potential for liquid ammonia. *Chem. Phys. Lett.* 104 (1984) 579.
- [Ivanov2001] A. O. Ivanov, O. B. Kuznetsova, Magnetic properties of dense ferrofluids: An influence of interparticle correlations. *Phys. Rev. E* 64 (2001) 041405.
- [Jedlovszky1996] P. Jedlovszky, I. Bakó, G. Pálinkás, T. Radnai, Investigation of the uniqueness of the reverse Monte Carlo method: Studies on liquid water. *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 245.
- [Jedlovszky2002] P. Jedlovszky, Á. Vincze, G. Horvai, New insight into the orientational order of water molecules at the water/1,2-dichloroethane interface: a Monte Carlo simulation study. *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 2271.
- [Jedlovszky2004] P. Jedlovszky, Á. Vincze, G. Horvai, Full description of the orientational statistics of molecules near to interfaces. Water at the interface with  $\text{CCl}_4$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 1874.
- [Jorgensen1980] W. L. Jorgensen, M. Ibrahim, Structure and properties of liquid ammonia. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3309.
- [Jorgensen1983] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water. *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 926.
- [Jorgensen1985] W. L. Jorgensen, C. J. Swenson, Optimized Intermolecular Potential Functions for Amides and Peptides. Hydration of Amides. *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1489.
- [Jorgensen1986] W. L. Jorgensen, Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols. *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1276.
- [Kaminski1994] G. Kaminski, E. Duffy, T. Matsui, W. Jorgensen, Free energies of hydration and pure liquid properties of hydrocarbons from the OPLS all-atom model. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13077.
- [Karaborni1996] S. Karaborni, B. Smit, W. Heidug, J. Urai, E. van Oort, The Swelling of Clays: Molecular Simulations of the Hydration of Montmorillonite. *Science* 271 (1996) 1102.
- [Kaviczki2011] Kaviczki Á., „A” típusú zeolitok víz/metanol-adszorpció vizsgálati molekuláris szimulációval. OTDK dolgozat (2011).

- [Kioupis2002] L. I. Kioupis, G. Arya, E. J. Maginn, Pressure-enthalpy driven molecular dynamics for thermodynamic property calculation II: applications. *Fluid Phase Equilib.* 200 (2002) 93.
- [Kjelstrup2008] S. Kjelstrup, D. Bedeaux, I. Inzoli, J.-M. Simon, Criteria for validity of thermodynamic equations from non-equilibrium molecular dynamics simulations. *Energy* 33 (2008) 1185.
- [Kofke1988] D. A. Kofke, E. D. Glandt, Monte Carlo simulation of multicomponent equilibria in a semigrand canonical ensemble. *Mol. Phys.* 64 (1988) 1105.
- [Kofke1993] D. A. Kofke, Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration along the saturation line. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 4149.
- [Komori1998] Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, A kaolinite-NMF-methanol intercalation compound as a versatile intermediate for further intercalation reaction of kaolinite. *J. Mater. Res.* 13 (1998) 930.
- [Komori2000] Y. Komori, H. Enoto, R. Takenawa, S. Hayashi, Y. Sugahara, K. Kuroda, Modification of the interlayer surface of kaolinite with methoxy groups. *Langmuir* 16 (2000) 5506.
- [Kozma2012] D. Kozma, G. Tóth, Microscopic Rate Constants of Crystal Growth from Molecular Dynamic Simulations Combined with Metadynamics. *Advances Phys. Chem.* - (2012) 135172.
- [Krauth1994] W. Krauth, O. Pluchery, A rapid dynamical Monte Carlo algorithm for glassy systems. *J. Phys. A* 27 (1994) L715.
- [Krishna2010] R. Krishna, J. M. van Baten, In silico screening of zeolite membranes for CO<sub>2</sub> capture. *J. Memb. Sci.* 360 (2010) 323.
- [Kristóf1996] T. Kristóf, J. Liszi, Alternative implementations of the Gibbs ensemble Monte Carlo calculations. *Chem. Phys. Lett.* 261 (1996) 620.
- [Kristóf1997] T. Kristóf, J. Liszi, Effective Intermolecular Potential for Fluid Hydrogen Sulfid. *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5480.
- [Kuroda2011] Y. Kuroda, K. Ito, K. Itabashi, K. Kuroda, One-step exfoliation of kaolinites and their transformation into nanoscrolls. *Langmuir* 27 (2011) 2028.
- [Kiyohara1996] K. Kiyohara, T. Spyriouni, K. E. Gubbins, A. Z. Panagiotopoulos, Thermodynamic scaling Gibbs ensemble Monte Carlo: A new method for determination of phase coexistence properties of fluids. *Mol. Phys.* 89 (1996) 965.

- [Lagache2001] M. Lagache, P. Ungerer, A. Boutin, A. H. Fuchs, Prediction of thermodynamic derivative properties of fluids by Monte Carlo simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4333.
- [Lagaly1984] G. Lagaly, Clay-organic interactions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 311 (1984) 315.
- [Lagaly2013] G. Lagaly, M. Ogawa, I. Dékány, Clay Mineral-organic interactions. In: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science*, vol. 5A (Developments in Clay Science). Elsevier, Amsterdam, pp. 435-505 (Chapter 10.3) (2013).
- [Lambert1950] J. D. Lambert, E. D. T. Strong, The dimerization of ammonia and amines. *Proc. R. Soc. A* 200 (1950) 566.
- [Lebowitz1966] J. L. Lebowitz, J. K. Percus, Mean Spherical Model for Lattice Gases with Extended Hard Cores and Continuum Fluids. *Phys. Rev.* 144 (1966) 251.
- [Ledoux1966] R. L. Ledoux, J. L. White, Infrared studies of hydrogen bonding interaction between kaolinite surfaces and intercalated potassium actate, hydrazine, formamide, and urea. *J. Coll. Interface Sci.* 21 (1966) 127.
- [Lee1974] J. K. Lee, J. A. Barker, G. M. Pound, Surface structure and surface tension: Perturbation theory and Monte Carlo calculation. *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1976.
- [Lee1988] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [Lee1994] S. H. Lee, G. K. Moon, S. G. Choi, H. S. Kim, Molecular dynamics simulation studies of zeolite-A. 3. Structure and dynamics of Na<sup>+</sup> ions and water molecules in a rigid zeolite-A. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 1561.
- [Lemmon2006] E. W. Lemmon, R. Span, Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids. *J. Chem. Eng. Data*, 51 (2006) 785.
- [Lennard1924] J. E. Lennard-Jones, On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas. *Proc. Roy. Soc. (London) A* 106 (1924) 463.
- [Levesque1994] D. Levesque and J. J. Weis, Orientational and structural order in strongly interacting dipolar hard spheres. *Phys. Rev. E* 49 (1994) 5131.
- [Levi1997] A. C. Levi, M. Kotrla, Theory and simulation of crystal growth. *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 299.

- [Li2013] Y. Li, J. Yu, R. Xu, Criteria for zeolite frameworks realizable for target synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 1673.
- [Li2015] X. Li, Q. Liu, H. Cheng, S. Zhang, R. L. Frost, Mechanism of kaolinite sheets curling via the intercalation and delamination process. *J. Coll. Interface Sci.* 444 (2015) 74.
- [Li2017] L. Li, T. Totton, D. Frenkel, Computational methodology for solubility prediction: Application to the sparingly soluble solutes. *J. Chem. Phys.* 146 (2017) 214110.
- [Li2019] Z. Li, S. Xiong, C. Sievers, Y. Hu, Z. Fan, N. Wei, H. Bao, S. Chen, D. Donadio, T. Ala-Nissila, Influence of thermostating on nonequilibrium molecular dynamics simulations of heat conduction in solids. *J. Chem. Phys.* 151 (2019) 234105.
- [Lísal2004] M. Lísal, J. K. Brennan, W. R. Smith, 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 (2004) 4901.
- [Liu2005] H. Liu, S. Garde, S. Kumar, Direct determination of phase behavior of square-well fluids. *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 174505.
- [Liu2007] J. Liu, J. T. Culp, S. Natesakhawat, B. C. Bockrath, B. Zande, S. G. Sankar, G. Garberoglio, J. K. Johnson, Experimental and theoretical studies of gas adsorption in  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ : an effective activation procedure. *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 9305.
- [Liu2016] Q. Liu, X. Li, H. Cheng, Insight into the self-adaptive deformation of kaolinite layers into nanoscrolls. *Appl. Clay Sci.* 124-125 (2016) 175.
- [Lotfi1992] A. Lotfi, J. Vrabec, J. Fischer, Vapour liquid equilibria of the Lennard-Jones fluid from the NpT plus test particle method. *Mol. Phys.* 76 (1992) 1319.
- [Löwenstein1954] W. Löwenstein, The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* 39 (1954) 92.
- [Luzar1993] A. Luzar, D. Chandler, Structure and hydrogen bond dynamics of water–dimethyl sulfoxide mixtures by computer simulations. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 8160.
- [MacKerell2001] A. D. MacKerell Jr., Atomistic Models and Force Fields, in: O.M. Becker, A. D. MacKerell Jr., B. Roux, M. Watanabe (Eds.), *Computational Biochemistry and Biophysics*. Marcel Dekker, Inc. New York, pp. 7-38 (2001).

- [Madarász2021] Á. Madarász, A. Hamza, D. Ferenc, I. Bakó, Two Faces of the Two-Phase Thermodynamic Model. *J. Chem. Theory Comput.* 17 (2021) 7187.
- [Maghsoudi2013] H. Maghsoudi, M. Soltanieh, H. Bozorgzadeh, A. Mohamadalizadeh, Adsorption isotherms of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> for the Si-CHA zeolite. *Adsorption.* 19 (2013) 1045.
- [Maginn1993] E. J. Maginn, A. T. Bell, D. N. Theodorou, Transport diffusivity of methane in silicalite from equilibrium and nonequilibrium simulations. *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4173.
- [Makó2016] A. Kovács, É. Makó, Cooling as the key parameter in formation of kaolinite-ammonium acetate and halloysite-ammonium acetate complexes using homogenization method. *Colloids and Surfaces A* 508 (2016) 70.
- [Malasics2009] A. Malasics, D. Gillespie, W. Nonner, D. Henderson, B. Eisenberg, D. Boda, Protein structure and ionic selectivity in calcium channels: Selectivity filter size, not shape, matters. *Biochim. Biophys. Acta Biomemb.* 1788 (2009) 2471.
- [Malasics2010] A. Malasics, D. Boda, An efficient iterative grand canonical Monte Carlo algorithm to determine individual ionic chemical potentials in electrolytes. *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 244103.
- [Martyna1992] G. J. Martyna, M. L. Klein, M. E. Tuckerman, Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 2635.
- [Martyna1994] G. J. Martyna, D. J. Tobias, M. L. Klein, Constant pressure molecular dynamics algorithms. *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 4177.
- [Matusik2012] J. Matusik, E. Scholtzova, D. Tunega, Influence of synthesis conditions on the formation of a kaolinite-methanol complex and simulation of its vibrational spectra. *Clays Clay Miner.* 60 (2012) 227.
- [Matusik2013] J. Matusik, Z. Kłapyta, Characterization of kaolinite intercalation compounds with benzylalkylammonium chlorides using XRD TGA/DTA and CHNS elemental analysis. *Appl. Clay Sci.* 83-84 (2013) 433.
- [Maurin2005] G. Maurin, Ph. Llewellyn, B. Poyet, B. Kuchta, Influence of Extra-Framework Cations on the Adsorption Properties of X-Faujasite Systems: Microcalorimetry and Molecular Simulations. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 125.
- [Mayo1990] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard, DREIDING: A Generic Force Field. *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8897.



- [McGreevy1988] R. L. McGreevy, L. Pusztai, Reverse Monte Carlo Simulation: A New Technique for the Determination of Disordered Structures. *Mol. Sim.* 1 (1988) 359.
- [Mehta1994] M. Mehta, D. A. Kofke, Coexistence diagrams of mixtures by molecular simulation. *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 2633.
- [Metropolis1953] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1087.
- [Mohr1999] R. J. Mohr, D. Vorkapic, M. B. Rao, S. Sircar, Pure and binary gas adsorption equilibria and kinetics of methane and nitrogen on 4A zeolite by isotope exchange technique. *Adsorption* 5 (1999) 145.
- [Möller1990] D. Möller, J. Fischer, Vapour liquid equilibrium of a pure fluid from test particle method in combination with NpT molecular dynamics simulations. *Mol. Phys.* 69 (1990) 463.
- [Muraoka2019] K. Muraoka, Y. Sada, D. Miyazaki, W. Chaikittisilp, T. Okubo, Linking synthesis and structure descriptors from a large collection of synthetic records of zeolite materials. *Nature Commun.* 10 (2019) 4459.
- [Nair2003] S. Nair, M. Tsapatsis, Synthesis and properties of zeolitic membranes. in: S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta (Eds.), *Handbook of zeolite science and technology*. Dekker, New York (2003).
- [Narten1977] A. H. Narten, Liquid ammonia: Molecular correlation functions from x-ray diffraction. *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3117.
- [Nath2003] S. K. Nath, Molecular Simulation of Vapor–Liquid Phase Equilibria of Hydrogen Sulfide and Its Mixtures with Alkanes. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 9498.
- [Neumann1985] M. Neumann, The dielectric constant of water. Computer simulations with the MCY potential. *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 5663.
- [Nosé1984] S. Nosé, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.* 52 (1984) 255.
- [Noskov2004] S. Y. Noskov, S. Berneche, B. Roux, Control of ion selectivity in potassium channels by electrostatic and dynamic properties of carbonyl ligands. *Nature* 431 (2004) 830.
- [Noskov2008] S. Y. Noskov, B. Roux, Control of ion selectivity in LeuT: two Na<sup>+</sup> binding sites with two different mechanisms. *J. Mol. Biol.* 377 (2008) 804.

- [Ojeda2014] P. Ojeda-May, J. Pu, Isotropic Periodic Sum Treatment of Long-Range Electrostatic Interactions in Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Calculations. *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014) 134.
- [Okamoto2001] K. Okamoto, H. Kita, K. Horii, K. Tanaka, M. Kondo. Zeolite NaA membrane: preparation, single-gas permeation, and pervaporation and vapor permeation of water/organic liquid mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 163.
- [Olejnik1970] S. Olejnik, A. M. Posner, J. P. Quirk, The intercalation of polar organic compounds into kaolinite. *Clay Miner.* 8 (1970) 421.
- [Omelyan1996] I. P. Omelyan, On the reaction field for interaction site models of polar systems. *Phys. Lett. A* 223 (1996) 295.
- [Orkoulas1994] G. Orkoulas, A. Z. Panagiotopoulos, Free energy and phase equilibria for the restricted primitive model of ionic fluids from Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 1452.
- [Orkoulas1999] G. Orkoulas, A. Z. Panagiotopoulos, Phase behavior of the restricted primitive model and square-well fluids from Monte Carlo simulations in the grand canonical ensemble. *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 1581.
- [Ozcan2017] A. Ozcan, C. Perego, M. Salvalaglio, M. Parrinello, O. Yazaydin, Concentration gradient driven molecular dynamics: a new method for simulations of membrane permeation and separation. *Chem. Sci.* 8 (2017) 3858.
- [Palmer1994] B. J. Palmer, C. Lo, Molecular dynamics implementation of the Gibbs ensemble calculation. *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 10899.
- [Paluch2010] A. S. Paluch, S. Jayaraman, J. K. Shah, E. J. Maginn, A method for computing the solubility limit of solids: Application to sodium chloride in water and alcohols. *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 124504.
- [Panagiotopoulos1987a] A. Z. Panagiotopoulos, Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Mol. Phys.* 61 (1987) 813.
- [Panagiotopoulos1987b] A. Z. Panagiotopoulos, Adsorption and capillary condensation of fluid in cylindrical pores by Monte Carlo simulation in the Gibbs ensemble. *Mol. Phys.* 62 (1987) 701.
- [Panagiotopoulos1988] A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton, D. J. Tildesley, Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble. Alternative derivation, generalization and application to mixture and membrane equilibria. *Mol. Phys.* 63 (1988) 527.

- [Parrinello1981] M. Parrinello, A. Rahman, Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 7182.
- [Perego2016] C. Perego, F. Giberti, M. Parrinello, Chemical potential calculations in dense liquids using metadynamics. *Eur. Phys. J.* 225 (2016) 1621.
- [Pineda2004] A. O. Pineda, C. J. Carrell, L. A. Bush, S. Prasad, S. Caccia, Z.-W. Chen, F. S. Mathews, E. Di Cera, Molecular dissection of Na<sup>+</sup> binding to thrombin. *J. Biol. Chem.* 279 (2004) 31842.
- [Pomès1999] R. Pomès, E. Eisenmesser, C. B. Post, B. Roux, Calculating excess chemical potentials using dynamic simulations in the fourth dimension. *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 3387.
- [Pothoczki2015] Sz. Pothoczki, L. Temleitner, L. Pusztai, Structure of Neat Liquids Consisting of (Perfect and Nearly) Tetrahedral Molecules. *Chem. Rev.* 115 (2015) 13308.
- [Poursaeid2016] A. Poursaeidesfahani, A. Torres-Knoop, D. Dubbeldam, T. J. H. Vlugt, Direct Free Energy Calculation in the Continuous Fractional Component Gibbs Ensemble. *J. Chem. Theory Comput.* 12 (2016) 1481.
- [Pluth1980] J. J. Pluth, J. V. Smith, Accurate redetermination of crystal structure of dehydrated zeolite A. Absence of near zero coordination of sodium. Refinement of Si, Al-ordered superstructure. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4704.
- [Powles1992] J. Powles, S. Murad, P. Ravi, A New Model for Permeable Micropores. *Chem. Phys. Lett.* 188 (1992) 21.
- [Prigogine1961] I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*. Wiley, New York (1961).
- [Prishchenko2018] D. A. Prishchenko, E. V. Zenkov, V. V. Mazurenko, R. F. Fakhrullin, Y. M. Lvov, V. G. Mazurenko. Molecular dynamics of the halloysite nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 5841.
- [Puibasset2005] J. Puibasset, Grand Potential, Helmholtz Free Energy, and Entropy Calculation in Heterogeneous Cylindrical Pores by the Grand Canonical Monte Carlo Simulation Method. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 480.
- [Quirke2006] N. Quirke (Ed.), *Adsorption and Transport at the Nanoscale*. CRC Press, Boca Raton (USA) (2006).
- [Rahman1964] A. Rahman, Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Phys. Rev.* 136A (1964) 405.

- [Ravi1992] P. Ravi, S. Murad, Thermal Conductivity of Mixtures of Polyatomic Fluids Using Nonequilibrium Molecular Dynamics. *Mol. Sim.* 9 (1992) 239.
- [Ray1986] J. R. Ray, H. W. Graben, Fundamental treatment of the isoenthalpic-isobaric ensemble. *Phys. Rev. A* 34 (1986) 2517.
- [Ray1991] J. R. Ray, Microcanonical Ensemble Monte Carlo method. *Phys. Rev. A* 44 (1991) 4061.
- [Ray1993] J. R. Ray, R. J. Wolf, Monte Carlo simulations at constant chemical potential and pressure. *J. Chem Phys.* 98 (1993) 2263.
- [Ricci1995] M. A. Ricci, M. Nardone, F. P. Ricci, C. Andreani, A. K. Soper, Microscopic structure of low temperature liquid ammonia: A neutron diffraction experiment. *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 7650.
- [Rosensweig1985] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge (England) (1985).
- [Ruiz2018] J. Ruiz-Franco, L. Rovigatti, E. Zaccarelli, On the effect of the thermostat in non-equilibrium molecular dynamics simulations. *Eur. Phys. J. E* 41 (2018) 80.
- [Sadus2002] R. J. Sadus, *Molecular Simulation of Fluids*. Elsevier, Amsterdam (2002).
- [Salih2010] A. Salih, *Molecular simulation of the adsorption and transport properties of carbon dioxide, methane, water and their mixtures in coal-like structures*. PhD thesis, Imperial College, London, UK (2010).
- [Schäfer1992] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 2571.
- [Schlick2010] T. Schlick, *Force Fields*. In: *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide*. Springer, New York, NY (2010).
- [Schnabel2007] T. Schnabel, J. Vrabec, H. Hasse, Unlike Lennard-Jones parameters for vapor-liquid equilibria. *J. Mol. Liq.* 135 (2007) 170.
- [Shah2013] M. S. Shah, M. Tsapatsis, J. I. Siepmann, TraPPE-zeo: Transferable potentials for phase equilibria force field for all-silica zeolites. *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 24375.
- [Shah2015] M. S. Shah, M. Tsapatsis, J. I. Siepmann, Monte Carlo simulations probing the adsorptive separation of hydrogen sulfide/methane mixtures using all-silica zeolites. *Langmuir* 31 (2015) 12268.

- [Shah2016] M. S. Shah, M. Tsapatsis, J. I. Siepmann, Identifying optimal zeolitic sorbents for sweetening of highly sour natural gas. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 5938.
- [Shell2002] M. S. Shell, P. G. Debenedetti, A. Z. Panagiotopoulos, Generalization of the Wang-Landau method for off-lattice simulations. *Phys. Rev. E* 66 (2002) 056703.
- [Shelley1999] J. C. Shelley, G. N. Patey, Phase behavior of ionic solutions: Comparison of the primitive and explicit solvent models. *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 1633.
- [Shliomis1990] M. I. Shliomis, A. F. Pshenichnikov, K. I. Morozov, I. Yu. Shurubor, Magnetic properties of ferrocolloids. *J. Magn. Magn. Mater.* 85 (1990) 40.
- [Shroll1999] R. M. Shroll, D. E. Smith, Molecular dynamics simulations in the grand canonical ensemble: Application to clay mineral swelling. *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 9025.
- [Shukla2000] K. P. Shukla, Phase equilibria and thermodynamic properties of hard core Yukawa fluids of variable range from simulations and an analytical theory. *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 10358.
- [Siepmann 1992] J. I. Siepmann, D. Frenkel, Configurational bias Monte Carlo: a new sampling scheme for flexible chains. *Mol. Phys.* 75 (1992) 59.
- [Singh1996] B. Singh, I. D. R. Mackinnon, Experimental transformation of kaolinite to halloysite. *Clays Clay Miner.* 44 (1996) 825.
- [Skipper1991] N. T. Skipper, K. Refson, and J. D. C. McConnell, Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays. *J. Chem. Phys.* 94, (1991) 7434.
- [Skoulidas2002] A. I. Skoulidas, D. S. Sholl, Transport diffusivities of CH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub>, He, Ne, Ar, Xe, and SF<sub>6</sub> in silicalite from atomistic simulations. *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 5058.
- [Smirnov1999] K. S. Smirnov, D. Bougeard, A Molecular Dynamics Study of Structure and Short-time Dynamics of Water in Kaolinite. *J. Chem. Phys. B* 103 (1999) 5266.
- [Smith2002] W. R. Smith, M. Lísal, Direct Monte Carlo simulation methods for nonreacting and reacting systems at fixed total internal energy or enthalpy. *Phys. Rev. E* 66 (2002) 011104.
- [Smith2008] E. R. Smith, Electrostatic potentials in systems periodic in one, two, and three dimensions. *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 174104.

- [Span2003] R. Span, W. Wagner, Equations of State for Technical Applications. III. Results for Polar Fluids. *Int. J. Thermophys.* 24 (2003) 111.
- [Stapleton1988] M. R. Stapleton, D. J. Tildesley, T. J. Sluckin, N. Quirke, Computer simulation of polydisperse liquids with density- and temperature-dependent distributions. *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 4788.
- [Stapleton1990] M. R. Stapleton, D. J. Tildesley, N. Quirke, Phase equilibria in polydisperse fluids. *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 4456.
- [Stevens1995] M. J. Stevens, G. S. Grest, Phase coexistence of a Stockmayer fluid in an applied field. *Phys. Rev. E* 51 (1995) 5976.
- [Stoll2003] J. Stoll, J. Vrabec, H. Hasse, A set of molecular models for carbon monoxide and halogenated hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 11396.
- [Straub1991] J. E. Straub, M. Karplus, Molecular dynamics study of the photodissociation of carbon monoxide from myoglobin: ligand dynamics in the first 10 ps. *Chem. Phys.* 158 (1991) 221.
- [Swope1982] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, A computer simulation method for the calculation of equilibrium-constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 637.
- [Szalai1995] I. Szalai, J. Liszi, D. Boda, The NVT plus test particle method for the determination of the vapour-liquid equilibria of pure fluids. *Chem. Phys. Lett.* 246 (1995) 214.
- [Szalai1999] I. Szalai, D. Henderson, D. Boda, K.-Y. Chan, Thermodynamics and structural properties of the dipolar Yukawa fluid. *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 337.
- [Takaba2004] H. Takaba, E. Matsuda, S. Nakao, Correlation of temperature dependence of gas permeability with pore size in molecular sieving membranes: a grand canonical ensemble molecular dynamics study. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 14142.
- [Teixeira2000] P. I. C. Teixeira, J. M. Tavares, M. M. Telo da Gama, The effect of dipolar forces on the structure and thermodynamics of classical fluids. *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) R411.
- [Terzyk2009] A. P. Terzyk, S. Furmaniak, P. A. Gauden, P. Kowalczyk, Fullerene intercalated graphene nano-containers – mechanism of argon adsorption and high-pressure CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> storage capacities. *Adsorption Sci. & Techn.* 27 (2009) 281.

- [Tóth2000] G. Tóth, A. Baranyai, Direct determination of two-body potentials from measured pair structures. *J. Mol. Liq.* 85 (2000) 3.
- [Tsangaris1992] D. M. Tsangaris, P. D. McMahon, Gibbs ensemble calculations with an equation of state: an application to vapor-liquid equilibria. *Mol. Sim.* 9 (1992) 223.
- [Tschoegl2000] N. W. Tschoegl, *Fundamentals of Equilibrium and Steady-State Thermodynamics*. Elsevier, Amsterdam (2000).
- [Tuckerman1992] M. E. Tuckerman, B. J. Berne, G. J. Martyna, Reversible multiple time scale molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 1990.
- [Tunega2004] D. Tunega, M. H. Gerzabek, H. Lischka, Ab Initio Molecular Dynamics Study of a Monomolecular Water Layer on Octahedral and Tetrahedral Kaolinite Surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 5930.
- [Tunney1993] J. J. Tunney, C. Detellier, Interlamellar covalent grafting of organic units on kaolinite. *Chem. Mater.* 5 (1993) 747.
- [Tunney1996] J. J. Tunney, C. Detellier, Chemically modified kaolinite. Grafting of methoxy groups on the interlamellar aluminol surface of kaolinite. *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1679.
- [Vágvölgyi2008] V. Vágvölgyi, J. Kovács, E. Horváth, J. Kristóf, É. Makó, Investigation of mechanochemically modified kaolinite surfaces by thermoanalytical and spectroscopic methods. *J. Coll. Interface Sci.* 317 (2008) 523.
- [Valleau1991] J. P. Valleau, Density-scaling: A new Monte Carlo technique in statistical mechanics. *J. Comput. Phys.* 96 (1991) 193.
- [vanGunsteren1988] W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, A leap-frog algorithm for stochastic dynamics. *Mol. Sim.* 1 (1988) 173.
- [VanHove1954] L. Van Hove, Correlations in space and time and born approximation scattering in systems of interacting particles. *Phys. Rev.* 95 (1954) 249.
- [vanLeeuwen1995] M. E. van Leeuwen, B. Smit, Molecular simulation of the vapour-liquid coexistence curve of methanol. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1831.
- [Vanommeslaeghe2010] K. Vanommeslaeghe, E. Hatcher, C. Acharya, S. Kundu, et al., CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields. *J. Comput. Chem.* 31 (2010) 671.

- [Vega1992] L. Vega, E. de Miguel, L. F. Rull, G. Jackson, I. A. McLure, Phase equilibria and critical behavior of square-well fluids of variable width by Gibbs ensemble Monte Carlo simulation. *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 2296.
- [Verlet1967] L. Verlet, Computer "experiments" on classical fluids. I. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.* 159 (1967) 98.
- [Veszprémi2002] Veszprémi T., Fehér M., *A kvantumkémia és alkalmazásai.* Műszaki Könyvkiadó, Budapest (2002).
- [Vrabec1995] J. Vrabec, A. Lotfi, J. Fischer, Vapour liquid equilibria of Lennard-Jones model mixtures from the NpT plus test particle method. *Fluid Phase Equilib.* 112 (1995) 173.
- [Vujić2016] B. Vujić, A. P. Lyubartsev, Transferable force-field for modelling of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and Ar in all silica and Na<sup>+</sup> exchanged zeolites. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 24 (2016) 045002.
- [Wang2001] F. G. Wang, D. P. Landau, Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states. *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 2050.
- [Warne2000] M. R. Warne, N. L. Allan and T. Cosgrove, Computer simulation of water molecules at kaolinite and silica surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3663.
- [Watanabe2006] H. Watanabe, S. Yukawa, M. A. Novotny, N. Ito, Efficiency of rejection-free dynamic Monte Carlo methods for homogeneous spin models, hard disk systems, and hard sphere systems. *Phys. Rev. E* 74 (2006) 026707.
- [Weeks1971] J. D. Weeks, D. Chandler, H. C. Andersen, Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 5237.
- [Wegner1972] F. J. Wegner, Corrections to Scaling Laws. *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4529.
- [Widom1963] B. Widom, Some Topics in the Theory of Fluids. *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 2808.
- [Wilding2002] N. B. Wilding, P. Sollich, Grand canonical ensemble simulation studies of polydisperse fluids. *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 7116.
- [Wirawan2011] S. K. Wirawan, D. Creaser, J. Lindmark, J. Hedlund, I. M. Bendiyasa, W. B. Sediawan, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> permeation through a silicalite-1 composite membrane. *J. Membr. Sci.* 375 (2011) 313.



- [Wolf1999] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, J. Eggebrecht, Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise  $r^{-1}$  summation. *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 8254.
- [Xu2000] X. Xu, W. Yang, J. Liu, X. Chen, L. Lin, N. Stroh, H. Brunner, Synthesis and gas permeation properties of an NaA zeolite membrane. *Chem. Commun.* (2000) 603.
- [Xu2006] J. Xu, S. Kjelstrup, D. Bedeaux, Molecular dynamics simulations of a chemical reaction; conditions for local equilibrium in a temperature gradient. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2017.
- [Yamamoto2012] T. Yamamoto, Y. H. Kim, B. C. Kim, A. Endo, N. Thongprachan, T. Ohmori, Adsorption characteristics of zeolites for dehydration of ethanol: Evaluation of diffusivity of water in porous structure. *Chem. Eng. J.* 181-182 (2012) 443.
- [Yan1999] Q. Yan, J. J. de Pablo, Hyper-parallel tempering Monte Carlo: Application to the Lennard-Jones fluid and the restricted primitive model. *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 9509.
- [Yan2003] Q. Yan, J. J. de Pablo, Fast Calculation of the Density of States of a Fluid by Monte Carlo Simulations. *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 035701.
- [Yong2013] X. Yong, L. T. Zhang, Thermostats and thermostat strategies for molecular dynamics simulations of nanofluidics. *J Chem Phys.* 138 (2013) 084503.
- [Yoon1993] Y.-H. Yoon, M.-K. Chun, W.-H. Hong, H. Lee, High-pressure phase equilibria for carbon dioxide-methanol-water system: experimental data and critical evaluation of mixing rules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2881.
- [Yukawa1935] H. Yukawa, On the interaction of elementary particles. *Proc. Phys.-Math. Soc. Jpn.* 17 (1935) 48.
- [Zacharias1994] M. Zacharias, T. P. Straatsma, J. A. McCammon, Separation-shifted scaling, a new scaling method for Lennard-Jones interactions in thermodynamic integration. *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 9025.
- [Zhu2002] F. Zhu, E. Tajkhorshid, K. Schulten, Pressure-induced water transport in membrane channels studied by molecular dynamics. *Biophys. J.* 83 (2002) 154.
- [Zhu2005] W. Zhu, L. Gora, A. W. C. van den Berg, F. Kapteijn, J. C. Jansen, J. A. Moulijn, Water vapour separation from permanent gases by a zeolite-4A membrane. *J. Memb. Sci.* 253 (2005) 57.

[Zielkiewicz2005] J. Zielkiewicz, Structural properties of water: Comparison of the SPC, SPCE, TIP4P, and TIP5P models of water. *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 104501.

[Zsirka2016] B. Zsirka, E. Horváth, Zs. Járvas, A. Dallos, É. Makó, J. Kristóf, Structural and energetical characterization of exfoliated kaolinite surfaces. *Appl. Clay Sci.* 124-125 (2016) 54.

### **Saját publikációk, amelyekre a dolgozat épült**

1. [S1998] T. Kristóf, J. Liszi, Alternative Gibbs ensemble Monte Carlo implementations: application in mixtures. *Mol. Phys.* 94 (1998) 519.

2. [S1999a] T. Kristóf, J. Liszi, Some aspects of the Methodology in Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulations in Connection with a Model Fluid of  $C_{60}$ . *Mol. Sim.* 21 (1999) 227.

3. [S1999b] T. Kristóf, J. Vorholz, J. Liszi, B. Rumpf, G. Maurer, A simple effective pair potential for the molecular simulation of the thermodynamic properties of ammonia. *Mol. Phys.* 97 (1999) 1129.

4. [S2000] T. Kristóf, D. Boda, I. Szalai, D. Henderson, A Gibbs ensemble Monte Carlo study of phase coexistence in the solvent primitive model. *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 7488.

5. [S2001] T. Kristóf, J. Liszi, Phase coexistence and critical point determination in polydisperse fluids. *Mol. Phys.* 99 (2001) 167.

6. [S2002a] D. Boda, T. Kristóf, J. Liszi, I. Szalai, The extrapolation of the vapour-liquid equilibrium curves of pure fluids in the isothermal Gibbs ensemble. *Mol. Phys.* 100 (2002) 1989.

7. [S2002b] T. Kristóf, J. Liszi, D. Boda, The extrapolation of phase equilibrium curves of mixtures in the isobaric-isothermal Gibbs ensemble. *Mol. Phys.* 100 (2002) 3429.

8. [S2002c] T. Kristóf, J. Vorholz, G. Maurer, Molecular Simulation of the High-Pressure Phase Equilibrium of the System Carbon Dioxide-Methanol-Water. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7547.

9. [S2003a] T. Kristóf, D. Boda, J. Liszi, D. Henderson, E. Carlson, Vapour-liquid equilibrium of the charged Yukawa fluid from Gibbs ensemble Monte Carlo simulations and the mean spherical approximation. *Mol. Phys.* 101 (2003) 1611.

10. [S2003b] T. Kristóf, I. Szalai, Magnetic properties and structure of polydisperse ferrofluid models. *Phys. Rev. E* 68 (2003) 041109.
11. [S2004a] L. Merényi, T. Kristóf, The Extrapolation of Vapour-liquid Equilibrium Curves of Pure Fluids in Alternative Gibbs Ensemble Monte Carlo Implementations. *Mol. Sim.* 30 (2004) 549.
12. [S2004b] T. Kristóf, D. Boda, D. Henderson, Phase separation in mixtures of Yukawa and charged Yukawa particles from Gibbs ensemble Monte Carlo simulations and the mean spherical approximation. *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 2846.
13. [S2004c] T. Kristóf, J. Liszi, I. Szalai, Phase separation in model polydisperse ferrofluids. *Phys. Rev. E* 69 (2004) 062106.
14. [S2005a] T. Kristóf, I. Liszi, I. Szalai, Heat capacity in a model polydisperse ferrofluid with narrow particle size distribution. *Phys. Rev. E* 71 (2005) 031109.
15. [S2005b] T. Kristóf, I. Szalai, Magnetic properties in monolayers of a model polydisperse ferrofluid. *Phys. Rev. E* 72 (2005) 041105.
16. [S2005c] T. Kristóf, G. Rutkai, L. Merényi, J. Liszi, Molecular simulation of the Joule-Thomson inversion curve of hydrogen sulphide. *Mol. Phys.* 103 (2005) 537.
17. [S2006] T. Kristóf, É. Csányi, G. Rutkai, L. Merényi, Prediction of adsorption equilibria of water-methanol mixtures in zeolite NaA by molecular simulation. *Mol. Sim.* 32 (2006) 869.
18. [S2007] T. Kristóf, G. Rutkai, Chemical potential calculations by thermodynamic integration with separation shifting in adaptive sampling Monte Carlo simulations. *Chem. Phys. Lett.* 445 (2007) 74.
19. [S2008a] G. Rutkai, É. Csányi, T. Kristóf, Prediction of adsorption and separation of water-alcohol mixtures with zeolite NaA. *Micropor. Mesopor. Mater.* 114 (2008) 455.
20. [S2008b] G. Rutkai, T. Kristóf, Molecular simulation study of intercalation of small molecules in kaolinite. *Chem. Phys. Lett.* 462 (2008) 269.
21. [S2009a] É. Csányi, T. Kristóf, Gy. Lendvay, Potential Model Development Using Quantum Chemical Information for Molecular Simulation of Adsorption Equilibria of Water-Methanol (Ethanol) Mixtures in Zeolite NaA-4. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12225. *Erratum: J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 21892.
22. [S2009b] G. Rutkai, É. Makó, T. Kristóf, Simulation and experimental study of intercalation of urea in kaolinite. *J. Coll. Interface Sci.* 334 (2009) 65.

23. [S2010a] G. Rutkai, T. Kristóf, Dynamic Monte Carlo simulation in mixtures. *J. Chem Phys.* 132 (2010) 104107.
24. [S2010b] G. Rutkai, D. Boda, T. Kristóf, Relating Binding Affinity to Dynamical Selectivity from Dynamic Monte Carlo Simulations of a Model Calcium Channel. *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2179.
25. [S2010c] É. Makó, G. Rutkai, T. Kristóf, Simulation-assisted evidence for the existence of two stable kaolinite/potassium acetate intercalate complexes. *J. Coll. Interface Sci.* 349 (2010) 442.
26. [S2012a] É. Csányi, Z. Ható, T. Kristóf, Molecular simulation of water removal from simple gases with zeolite NaA. *J. Mol. Model.* 18 (2012) 2349.
27. [S2012b] É. Csányi, D. Boda, D. Gillespie, T. Kristóf, Current and selectivity in a model sodium channel under physiological conditions: Dynamic Monte Carlo simulations. *Biochim. Biophys. Acta* 1818 (2012) 592.
28. [S2012c] Z. Ható, D. Boda, T. Kristóf, Simulation of steady-state diffusion: Driving force ensured by dual control volumes or local equilibrium Monte Carlo. *J. Chem. Phys.* 137 (2012) 054109.
29. [S2014a] D. Boda, É. Csányi, D. Gillespie, T. Kristóf, Dynamic Monte Carlo Simulation of Coupled Transport through a Narrow Multiply-Occupied Pore. *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 700.
30. [S2014b] Z. Ható, É. Makó, T. Kristóf, Water-mediated potassium acetate intercalation in kaolinite as revealed by molecular simulation. *J. Mol. Model.* 20 (2014) 2140.
31. [S2014c] É. Makó, A. Kovács, Z. Ható, B. Zsirka, T. Kristóf, Characterization of kaolinite-ammonium acetate complexes prepared by one-step homogenization method. *J. Coll. Interface Sci.* 431 (2014) 125.
32. [S2014d] Z. Ható, G. Rutkai, J. Vrabec, T. Kristóf, Molecular simulation study of kaolinite intercalation with realistic layer size. *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 091102.
33. [S2015] É. Makó, A. Kovács, Z. Ható, T. Kristóf, Simulation assisted characterization of kaolinite-methanol intercalation complexes synthesized using cost-efficient homogenization method. *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 626.
34. [S2016a] Z. Ható, Á. Kaviczki, T. Kristóf, A simple method for the simulation of steady-state diffusion through membranes: pressure-tuned, boundary-driven molecular dynamics. *Mol. Sim.* 42 (2016) 71.

35. [S2016b] G. Rutkai, Z. Ható, T. Kristóf, Stability of the kaolinite-guest molecule intercalation system: A molecular simulation study. *Fluid Phase Equil.* 409 (2016) 434.
36. [S2017a] T. Kovács, S. Papp, T. Kristóf, Membrane separation study for methane-hydrogen gas mixtures by molecular simulations. *Condens. Matter Phys.* 20 (2017) 23002.
37. [S2017b] É. Makó, A. Kovács, V. Antal, T. Kristóf, One-pot exfoliation of kaolinite by solvothermal cointercalation. *Appl. Clay Sci.* 146 (2017) 131.
38. [S2018] T. Kristóf, Zs. Sarkadi, Z. Ható, G. Rutkai, Simulation study of intercalation complexes of kaolinite with simple amides as primary intercalation reagents. *Comput. Mater. Sci.* 143 (2018) 118.
39. [S2020] É. Makó, I. Dódonny, P. Pekker, M. Pósfai, A. Kovács, Z. Ható, T. Kristóf, Nanoscale structural and morphological features of kaolinite nanoscrolls. *Appl. Clay Sci.* 198 (2020) 105800.
40. [S2021] Z. Ható, J. Vrabec, T. Kristóf, Molecular simulation study of the curling behavior of the finite free-standing kaolinite layer. *Comput. Mater. Sci.* 186 (2021) 110037.
41. [S2022] T. Kristóf, D. Bucsei, Atomistic simulation study of the adsorptive separation of hydrogen sulphide/alkane mixtures on all-silica zeolites. *Mol. Sim.* 48 (2022) 31.

**A dolgozat témaköreihez kapcsolódó további publikációim  
a tudományos fokozat megszerzése óta**

1. G. Kronome, T. Kristóf, J. Liszi, I. Szalai, Heat capacities of two-centre Lennard-Jones fluids from NpT ensemble Monte Carlo simulations. *Fluid Phase Equilib.* 155 (1999) 157.
2. D. Boda, T. Kristóf, J. Liszi, I. Szalai, A new simulation method for the determination of phase equilibria in mixtures in the grand canonical ensemble. *Mol. Phys* 99 (2001) 2011.
3. T. Kristóf, I. Szalai, Magnetization of two-dimensional magnetic fluids. *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 204111.
4. T. Kristóf, D. Boda, I. Szalai, An analytic solution for the magnetization of two-dimensional ferrofluids based on the mean spherical approximation. *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012) 336002.

5. D. Boda, R. Kovács, D. Gillespie, T. Kristóf, Selective transport through a model calcium channel studied by Local Equilibrium Monte Carlo simulations coupled to the Nernst-Planck equation. *J. Mol. Liq.* 189 (2014) 100.
6. Z. Ható, D. Boda, D. Gillespie, J. Vrabec, G. Rutkai, T. Kristóf, Simulation study of a rectifying bipolar ion channel: Detailed model versus reduced model. *Condens. Matter Phys.* 19 (2016) 13802.
7. É. Makó, A. Kovács, R. Katona, T. Kristóf, Characterization of kaolinite-cetyltrimethylammonium chloride intercalation complex synthesized through eco-friendly kaolinite-urea pre-intercalation complex. *Colloids and Surfaces A* 508 (2016) 265.
8. Z. Ható, M. Valiskó, T. Kristóf, D. Gillespie, D. Boda, Multiscale modeling of a rectifying bipolar nanopore: explicit-water versus implicit-water simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 17816.
9. T. Kristóf, Selective removal of hydrogen sulphide from industrial gas mixture using zeolite NaA. *Hung. J. Ind. Chem.* 45(2017) 9. (*Liszi János különszám*)
10. M. Valiskó, T. Kristóf, D. Gillespie, D. Boda, A systematic Monte Carlo simulation study of the primitive model planar electrical double layer over an extended range of concentrations, electrode charges, cation diameters and valences. *AIP Advances* 8 (2018) 025320.
11. M. Valiskó, B. Matejczyk, Z. Ható, T. Kristóf, E. Mádai, D. Fertig, D. Gillespie, D. Boda, Multiscale analysis of the effect of surface charge pattern on a nanopore's rectification and selectivity properties: From all-atom model to Poisson-Nernst-Planck. *J. Chem. Phys.* 150 (2019) 144703.
12. M. A. Fodor, Z. Ható, T. Kristóf, M. Pósfai, The role of clay surfaces in the heterogeneous nucleation of calcite: Molecular dynamics simulations of cluster formation and attachment. *Chem. Geol.* 538 (2020) 119497.
13. É. Makó, Zs. Sarkadi, Z. Ható, T. Kristóf, Characterization of kaolinite-3-aminopropyltriethoxysilane intercalation complexes. *Appl. Clay Sci.* 231 (2023) 106753.