Válasz Dr. Tóth Gergely bírálatában megfogalmazott kérdésekre

Sarkadi Zsófia Judit

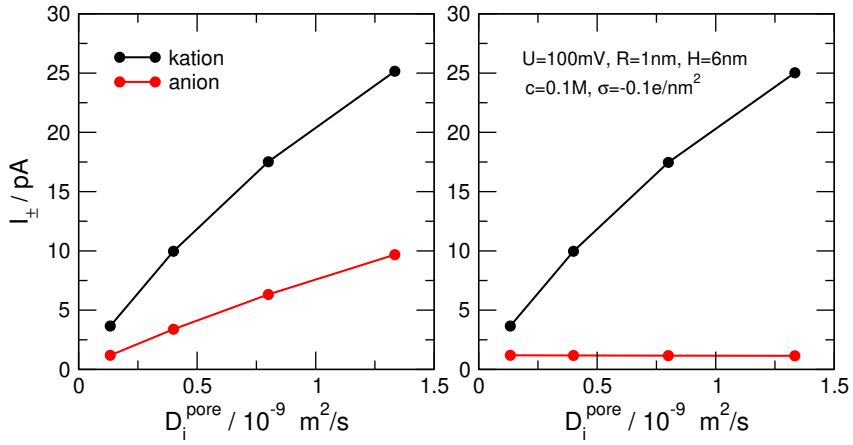
2024. január 23.

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

1. **A diffúziós állandók kérdése. Először a 39. oldalon szerepel, hogy az anion és a kation állandója egyformának van tekintve, de szerintem ez itt még nincs figyelembevéve a levezetéseknél, csak a 6.21. egyenletnél két oldallal később. Az általam megtalált adatok szerint a leggyakoribb alkáli-halogenid ionpároknál is elnagyolt ez a közelítés. Az egyenlő diffúziós állandót feltételező skálaparaméterek validálása megfelelően történik a dolgozatban az ott levő számolások függvényében, ugyanakkor a gyakorlati alkalmazások esetében ez a közelítés gondot okozhat. Tudom, még két paraméter vagy az arányuk megjelenne ebben a sokváltozós keresgélésben, de jó lett volna ezt részletesebben tárgyalni. Mi erről a véleménye a jelöltnek? Ugyanígy több részletre is kíváncsi lettem volna a D/10-es közelítéssel kapcsolatban, pl. befolyásolja-e ezt a felületi és a térfoga vezetés aránya. Esetleg olyan mértékben, hogy az egyik vezetésből a másik vezetésbe átmenő, akár egy ábrán szereplő példasorozatoknál ezt is figyelembe kellett volna venni?**

   Egyetértek a Bírálóval abban, hogy meg lehetett volna vizsgálni a különböző diffúziós állandók hatását az elmélet kísérleti alkalmazhatósága szempontjából. Ez viszont tovább növelte volna a változtatható paraméterek számát, ezzel a szimulációk számát és a számítási kapacitás igényt, amelyek bővítésére már nem volt lehetőség ebben a munkában. Az elmélet a 6.19 és 6.22 egyenletek használatával továbbra is érvényes marad, ezért Témavezetőmmel itt húztuk meg a határt a változtatható paraméterek számát illetően.

   Az 1. ábrán az egyes ionáramokat ábrázoltam az adott ion diffúziós együtthatójának függvényében. A bal oldali ábrán az anion és a kation pórusbeli diffúziós együtthatóját egyszerre változtattam a tömbfázis-beli D_i^{bulk} és a dolgozatomban használt pórusbeli $D_i^{\text{bulk}}/10$ között, a jobb oldali ábrán a kationét változtattam, az anionét rögzített $D_i^{\text{bulk}}/10$ értéken tartottam. A különböző ionokra felvett görbék közel lineárisak, ami azt a dolgozatomban megfogalmazott kijelentést támasztja alá, hogy a diffúziós állandónak nincs különösebb hatása az eredményeinkre, mivel csak skálázza az áramot. Ami a szelektivitás szempontjából számít, az a D_+/D_- arány, de az egyszerűség kedvéért ezt 1-es értéken tartottam: az ionok diffúziós állandójára ugyanazt az értéket használom a tömbfázisban: $D_+^{\text{bulk}} = D_-^{\text{bulk}} = 1.334 \times 10^{-9}$ m^2/s. Abban az esetben, amikor ez mégsem 1, a 6.22 egyenlet használatával ugyanazt a szelektivitást kapjuk.



1. ábra. A kation és az anion áram a kation és az anion diffúziós együtthatójának függvényében. A görbéket úgy kaptam, hogy a diffúziós együtthatójáz változtattam a pórusban; a tömbfázis-beli (D_i^{bulk}), és a dolgozatomban használt $D_i^{\text{bulk}}/10$ között megvizsgáltam még a $D_i^{\text{bulk}}/3$ és $D_i^{\text{bulk}}/6$ értékeket is. A bal oldali ábrán mindkét ion diffúziós együtthatóját változtattam, a jobb oldali ábrán a kationét változtattam, az anionét fix $D_i^{\text{bulk}}/10$ értéken tartottam. A további paramétereket úgy választottam meg, hogy egy közepesen szelektív pórust kapjak ($S_+ = 0.624$); Az alkalmazott feszültség U = 100mV, az elektrolit koncentrációja c = 0.1M, a pórus sugara R = 1nm, a pórus hossza H = 6nm, a felületi töltéssűrűség σ = -0.1 e/nm^2.

A pórusban a diffúziós állandó értéke a tömbfázis-belinek a tizede: $D_i^{\text{pore}} = D_i^{\text{bulk}}/10$. A 10-es osztónak az az oka, hogy a kutatócsoport sok korábbi cikkében ezt alkalmazta, és szerettem volna, ha eredményeim összehasonlíthatóak azokkal. Ez az osztó az áramok nagyságát modulálja, de a szelektivitásra nincs hatással. Értéke a kutatócsoport korábbi tanulmányaiból jön, ahol a diffúziós állandót kísérleti adatokhoz [1] vagy MD adatokhoz [2] illesztették. A [1] cikk 1. táblázatában (2. ábra) láthatók például konkrét adatok a RyR kalciumcsatornákra, ahol körülbelül egy nagyságrendnyi különbség van a pórusbeli és tömbfázis-beli diffúziós állandók között.

Ion	R_i (Pauling)	D_i^{bulk}	D_i^{pore} (LEMC)	D_i^{pore} (DFT)
	nm	10^{-9} m^{2}s^{-1}		
Na^+	0.095	1.334	0.141	0.0365
Cs^+	0.169	2.056	0.193	0.0418
Ca^{2+}	0.99	0.792	0.0243	0.0041
Cl^-	1.81	2.032	0.25 [a]	0.02

2. ábra. Boda et al. Entropy cikk [1] 1. táblázata.

Azt, hogy a diffúziós állandók hatását nem vizsgáltuk, az is indokolta, hogy elsősorban az intermolekuláris kölcsönhatások és az ionkorrelációk hatására voltunk

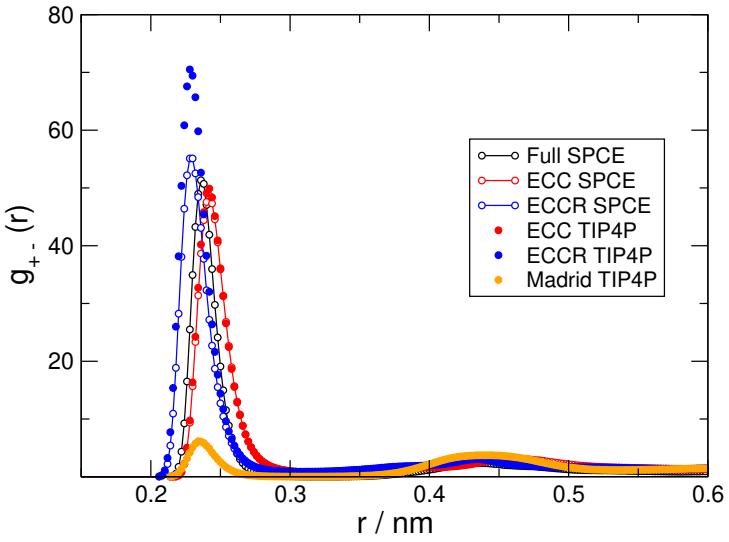
kíváncsiak, és ezeket egyértelműbben tudtuk tanulmányozni a $D^* = 1$ rögzítésével. Ha például anionszivárgást észlelünk, tudjuk, hogy az erős ionkorrelációk miatt van, és nem monjduk azért, mert az anion diffúziós állandóját kisebbnek vettük, mint a kationét.

2. **A másik kérdésem is részben a modell és a valóság kapcsolatára vonatkozik. Az NP+LEMC modellek esetében multivalens ionoknál megjelenik a töltésinverzió, míg a PNP modelleknél ez elmarad a korrelációkat nem tartalmazó átlagtér jelleg miatt. Az LEMC szimulációk azonban szintén nagyon egyszerűek, implicit „vízmodellt" tartalmaznak, azt is távolságfüggetlen dielektromos állandóval. Felmerül, hogy egy a polarizációt jól leíró explicit vízmodell esetén milyen méretű lenne ez a töltésinverzió. Nem lehet, hogy egy explicit modellel jóval kisebb lenne az inverzió, akár úgy, hogy a skálaparaméterek valamelyike még itt is monoton függést mutatna a válaszfüggvényre? Explicit modellek talán pontosabban tudják leírni a töltések vízmolekulákkal történő árnyékolását. Nincsenek erre számolások az irodalomban? Itt nem csak ioncsatornákkal, hanem akár tetszőleges határfelületi kettős rétegekkel kapcsolatos eredményekre gondolok. A fentiek alapján lehet, hogy árnyaltam volna több állítást, pl. a 45. oldal 2. bekezdésében a PB elmélet alkalmazhatóságát.**

   A kutatócsoportomban Dr. Ható Zoltán és Salman Shabbir explicit vízmodelleket alkalmaznak nanopórusos rendszerek vizsgálatára. Szimulációikban többféle vízmodelleket és ionmodelleket használtak. Ez látható a 3. ábrán, ahol a kalcium ionok és a pórus falán levő -COO^- csoportok oxigén atomjai közötti radiális eloszlásfüggvény látható. Az egyes görbék a különböző modellek kombinációira vonatkoznak.

   Minden esetben látható egy jól elkülönülő csúcs, ami azt jelenti, hogy a Ca^{2+} ionok nagy valószínűséggel találhatók a -COO^- csoportok közelében a falnál. Ebben az esetben a Ca^{2+} ionok túltöltik a falat és kialakul a töltésinverzió.

   Kollégáim tapasztalata az, hogy a $CaCl_2$ viselkedése töltött funkciós csoportok mellett rendkívül érzékeny az alkalmazott erőtérre. Van, amikor erősebb a korreláció a vízmolekulák és a Ca^{2+} ionok között, mint a Ca^{2+} és a Cl^- ionok között. Ilyenkor erős hidrátburok alakul ki, és még az ionasszociációt jelző első csúcs is elmarad a Ca^{2+} és a Cl^- radiális eloszlásfüggvényében (pl. Madrid modell [4]). Máskor az ionok közötti korreláció olyan erős, hogy gyakorlatilag ionklaszterek alakulnak ki (pl. CHARMM), a víz nem tud az "ionok közé férkőzni". A valóság valahol a kettő között van, erre vonatkozóan Pavel Jungwirth ECCR modelljét lehet felhozni példaként [3].



3. ábra. A kalcium ionok és a pórus falán levő -COO^- csoportok oxigén atomjai közötti radiális eloszlásfüggvény különböző vízmodellek és ionmodellek esetén. A feketével jelölt Full SPCE görbe jelöli a teljesértékű töltésű ionokkal és az SPCE vízmodellel végzett szimulációt. A piros és a kék szimbólumok a Jungwirth és mtsai. által fejlesztett ECC és ECCR skálázott töltésű ionokat és SPCE (üres szimbólumok), illetve TIP4P (teli szimbólumok) vízmodellt tartalmazó rendszert jelöli [3]. A narancssárga szimbólumok a Vega és mtsai. által fejlesztett Madrid erőtérrel és TIP4P vízmodellel készült szimulációk [4].

Az ioninverzió mindenesetre általában olyan erős, hogy a Ca^{2+} stabilan bekötődik a töltött csoporthoz, a negatív pórus effektíve pozitívvá és anionszelektívvé válik. Ez a következő videóban jól látható: `https://youtu.be/kmkz51Q4JOU` Ez azt jelzi, hogy hiába elfogadható

3. **10. oldal 2. bekezdés: Sose értem, hogy a kálium miért marad ki a fontos ionok felsorolásából. A talán legfontosabb ioncsatorna a nátrium/kálium pumpa, ahol mindkét ion részt vesz a csatorna által mediált átvitelben.**

   Köszönöm az észrevételt, a kálium ion valóban kimaradt a felsorolásból, pedig kétségtelenül nagy a jelentősége.

4. **11. oldal 1.2(a) ábra diszkussziója: A $10^3 kW/m^2$ teljesítmény nem elírás?**

   Köszönöm az észrevételt, valóban elírás történt. A rendszer becsült teljesítménye $10^6 W/m^2$

5. **21-22. oldal: A 2.4-es és a 2.5-ös egyenletekből nem hiányzik az abszolútérték jelölés? A korábbi definíciók alapján nekem ez gyanús, de nem tudtam teljes egészében visszafejteni az egyenleteket és a feltételezéseket.**

Köszönöm az észrevételt, a 2.4 egyenletből valóban hiányzik az abszolútérték jelölés, mivel ebben az esetben pozitív és negatív előjelű feszültségeket alkalmazunk. A 2.5 egyenletből azonban nem hiányzik, mivel tranzisztoroknál csak moduláljuk a feszültséget.

Veszprém, 2024. január 23. Sarkadi Zsófia Judit

Irodalomjegyzék

[1] D. Boda, M. Valiskó, and D. Gillespie. Modeling the device behavior of biological and synthetic nanopores with reduced models. *Entropy*, 22(11):1259, 2020.

[2] M. Valiskó, B. Matejczyk, Z. Ható, T. Kristóf, E. Mádai, D. Fertig, D. Gillespie, and 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(14):144703, 2019.

[3] M. Kohagen, E. Pluhařová, P. E. Mason, and P. Jungwirth. Exploring ion–ion interactions in aqueous solutions by a combination of molecular dynamics and neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(9):1563–1567, 2015.

[4] I. M. Zeron, J. L. F. Abascal, and C. Vega. A force field of Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl, and SO_4^2 in aqueous solution based on the tip4p/2005 water model and scaled charges for the ions. *The Journal of Chemical Physics*, 151(13), 2019.