

Válasz Dr. Bakó Imre bírálatában megfogalmazott
kérdésekre

Sarkadi Zsófia Judit

2024. január 23.

Köszönöm bírálómnak a dolgozat alapos áttekintését és a bírálatban megfogalmazott értékes észrevételeket. A feltett kérdésekre a következőkben válaszolok.

1. Létezik olyan stacionárius folyamat, amelyik nem invariáns az időben (9. oldal)?

A dolgozatomban a stacionárius transzport definícióját a következőképpen fogalmaztam meg: „Stacionárius transzport esetén valamely extenzív mennyiség időben invariáns módon áramlik valamely termodinamikai hajtóerő hatására.” Nem tudok olyan stacionárius folyamatról, amely nem invariáns az időben.

2. A csatornában a folyamatok különböző időskálán játszódnak le. Van ezen időskálák közül meghatározó? (10. oldal)

A dolgozatomban 10. oldalán említett folyamatok (diffúzió, adszorpció és szolvatáció) egy időben, párhuzamosan játszódnak le, miközben hatással vannak egymásra. Ha egymás után játszódnának le, akkor beszélhetnénk sebességhatározó lépésről. Mindhárom említett folyamat az intermolekuláris kölcsönhatások "emergens" eredménye. Más időskálán játszódnak le, egymással összefüggenek, de mindhárom a gyors molekuláris mozgások eredménye. Ezért úgy gondolom, hogy a molekuláris mozgások időléptéke a "meghatározó", ha valamit szeretnénk "meghatározónak" nevezni.

3. Az ozmózison alapuló erőmű (pl. Holt tenger) már igen régen kutatott probléma. Mikor lesz gyakorlati megvalósítás?

Az ozmózison alapuló energiatermelés lehetőségeit már az 1950-es évek óta kutatják. Elvi alapjait 1954-ben Pattle írta le [1], majd a gyakorlatban a '70-es években Loeb és mtsai. alkalmazták először laboratóriumban [2]. A céljuk az volt, hogy Holt tenger és a Jordán folyó találkozásánál fordított elektrodialízisen alapuló technológiával termeljenek energiát.

Később Hollandiában és Norvégiában fejlesztettek hasonló félig áteresztő membránokat kereskedelmi felhasználásra [3, 4]. A norvég Statkraft vállalat elkészített egy prototípus erőművet az Oslo-öbölben, amely 2009-ben működésbe is lépett [5]. A projektet 2014-ben a tervezett idő előtt befejezték, mert a termelés nem volt gazdaságos [6]. Bór-nitrid nanocsövek felhasználásával nagyobb hatékonyságot sikerült elérni laboratóriumban, mint a Statkraft prototípus [7]. Véleményem szerint hasonló prototípus erőművet néhány éven belül megépíthetnek, azonban az ipari felhasználásra és a széleskörű elterjedésre valószínűleg még évtizedeket kell várni.

Az ipari felhasználást nehezíti az, hogy a technológia mellékterméke a szikes víz (*brackish water*), aminek a sótartalma kevesebb, mint a tengervíznek. A szikes

víz nagy mennyiségű és rendszeres kibocsátása a környező vizekbe sótartalom-ingadozásokat okozhat, amely negatív hatással lehet a vízben élő növényekre és állatokra. A szikes víz ökológiai hatása minimalizálható azzal, hogy a tengervízbe pumpálják és a középrétegbe engedik ki, távol tartva a felszíni és az aljzati ökoszisztémáktól, ez viszont a költségeket jelentősen megnöveli.

4. Mire szimmetrikus az U/I görbe? (21. oldal)

A dolgozatomban valóban pontatlanul fogalmaztam meg, az U/I görbe a pozitív és negatív feszültség értékekre szimmetrikus, azaz $I(U) = I(-U)$.

5. Milyen matematikában definiált függvényosztály a „szép”? (26. oldal)

A pongyola „szép” kifejezés azt próbálta jelenteni, hogy a görbe sima és szigorúan monoton.

6. A pórus felületén a gridet milyen megfontolások alapján választottad ki? (27. oldal)

A pórus belső falán, egy 0.2×0.2 nm-es griden egyenletesen helyeztem el a frakcionális $z^w e$ ponttöltéseket.

A gridek mérete nem lehet túl nagy, azaz a felosztás nem lehet túl durva, mivel a lokalizált töltések máshogy viselkednek, mint a folytonos eloszlású töltések. 2:1 összetételű elektrolitoknál például a durva felosztás miatt erősebb a töltésinverzió, ezért jelentős a különbség a lokalizált és a folytonos eloszlású töltéseket tartalmazó rendszerek között [8]. A grid méretének tehát elegendően kicsinek kell lenni, hogy megfelelően "mimikálja" az egyenletes töltéseloszlást.

Ha a gridek mérete túl kicsi, a számítási igény és a szimulációs idő növekszik. A gridek méretének kiválasztásánál tehát ezeket a szempontokat kellett optimalizálni. A kutatócsoport korábbi tapasztalatait figyelembe véve használtam a 0.2×0.2 nm-es felbontást.

7. Milyen módon befolyásolja a víz az ionok mozgását a súrlódáson keresztül? (28. oldal). Mi ennek a folyamatnak a mikroszkópikus magyarázata?

Az elektromos tér hatására az ionok Maxwell-Boltzmann sebességeloszlás-profilja eltolódik úgy, hogy egy $\mathbf{v}_i = u_i \mathbf{E}$ vándorlási sebesség jön létre a tér irányába. A vízmolekulákat a tér nem mozgatja, csak orientálja. A "mozgó" ionok és "álló" vízmolekulák között alakul ki egyfajta "súrlódás" alapvetően az ionok és a vízmolekulák között ható vonzó kölcsönhatások miatt. Az elnevezést a szakirodalomban megtalálható "dielectric friction" kifejezés motiválta.

8. **Elképzelhető-e stacionárius állapot nem konstans peremfeltételek esetén? (29. oldal)**

Felteszem, hogy a kérdést az "Ezen peremfeltételek konstans volta biztosítja a stacionárius transzportot." mondatom motiválta, és arra vonatkozik, hogy a stacionárius transzport és az időben állandó peremfeltétel valójában ekvivalens kijelentések-e. Véleményem szerint igen.

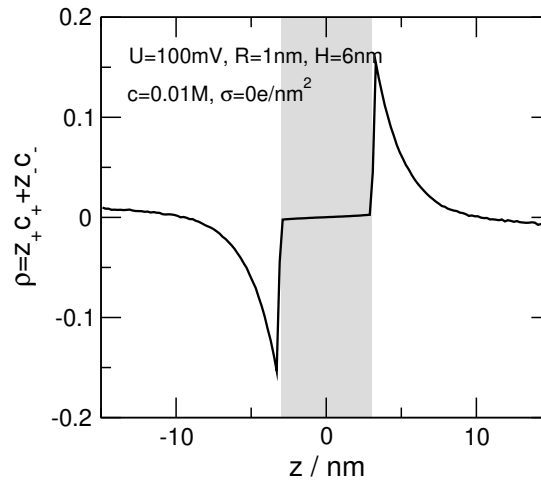
Ha a peremfeltételeket rögzítjük, előbb-utóbb beáll a stacionárius állapot. Ha nem, akkor a rendszer mindig válaszol a változó feltételekre és nem lesz stacionárius.

9. **„Ha $\lambda_D/H > 0.5$, akkor a két oldalról tengelyirányban benyúló kettősrétegek közepén átfedik egymást.” Hol van ez megmutatva? (36. oldal)**

A jelenség az 5.4 ábrán látható. A kék színű görbe vízszintes szakasza közelíti azt a profilt, ami végtelen hosszú pórusban kialakulna. Itt kicsi az átlapolódás, ezzel szemben a zöld és a piros görbéknél jelentős az átlapolódás. Köszönöm az észrevételt, ez valóban nem volt részletesen kifejtve a dolgozatban.

10. **Mekkora töltés halmozódik fel a membrán két oldalán? (36. oldal)**

A töltés pontos mennyisége kiszámítható a töltésprofil ($\rho(z) = \sum_i z_i c_i(z)$) integráljából. A töltésprofilból számolt töltés mennyiségét egy konkrét példán keresztül be is mutatom. Az 1. ábrán egy töltetlen pórus ($\sigma = 0 \text{ e/nm}^2$) töltésprofilja látható. A



1. ábra. Töltetlen pórus töltésprofilja ($\sigma = 0 \text{ e/nm}^2$) egy 1:1 elektrolitra. A pórus hossza $H = 6 \text{ nm}$, sugara $R = 1 \text{ nm}$, az elektrolit koncentrációja $c = 0.01 \text{ M}$, az alkalmazott feszültség pedig $U = 100 \text{ mV}$. A szürke terület a pórusrégiót jelöli.

töltésprofil integrálom a membrán két oldalán:

$$Q_+ = \int_{H/2}^{\infty} \rho(z) dz \approx 2.6 \text{ e/\AA}^2 \quad (1)$$

és

$$Q_- = \int_{-\infty}^{-H/2} \rho(z) dz \approx -2.6 e / \text{\AA}^2 \quad (2)$$

Ez a töltésmennyiség növekszik U növelésével ($Q = CU$) illetve H csökkentésével ($C \sim 1/H$).

11. Mi az oka a kation koncentráció hirtelen növekedésének a csatorna pozitív végén? (37. oldal, 5.4 ábra)

Az 5.4 ábrán úgy tűnik, hogy a kation koncentráció hirtelen megnő, azonban ez megtévesztő, mivel a koncentrációprofilokat a keresztmetszettel normalizáljuk. Ez a keresztmetszet a pórusban a pórus keresztmetszete, a tömbfázisban pedig a cella keresztmetszete, ami lényegesen nagyobb a pórusénál. A koncentrációprofilok ilyen módon történő ábrázolása azért hasznos, mert az ionok lokális koncentrációját mutatja.

Probléma adódik azonban a pórus bejáratánál, ahol a keresztmetszetnek ugrása van (ld. 5.5 egyenletben $A(z)$):

$$c_i(z) = \frac{1}{A(z)} \int_0^{R(z)} c_i(z, r) da, \quad (3)$$

A $c_i(z, r)$ koncentrációprofil folytonosan változik, az ugrást $A(z)$ produkálja.

12. „(mestergörbe), amely kielégítően közelíti a numerikus megoldást.” Ezt át kellene gondolni. (41. oldal)

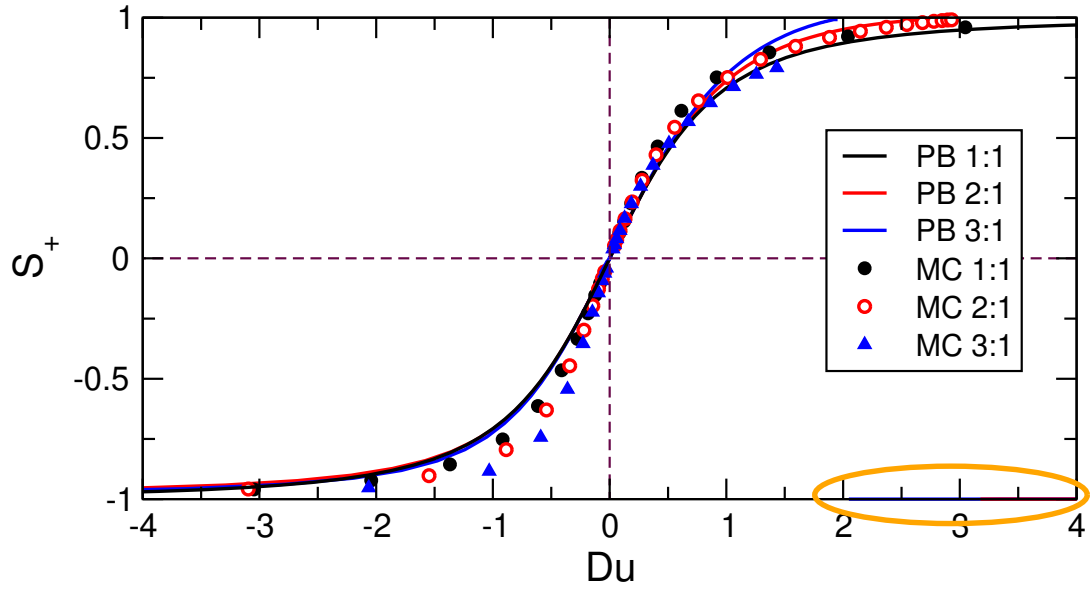
A 41. oldalon a 6.18 egyenlet csak a kis Du^0 értékekre érvényes, az elméletből nem követhető, hogy a teljes Du^0 tartományra létezik egyértelmű függvénykapcsolat. Ebben csak reménykedünk, és néha igaznak bizonyul a feltételezés, néha nem.

13. Mikor is divergál a Du (6.21 egyenlet), és miért nem érzékelhető ez az S_+ paraméteren? (43, 48. oldal)

Abban az esetben divergál, amikor

$$Du^0 = -\frac{2}{z_+ - |z_-|}. \quad (4)$$

2:1 összetételű elektrolitoknál ez $Du^0 = -2$, 3:1 esetben pedig $Du^0 = -1$ értéknél áll elő. Ez látszik a 6.4 ábra alsó sorának bal oldali ábráján a narancssárgával bekarikázott régióban. Ugyanez (nehezen) látható a 6.5 ábrán, ahol a régiót nem karikáztam be, ezt most pótolom:



2. ábra. Szelektivitási görbék a Du függvényében $R = 2$ nm és $c = 0.01$ M esetén különböző összetételű elektrolitokra. A görbék és a szimbólumok jelentése és értéke megegyezik a dolgozatom 6.5 ábrájával.

A 43. oldalon 1:1 elektrolitra vonatkozó ábra látható, ahol ez a divergencia nem lép fel.

14. Mit jelent az, hogy egy korreláció erős? Amennyiben kicsi a koncentráció, ezek szerint nem léteznek magasabb rendű korrelációk az ionok között? (45. oldal)

Az ionok közötti távolság növekedésével gyorsan lecsengenek az ionkorreláció erősségét leíró korrelációs függvények, azaz az egymástól távol lévő ionok között gyengébb a korreláció. Az ionok akkor korrelálnak erősen, ha erős közöttük a kölcsönhatás és közel vannak egymáshoz, azaz ha nagy a koncentráció. Természetesen kis koncentrációnál léteznek magasabb rendű korrelációk az ionok között, de ezek gyengébbek, mert az ionok átlagosan távolabb vannak egymástól.

15. Amennyiben a sorfejtés nem ad elfogadható eredményeket, és azon kívül igen hosszadalmas számolásokat eredményez, mi jelentősége, hogy megvizsgáljuk a sor első tagját? (49. oldal)

2:1 és 3:1 összetételű elektrolitoknál a 6.21 egyenletet sorbafejtve kapjuk, hogy

$$Du(Du^0) = \frac{z_+ + |z_-|}{2} Du^0 + \dots \quad (5)$$

Kis Du^0 -nál ez az egyenlet $\frac{z_+ + |z_-|}{2}$ meredekséget ad, aminek a pontos becslése kis

Du^0 -nál fontos ahhoz, hogy nagy Du^0 -nál is működjön a skálázási paraméter (lásd 6.4. ábra középső sora, ahol a különböző elektrolitokra vonatkozó PB görbék együtt futnak kis Du^0 -nál és csak nagy Du^0 -nál válnak el egymástól).

A $\frac{z_+ + |z_-|}{2} Du^0$ skálázási paraméterként való lehetséges használata tehát azért fontos, mert legalább kis Du^0 -ra jól működik, de közben nem szenved a divergencia problémától, mint a 6.21 egyenlet-beli racionális törtfüggvény.

16. Létezik fizikai oka a Du^{inf}/U^2 függésnek? (56. oldal)

Nem tudok róla, ha létezik.

17. „Sok esetben a töltésinverzióval magyarázható a vonzó erők jelenléte két hasonló töltésű részecske között.” Milyen értelemben igaz ez? (57. oldal) Tud a jelölt olyan rendszert, ahol ez a jelenség fellép (segítség: Pavel Jungwirth)?

Ez az a jelenség, amikor két hasonló töltésű makroiont elektrolit oldatba helyezünk egymástól r távolságban, majd egyensúlyba hozatal után kiszámoljuk a rendszer energiáját. Ezután amikor elkezdjük közelíteni a két iont, az energia csökkenni fog. Ennek az energiának és a végtelen távolságban vett sajátenergiáknak a különbsége adja a kölcsönhatási potenciált:

$$u(r) = E(r) - E(\infty). \quad (6)$$

A jelenség magyarázata, hogy az ionok körüli ionfelhők átlapolódnak és korrelálnak egymással, így lehetséges, hogy két hasonló töltésű ion között vonzóerő lép fel, amennyiben töltésinverzió jellemző ezekre az ionfelhőkre. Ilyen rendszerekre példa amikor spermint (+3 töltésű) vagy spermidint (+4 töltésű) adnak DNS-hez. Ebben az esetben a DNS kondenzál, majd további sózás hatására újra feloldódik [9–11]. Hasonló jelenséget tapasztaltak, amikor gömb [12] vagy hengeres [13] alakú részecskéket vizsgáltak primitív elektrolit modellekben.

Irodalomjegyzék

- [1] Pattle. Production of electric power by mixing fresh and salt water in the hydro-electric pile. *Nature*, 174(4431):660–660, 1954.
- [2] Sidney Loeb and Richard S. Norman. Osmotic power plants. *Science*, 189(4203):654–655, 1975.
- [3] Dorian Brogioli. Extracting renewable energy from a salinity difference using a capacitor. *Phys. Rev. Lett.*, 103(5), 2009.
- [4] Mark Olsson, Gerald L. Wick, and John D. Isaacs. Salinity gradient power: Utilizing vapor pressure differences. *Science*, 206(4417):452–454, 1979.
- [5] The world’s first osmotic power plant from statkraft. <https://newatlas.com/statkraft-osmotic-power/13451/>. [Accessed 18-01-2024].
- [6] Anthony P. Straub, Akshay Deshmukh, and Menachem Elimelech. Pressure-retarded osmosis for power generation from salinity gradients: is it viable? *Energy and Environmental Science*, 9(1):31–48, 2016.
- [7] A. Siria, P. Poncharal, A. Biance, R. Fulcrand, X. Blase, S. T. Purcell, and L. Bocquet. Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube. *Nature*, 494(7438):455–458, 2013.
- [8] H. Fábíán, Zs. Sarkadi, M. Valiskó, D. Gillespie, and D. Boda. Calcium versus potassium selectivity in a nanopore: the effect of charge inversion at localized pore charges. *J. Mol. Liq.*, 368:120715, 2022.
- [9] J. Pelta, D. Durand, J. Doucet, and F. Livolant. Dna mesophases induced by spermidine: structural properties and biological implications. *Biophys. J.*, 71(1):48–63, 1996.
- [10] W. M. Gelbart, R. F. Bruinsma, P. A. Pincus, and V. A. Parsegian. Dna-inspired electrostatics. *Phys. Today*, 53(9):38–44, 2000.

- [11] Y. Burak, G. Ariel, and D. Andelman. Onset of dna aggregation in presence of monovalent and multivalent counterions. *Biophys. J.*, 85(4):2100–2110, 2003.
- [12] V. Lobaskin and K. Qamhieh. Effective macroion charge and stability of highly asymmetric electrolytes at various salt conditions. *J. Phys. Chem. B*, 107(32):8022–8029, 2003.
- [13] E. Allahyarov, G. Gompper, and H. Löwen. DNA condensation and redissolution: interaction between overcharged DNA molecules. *J. Phys.: Cond. Matt.*, 17(20):S1827–S1840, 2005.