

K68641 sz. OTKA pályázat szakmai zárójelentése

Molekuláris szinten modellezett dielektrikumok polarizációjának tanulmányozása tömbfázisban és inhomogén körülmények között

Témavezető

Dr. Valiskó Mónika

Egyetemi adjunktus

Pannon Egyetem

Kémia Intézet

Fizikai Kémia Intézeti Tanszék

Veszprém

Bevezetés

A pályázat alapvető célja az volt, hogy dielektrikumokat (szigetelőket) tartalmazó rendszereket vizsgáljunk. A dielektrikumok az anyagok egy jelentős és technológiai szempontból is fontos csoportját alkotják. A jelen pályázatban vizsgált rendszerekben például dielektrikumnak tekinthetők az elektrolit oldószere, a sejtmembrán, a fehérjéknek az explicit töltések leválasztása után kapott része.

Ahogy azt a munkatervben is kifejtettem, a dielektrikumokhoz kétféle nézőpontból közelíthetünk. A klasszikus elektrosztatika és az elektrotechnika makroszkopikus nézőpontból tekint a dielektrikumokra, azaz egy adott ϵ relatív permittivitású közegként kezeli az anyagot és nem törődik azzal, hogy ez a paraméter milyen kapcsolatban van az anyag mikroszkopikus szerkezetével. Ha mikroszkopikus nézőpontból közeledünk a kérdéshez, azaz értelmezni, sőt számolni akarjuk a relatív permittivitást az adott anyag molekuláris szintű tulajdonságai, azaz az intermolekuláris potenciálok alapján, statisztikus mechanikai módszerre van szükség. Előfordulhat, hogy mindkét szint jelen van egy modellben: a két elkülönülő részrendszer közül az egyiket molekuláris szinten modellezzük, a másikat pedig kontinuum szinten. Vizsgálatainkban mindkét nézőpont jelen van.

Ez a zárójelentés időben két részből tevődik össze, a 2007. június 30.-2009. december 31. közötti aktív szakaszt egy több mint 3 éves szülési szabadság követte és 2013. február 20.-án álltam ismét munkába. Ennek köszönhetően a publikációs lista időrendje kissé hektikus; a projekthez kapcsolódó publikációk egy része a szülési szabadság alatt került benyújtásra vagy jelent meg, de számításokat értelemszerűen a projekt aktív szakaszában végeztem. Ez a 3 éves időszak arra is lehetőséget adott, hogy az eredeti elképzeléseimet átértékeljem és a kutatási témán belül a nagyobb impakttal rendelkező területek irányába mozduljak el.

A dielektrikum molekuláinak explicit módon való kezelése

A dielektrikumot felépítő molekulákat/atomokat explicit módon, mikroszkopikus szinten kezelve három publikáció született a projekt ideje alatt.

Az [1] közleményben azt a kevésbé ismert jelenséget vizsgáltam, miszerint az apoláros anyagok dielektromos állandójára vonatkozó Clausius-Mosotti egyenlet nem teljesen pontos, nagy nyomáson korrekciót igényel. Ez a korrekció a sűrűséggel (a nyomással) nő, majd egy maximumot mutatva csökken. Ennek magyarázatára több elmélet is született, a legismertebb a Kirkwood és Yvon (KY) által

felállított elmélet. A polarizálható merevgömb (PHS) modellen alapulva a mi vizsgálataink első ízben reprodukálták ezt a jelenséget *direkt* Monte Carlo (MC) szimulációval. Bebizonyítottuk, hogy a KY elmélet pontos a PHS modell keretein belül. Szisztematikus szimulációkkal megmutattuk, hogy a (pl. szén-dioxidra vonatkozó) kísérleti korrekciótól a modellünkben származó korrekció elmarad, ami arra utal, hogy magasabb rendű momentumok (kvadrupólus, oktopólus), illetve nemlineáris jelenségek figyelembe vétele szükséges.

A poláros molekulák töltéeloszlását a pontdipólusnál fejlettebb potenciálokkal is szeretnénk volna modellezni. Ebben az irányban a magasabb rendű multipólus momentumok illetve a molekuláris polarizálhatóság figyelembe vétele mellett egy másik lépés a töltéeloszlás valódi parciális ponttöltésekkel való modellezése. A [2] publikációban azt vizsgáltuk, hogy milyen hatással van erősen poláros fluidumok szerkezetére, ha a molekulában a két ponttöltés távolságát fokozatosan növeljük, miközben a dipólusmomentumot (a töltéseket csökkentve) állandó értéken tartjuk. Azt találtuk, hogy gázfázisban láncok jelennek meg, míg a folyadékban hosszú távú polarizált, ferroelektromos fázis helyett egy olyan lokálisan rendezett szerkezet alakul ki, amelyben láncosodás fedezhető fel, de globális rendezettség nem alakul ki.

A [3] cikkünkben elektroreológiai fluidumok intermolekuláris potenciálját vizsgáltuk a részecskéket dielektromos gömbökként (DS) modellezve. Az elektroreológiai folyadékokhoz úgy juthatunk, hogy egy adott relatív permittivitású folyadékban ettől eltérő relatív permittivitású szilárd részecskéket diszpergálunk. Külső elektromos tér hatására a folyadék látszólagos viszkozitása ugrásszerűen megnő, mivel a részecskék (dielektromos gömbök) láncokba rendeződnek. Külső elektromos térben polarizációs töltések indukálódnak a gömbök felületén, amely a gömb középpontjába helyezett pontdipólussal modellezhető. Ha azonban a dielektromos gömbök közel kerülnek egymáshoz az indukált töltéeloszlás torzul a szomszédos DS elektromos tere miatt, az ebből származtatható intermolekuláris potenciál számítása így nagyon időigényes és molekuláris szimulációk esetén a dielektromos gömb modell alkalmazhatósága korlátozott. Azt találtuk, hogy a pont dipólusok közötti kölcsönhatás viszonylag jól közelíti a dielektromos gömbök közti kölcsönhatást.

A dielektrikum implicit, dielektromos kontinuumként való kezelése

Kutatásaink másik nagy csoportját azok a vizsgálatok képezik, ahol a dielektrikumot magát is mezoszkopikus szinten írjuk le. Ennek a legegyszerűbb módja, hogy a dielektrikumot egy adott dielektromos állandójú kontinuummal helyettesítjük. Ekkor az anyagot alkotó sok-sok molekula

rendszeretlen és gyors hőmozgását kiátlagoljuk és csak a külső térre adott átlagos dielektromos választ vesszük figyelembe. Erre a legkézenfekvőbb példa az elektrolitok primitív modellje, ahol az ionokat explicit módon modellezzük, míg az oldószert egy adott dielektromos állandójú közegként adjuk meg. Az elektrolitikus rendszerekre vonatkozó szimulációk nagy része ezt a modellt használja. Mi ezt a modellt alkalmaztuk számos publikációnkban, többféle rendszerre vonatkozóan: tömbfázisú elektrolitokra, az elektromos kettősrétegekre és az ionszatórnákra.

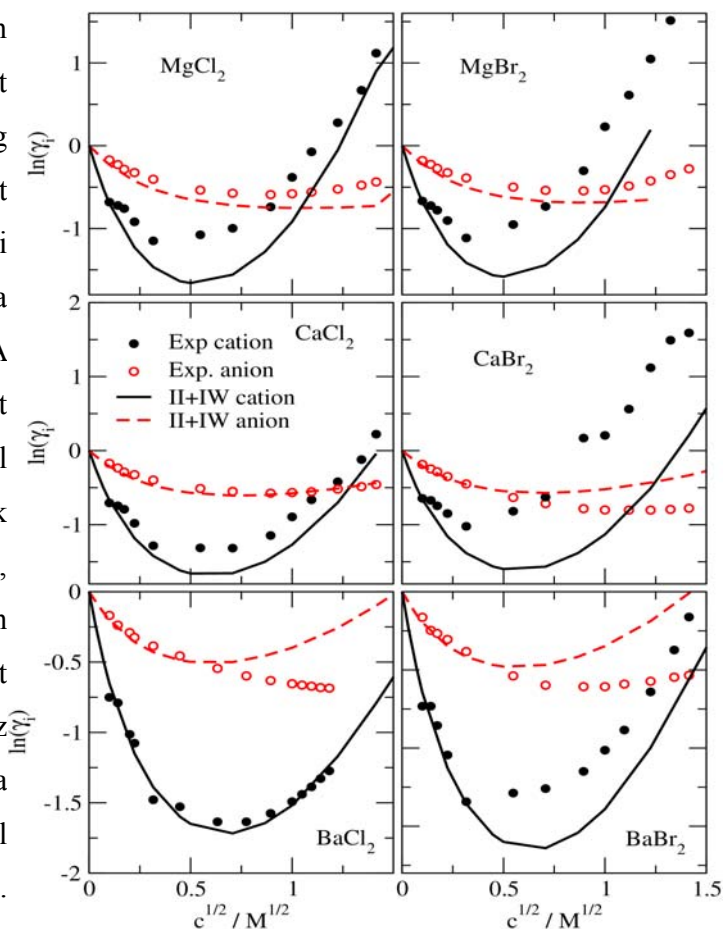
Az elektrolit oldatok ún. primitív modellje (PM) az oldószert dielektromos közegként, míg az ionokat töltött merev gömbökként kezeli. Mivel ezt a modellt használtuk az inhomogén rendszerek esetében (a kettősrétegeknél és az ionszatórnáknál) az elektrolit leírására, jogosan merül fel a kérdés, hogy a modell egyáltalán képes-e a tömbfázis kezelésére. Ennek a kérdésnek az eldöntésére azt a kísérletileg jól ismert jelenséget vizsgáltuk, mely szerint az elektrolit aktivitási együtthatója (a többlet elektrokémiai potenciál) a koncentráció növelésével csökken, majd egy minimumon keresztülhaladva nő. Ezt a jelenséget a PM alapján számos elméleti cikk próbálta magyarázni. Nagyon kicsi koncentrációnál a Debye-Hückel határtörvény érvényes, a koncentrációt növelve azonban fontossá válik az ionok véges mérete és az ionkorrelációk hatása. A vizsgálatok azt mutatták, hogy a jelenség reprodukálása akkor lehetséges, ha az ionokhoz irreálisan nagy átmérőt rendelünk. Ezt egy szolvatált ionátmérőként értelmezték, azaz az ionokat a hidratációs burokkal együtt kezelték.

Ezzel szemben mi egy alternatív magyarázattal szolgáltunk. Javaslatunk szerint a többlet kémiai potenciál két tagra a bontható, az ion-ion (II) tag az ionok közötti kölcsönhatásokból származó merevgömbi és elektrosztatikus járulékokat tartalmazza, míg a másik ion-víz (IW) tag az ionok és a víz kölcsönhatásából származik. Az II tagot az ún. adaptív nagykanonikus MC (A-GCMC) módszerrel (Malasics, Boda, *J. Chem. Phys.*, 132, 244103, 2010.) határoztuk meg a PM alapján, míg az IW tag becslésére a szolvatációra vonatkozó Born-egyenletet használtuk. Az IW tag megjelenését az a *kísérleti tény* tette lehetővé és szükségessé, hogy az oldat dielektromos állandója csökken a koncentráció növekedésével. A modellünkben nem használtunk illeszthető paramétert, minden paraméter kísérleti tényeken alapul: Pauling sugár, kísérleti koncentrációfüggő dielektromos állandó, illetve kísérleti hidratációs szabadentalpia. Azt találtuk, hogy a közepes ionaktivitási tényező nem-monoton viselkedésének (a koncentráció függvényében) az oka a pozitív IW tag és a negatív II tag versengése [4]. Erre a cikkünkre viszonylagos frissessége ellenére 19 független hivatkozás érkezett.

Az II+IW elmélet segítségével NaCl elektrolit esetén egy részletes paramétervizsgálatot végeztünk, ahol a hidratációs szabadentalpia, a dielektromos állandó és az ionsugarak változtatásának hatásait vizsgáljuk figyelembe véve, hogy az elektrolit oldat dielektromos állandója függ a termodinamikai állapottól, vagyis a koncentrációtól és a hőmérséklettől [5]. Azt találtuk, hogy

illeszthető paraméterek alkalmazása nélkül is megfelelő módon reprodukálja az elméletünk az aktivitási tényező koncentráció- és hőmérsékletfüggését.

Míg elméleti szinten teljesen egyértelmű a kationok és anionok többlet kémiai potenciáljának egyedi kezelése, addig az elektrokémikusok körében nagy vitákat szít az egyedi ionaktivitási tényezők kísérleti meghatározásának lehetősége. Sokan a koncepció jogosságát is vitatják. A rendelkezésre álló mérési eredményeket (ezeket ionszelektív elektródok segítségével produkálták) összehasonlítottuk az általunk bevezetett II+IW elmélettel és kalcium-, bárium- és magnézium-halogenidek esetén nagyon jó egyezést találtunk (lásd a mellékelt ábra). A jó kvalitatív egyezés azt jelzi, hogy az II+IW modell alapkonceptiója, mely szerint a solvatációt az IW tag segítségével figyelembe kell venni, alapvetően helyes. Modellünk az ionátmérők illesztése helyett



magában foglalja azt a jelenséget, miszerint az ionok a körülöttük lévő vizet polarizálják. Fellép tehát a dielektromos telítés jelensége, amit a mi implicit vizes modellünkben a dielektromos állandó csökkenésével tudunk figyelembe venni. Ez szerencsére egy kísérletileg hozzáférhető mennyiség. Az elmélet kvalitatív módon reprodukálta a jelenséget *illeszthető paraméterek használata nélkül*. Az eredmények publikálása folyamatban van [6].

Az elektrokémiai kettősrétegre vonatkozó vizsgálataink középpontjában is a polarizáció jelensége állt. Erősen töltött elektródon vizsgáltuk a különböző méretű és töltésű ionok szelektív adszorpcióját a [7] publikációban. Közös aniont tartalmazó elektrolit-eleggyel dolgoztunk, ahol a kationok töltésükben és méretükben is eltérők voltak. Kis divalens és nagy monovalens kationok esetén negatíván töltött elektród mellett MC szimulációkkal és sűrűségfüggvény elmélettel (DFT) is megmutattuk, hogy az elektród az előbbire szelektív. Kompetitív esetben a nagyméretű divalens és a kisméretű monovalens versenyez egymással és az elektród töltésének függvényében változik a szelektivitás. A szimulációs adatok nagyon jó egyezést mutattak a Dirk Gillespie által kifejlesztett DFT

elmélettel, így lehetőség nyílt az energetikai viszonyok vizsgálatára is. Azt találtuk, hogy általában a merevgömbi tagok a kisebb az elektrosztatikus tagok pedig a nagyobb töltésű ionokat preferálják.

A kettősréteg kapacitását vizsgáltuk polarizálható elektród mellett 2:1 és 3:1 összetételű elektrolitok esetén abban az esetben, amikor az elektród dielektromos állandója eltér az elektrolitokétól [8]. Azt találtuk, hogy a kapacitás anomáliás hőmérsékletfüggése eltűnik fém elektród mellett, míg levegő-oldat határfelület esetén, ahol az elektród dielektromos állandója 1-gyel egyenlő, a homogén dielektrikumban kapott eredményekhez hasonló eredmények állnak elő, azaz fellép a kapacitás anomális hőmérsékletfüggésének jelensége. Eszerint a kapacitás nő a hőmérséklet csökkentésével, majd egy maximumon keresztülhaladva csökken.

Emellett megjelent a töltött rés-rendszerben adszorbeálódott elektrolit-elegyek témakörében is egy [9] publikáció. Ez a rés-rendszer töltött membránok sorozatából áll, a membránból az ionok ki vannak tiltva, csak a membránok közötti résben adszorbeálódhatnak. Elsősorban a rendszer elektromos tulajdonságaira fókuszáltunk: a koncentráció-, töltés- és elektromos tér profilokra, valamint a potenciálprofilokra. Az elektrolit elegyünk különböző méretű és töltésű ionokból áll, így lehetőség nyílt a szelektív és a versenyző helyzetek elemzésére.

Az ioncsatornák szelektivitási mechanizmusának tanulmányozása során az alábbi közlemények születtek. Elsőként [10] egy polarizálható fehérjemolekula, az L-típusú kalciumcsatorna szelektivitási mechanizmusát vizsgáltuk MC szimulációs módszerrel. Szimulációs eredményeinket a Nernst-Planck elektrodifúziós egyenlet integrált alakjával kombinálva becslést adtunk az ioncsatorna vezetőképességére és a kísérletekkel jó egyezést találtunk. A molekula polarizációját a felszínén megjelenő indukált töltés formájában modelleztük, amit az Induced Charge Computation (ICC) módszerrel számoltunk. A polarizáció figyelembe vétele szükséges a megfelelő szelektivitás reprodukálásához. Eredményünk jelentőségét mutatja, hogy a folyóirat adott kötetének a címlapjára kerültünk vele.

Az L-típusú Ca-csatornák esetén a kalcium ionok blokkolják a monovalens ionok áramát, és ha koncentrációjukat növeljük, akkor a kalcium ionokra nézve vezető lesz a csatorna. A három vegyértékű ionok esetén a különbség az, hogy ők is blokkolják a mono és divalens ionok áramát, de ők maguk nem vezetnek. A [11] közleményünkben többek között azt a kísérleti tényt is sikerült kvalitatív módon reprodukálnunk egy egyszerűsített ioncsatorna modell segítségével MC szimulációs módszerrel, hogy ha divalens iont adagolunk a rendszerhez a monovalens és trivalens ionok állandó mennyisége mellett, a divalens koncentráció növelésével az áram nő.

Záró megjegyzések

A projekt ideje alatt 11 nemzetközi publikáció született, az összesített impakt faktor 23, a független hivatkozások száma jelenleg 70. Szeretnék köszönetet mondani munkatársaimnak, hallgatóknak itthon és külföldön. Ezúton szeretném megköszönni az OTKA támogatását és a lehetőséget a megszakítások és hosszabbítások érdekében.

A pályázat támogatásával megjelent publikációk jegyzéke

- [1] M. Valiskó and D. Boda: Correction to the Clausius-Mosotti equation: the dielectric constant of nonpolar fluids from Monte Carlo simulations. *Journal of Chemical Physics*, 131(16):064120, 2009. IF: 3.093, Ref.:2.
- [2] M. Valiskó, T. Varga, A. Baczoni, and D. Boda: The structure of strongly dipolar hard sphere fluids with extended dipoles by Monte Carlo simulations. *Molecular Physics*, 108(1):87-96, 2010. IF: 1.743, Ref.:2.
- [3] D. Boda, M. Valiskó, I. Szalai: The origin of the interparticle potential of electrorheological fluids, *Condensed Matter Physics* 16:(4) Paper. 43002, 2013. IF: 0.757
- [4] J. Vincze, M. Valiskó, and D. Boda: The nonmonotonic concentration dependence of the mean activity coefficient of electrolytes is a result of a balance between solvation and ion-ion correlations, *Journal of Chemical Physics*, 133(15):154507, 2010. IF: 2.92, Ref.:19.
- [5] M. Valiskó, D. Boda: The effect of concentration- and temperature-dependent dielectric constant on the activity coefficient of NaCl electrolyte solutions, *Journal of Chemical Physics*, 140(23):234508, 2014. IF: 3.16
- [6] M. Valiskó, D. Boda: Unraveling the behavior of the individual ionic activity coefficients on the basis of the balance of ion-ion and ion-water interactions, *előkészületben*.

- [7] M. Valiskó, D. Boda, D. Gillespie: Selective Adsorption of Ions with Different Diameter and Valence at Highly Charged Interfaces, *Journal of Physical Chemistry C*, 111(43): 15575-15585, 2007, Ref.:30.
- [8] T. Nagy, M. Valiskó, D. Henderson, D. Boda. The Behavior of 2:1 and 3:1 Electrolytes at Polarizable Interfaces, *Journal of Chemical Engineering Data*, 56(4):1316-1322, 2011. IF: 1.693, Ref.:2.
- [9] M. Valiskó, D. Henderson, D. Boda: Selective adsorption of ions in charged slit-systems, *Condensed Matter Physics* 16:(4) Paper 43601, 2013. IF: 0.757
- [10] D. Boda, M. Valiskó, D. Henderson, B. Eisenberg, D. Gillespie and W. Nonner Ionic selectivity in L-type calcium channels by electrostatics and hard-core repulsion, *Journal of General Physiology*: Vol. 133, No. 5, 497–509, 2009. IFr: 4.26, Ref.:11.
- [11] M. Malasics, D. Boda, M. Valiskó, D. Henderson, and D. Gillespie: Simulations of calcium channel block by trivalent ions: Gd^{3+} competes with permeant ions for the selectivity filter. *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes*, 1798(11):2013-2021, 2010. IF: 4.647, Ref.:4.