



Pannon Egyetem



Intézményi Tudományos Diákköri Konferencia
2014

Nanopórusok falán lévő töltésmintázat hatása a szelektivitásra
és egyenirányításra

Készítette: Bárdos Csanád

Témavezetők: Dr. Valiskó Mónika és Dr. Boda Dezső

Mérnöki Kar

Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Modell	9
3. Az NP+LEMC módszer	11
4. Eredmények	16
5. Összefoglalás	26

Kivonat

A mesterséges nanopórusok hossza a mikrométer, míg átmérője a nanométer tartományba esik. Úgy állítják elő őket, hogy nehézfém ionnal bombázzák a műanyag fóliát, majd savas maratással tágítják a pórust. A pórusok belső felületét kémiai módszerekkel elektromosan töltötté tehetik, amivel változatos töltésmintázatokat lehet elérni. A töltésmintázat változtatásával különféle tulajdonságokkal rendelkező nanopórusok állíthatók elő. Ha a pórus falának töltése negatív, akkor a nanopórus a kationokra szelektív, de nem egyenirányít. Ha a töltés az egyik oldalon pozitív, a másikon negatív (a félvezető NP átmenetek mintájára), akkor a nanopórus egyenirányító diódként viselkedik, de nem szelektív. A dolgozatban azt vizsgálom, hogy hogyan függ a nanopórus egyenirányító illetve szelektivitási tulajdonsága a pórus falán lévő pozitív és negatív töltésű tartományok nagyságától. Munkám elméleti jellegű, ahol a nanopórusra, a membránra és az elektrolitra egyszerű modellnek alkottunk. Az ionokat töltött merev gömbökként kezeljük, az oldószert pedig egy adott relatív permittivitású dielektromos kontínuumként vesszük figyelembe. A nanopórus egy henger, aminek a falán ponttöltéseket helyezek el. A rendszer vizsgálatára a Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (LEMC) módszert alkalmaztam, ami lehetővé teszi nem-egyensúlyi rendszerek vizsgálatát. A különböző ionok áramát a Nernst-Planck (NP) transzportegyenlettel számolom. A szimuláció és a transzportegyenlet csatolásával előálló NP+LEMC módszerrel hatékonyan lehet a nanopóruson keresztül folyó iontranszportot tanulmányozni. A számítások elsődleges eredményei az áram-feszültség karakterisztikák, de a koncentráció, kémiai potenciál, és elektromos potenciál profilként tanulmányozásával betekintést nyerhetünk az egyenirányítás és a szelektivitás molekuláris mechanizmusába.

A dolgozatban használt rövidítések jegyzéke:

NP - Nernst-Planck

LEMC - Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (*Local Equilibrium Monte Carlo*)

NP+LEMC - Nernst-Planck egyenlet és Lokális Egyensúlyi Monte Carlo csatolása

PNP - Poisson-Nernst-Planck

GCMC - Nagykanonikus Monte Carlo (*Grand Canonical Monte Carlo*)

DFT - sűrűségfunktcionál-elmélet (*Density Functional Theory*)

DMC - Dinamikus Monte Carlo

MC - Monte Carlo

PB - Poisson-Boltzmann

1. fejezet

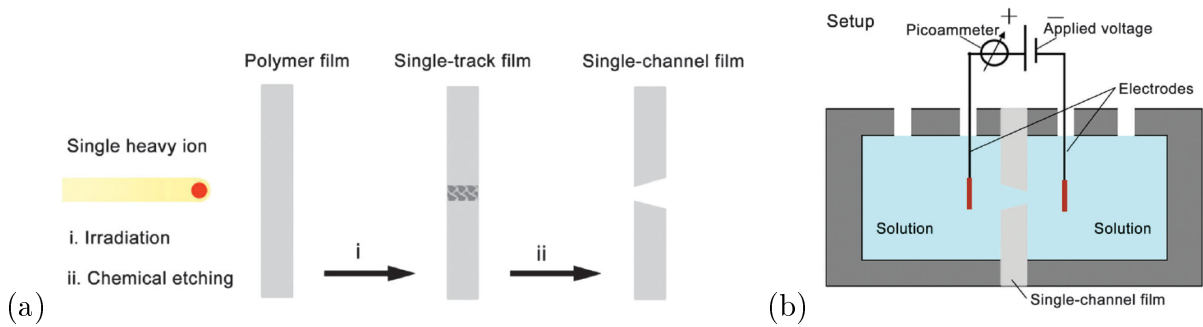
Bevezetés

A nanopórusok nanoméretű csatornák, amelyeket mesterséges úton állítanak elő úgy, hogy egy műanyag (polietilén-tereftalát, PET) fóliát nehézfém ionokkal bombáznak. Ezek lyukakat ütnek a fóliába, miközben áthaladnak rajta. Ezt utána savakkal maratják, hogy a lyukakat kiszélesítsék (ld. 1.1a ábra) [1–4]. Kémiai úton különböző töltésmintázatokat vihetnek fel a nanopórus falára. Ezeknek a töltésmintázatoknak és geometriai formáknak (amelyeket a maratással kapnak) köszönhető a nanopórusok változatossága. Amennyiben a pórust tartalmazó membránt egy elektrolit oldatba helyezzük, majd a két elektród segítségével külső feszültséget kapcsolunk a rendszerre, a nanopóruson keresztül ionáram fog megindulni (1.1b ábra).

Egy nanopórus két lényeges tulajdonsága az egyenirányítása és a szelektivitása, amiket a töltésmintázat illetve geometria segítségével szabályozhatunk. Az egyenirányítás szabja meg, hogy a nanopóruson áthaladó ionok milyen előjelű feszültség mellett haladnak át a póruson nagyobb valószínűséggel. A szelektivitás pedig eldönti, hogy milyen ionok haladjanak át a csatornán nagyobb valószínűséggel [6–9]. Ez első körben kation-anion szelektivitás lehet, ami a pórus falának töltésétől függ. Ha negatív töltésű, akkor kationszelektív, míg ha pozitív töltésű, akkor anionszelektív.

Az egyenirányítás a nanopórus aszimmetriájából következik [5, 10]. Az aszimmetria lehet geometriai, amikor a pórus alakja nem szimmetrikus [11, 12], elektrosztatikai jellegű, amikor a pórus falán a töltéseloszlás nem szimmetrikus [13], illetve amikor a membrán két oldalán különböző az elektrolit koncentrációja illetve összetétele [14].

A nanopórusok nanoáramkörökben mint egyenirányító diódák alkalmazhatóak [15–17]. Ha a pórus vezetési tulajdonságait, a félvezetőkhez hasonlóan, egy harmadik elektródára kapcsolt feszültséggel módosítjuk, akkor lehet pl. tranzisztorként használni [16, 18–20]. Az



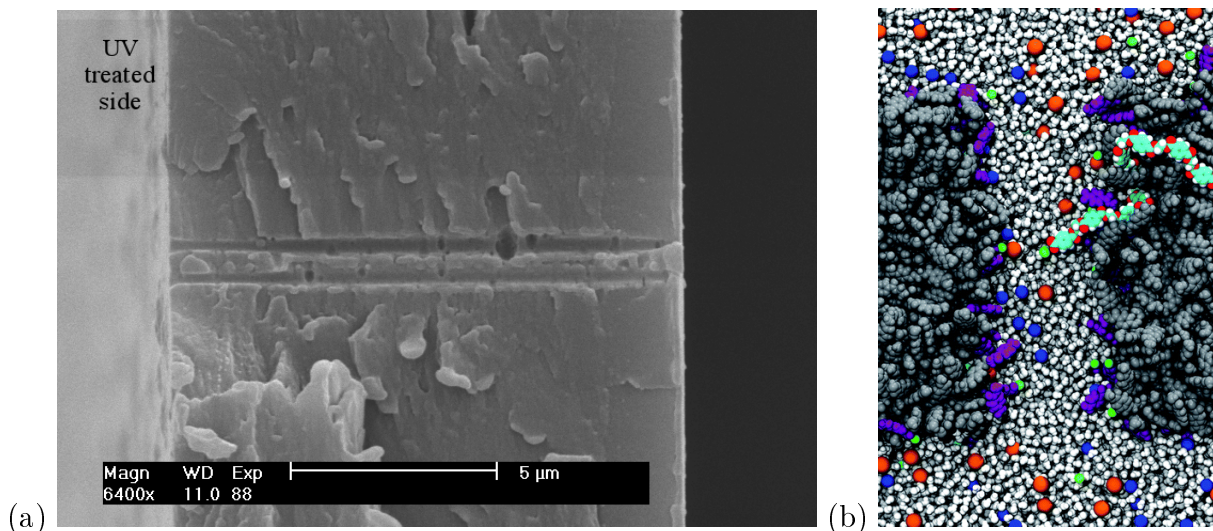
1.1. ábra. (a) Nanopórus készítése (b) Nanopóruson át folyó áram meghatározására szolgáló kísérleti elrendezés. Forrás: [5]

ioncsatornák mintájára feszültségvezérelt pórust is készíthetünk, ami azt jelenti, hogy a pórus nyitott illetve zárt állapotát külső feszültséggel kapcsolható (gating) [17, 21–24]. Ha a nanopórus falára valamilyen molekulára szelektíven reagáló (pl. azt megkötő) csoportot viszünk fel, akkor az adott molekula jelenlétében a pórus vezetési tulajdonságai megváltoznak. Ez lehetővé teszi a nanopórus szenzorként való használatát [4, 25–29].

A nanopórusok egyenirányítási és szelektivitási tulajdonságainak kísérleti eszközökkel való vizsgálatát illetően az úttörő munkát Zuzanna Siwy csoportja végezte el [1–4, 8, 10, 19, 21–23, 26–28, 30–32]. Modellezésen és statisztikus mechanikai alapokon nyugvó módszerekkel is vizsgálták a nanopórusok vezetési tulajdonságait. A Poisson-Nernst-Planck (PNP) egyenletet a félvezető eszközök esetében rutinszerűen használják, ezért adta magát, hogy a nanopórusok esetében is alkalmazzák [6, 15, 18, 19, 26, 30, 33–39]. Ebben az elméletben a pórus töltött falánál kialakuló elektromos kettősréteg szerkezetét a Poisson-Boltzmann (PB) egyenlettel írták le (vagy valami még annál is egyszerűbb elmélettel), ami köztudottan nem működik jól, ha a felületi töltés és/vagy a koncentráció nagy, illetve multivalens ionok vannak jelen a rendszerben. Szűk pórusokban sem működik megfelelően ez a közelítés (pl. ioncsatornák), mivel az ionokat ponttöltéseként modellezi.

A témavezetőm és munkatársai által kifejlesztett NP+LEMC módszerben szintén a Nernst-Planck (NP) egyenletet használják a transzport számolására, de az ionok eloszlásának leírására számítógépes szimulációkat alkalmaznak, ami az adott modell keretein belül a rendszer pontos leírását tesze lehetővé [40–43]. Ez a Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (LEMC) módszer, ami a nagykanonikus sokaságú Monte Carlo (GCMC) módszer nem egyensúlyi rendszerekre adaptált változata.

Mindezek a munkák az elektrolitok primitív modelljén (PM) alapulnak, ahol az ionokat töltött merev gömbök (vagy egyszerűen ponttöltések), az oldószert pedig egy állandó di-

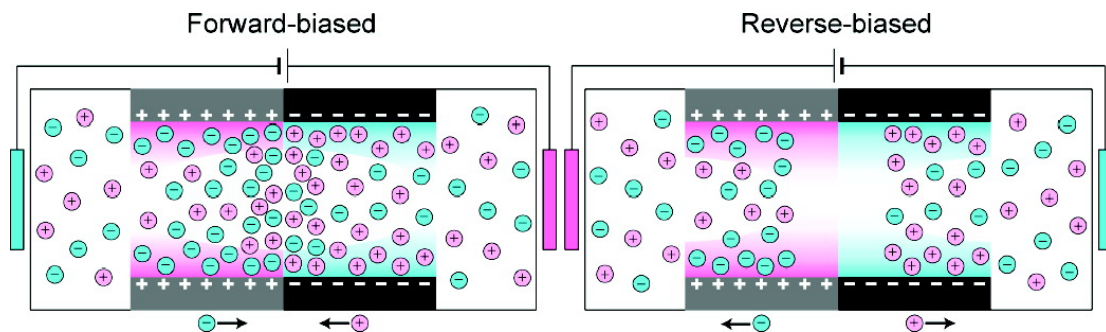


1.2. ábra. (a) Pásztázó elektronmikroszkópos felvétel, forrás: [37], (b) MD szimuláció pillanatfelvétele, forrás: [45]

elektromos állandójú közeg formájában modellezzük (implicit oldószer modell). Ezekben az esetekben általában a pórust is csak valamilyen merev falú alagúttal vesszük figyelembe, a műanyag, illetve a membránt alkotó anyag szerkezetét nem részletezzük. Ha az oldószert is atomi szinten modellezzük, akkor az explicit oldószeres modelltől beszélünk. Az ilyen modelleket molekuláris dinamikai (MD) szimulációkkal szokás tanulmányozni. Ilyen szimuláció még viszonylag kevés van az irodalomban [44–46]. Ezeknek az a hátránya, hogy nagyon lassúak és csak korlátozott mintavételt tesznek lehetővé. Egy ilyen MD szimuláció egy pillanatfelvétele a 1.2b ábrán látható (egy elektronmikroszkópos felvételt mutat a 1.2a ábra).

Az itt használt NP+LEMC módszer tehát a két véglet között helyezkedik el: gyorsan lehet vele számolni az MD-hez képest, viszont a statisztikus mechanikai rész (LEMC) pontosabban írja le az elektrolit szerkezetét a pórusban, mint a PNP módszerben használt PB elmélet. Hátránya részben az implicit vízmodellben nevezhető meg (a pórusnak a kettősréteg vastagságához képest mért viszonylag nagy mérete miatt ez általában nem probléma), részben az NP transzportegyenlet használatában (a transzportot nem közvetlenül szimuláljuk, mint az MD esetében). Ez utóbbi problémára jó alternatív megoldást jelent a Brown-dinamikai szimulációs módszer [47].

Ebben a dolgozatban a nanopórusoknak azt az osztályát tanulmányozom, ahol a pórus falán lévő töltéeloszlást változtatjuk. Habár a pórus a legtöbb esetben kónikus (a savas



1.3. ábra. Bipoláris nanopórus egyenirányításának feltételezett mechanizmusa. Forrás: [18]

maratás ezt a geometriát produkálja), mi itt henger alakú pórusal dolgozunk, mert csak a töltéseloszlás hatására vagyunk kíváncsiak. Ebből a szempontból a pórus alapvetően kétféle lehet. Ha a falon csak egyféle töltés helyezkedik el, akkor a pórus általában szelektív az ellenionra és a rektifikálást egyedül a pórus geometriai aszimmetriája produkálja. Mivel a mi pórusunk geometriai szempontból szimmetrikus, ebben az esetben a pórus nem egyenirányít.

A másik véglet, amikor a pórus egyik felében negatív, a másikban pozitív töltés van a falon. Ezt az irodalomban bipoláris nanopórusnak nevezik [18, 19, 26, 30, 35, 48–51] és a félvezető diódák (NP átmenetek) inspirálták. A félvezető diódák esetében az N és P tartományokat azok szennyezésével hozzák létre, miáltal az N tartományban az elektronok, míg a P tartományban a lyukak lesznek a töltéshordozók. A félvezető diódák esetében az egyenirányítást az a mechanizmus hozza létre, melynek során az N és P tartományok közötti PN átmeneti zóna az egyik feszültségnél kiüresedik (OFF állás), míg a másiknál megtelik lyukakkal és elektronokkal (ON állás). Feltételezik, hogy a bipoláris nanopórusra a mechanizmus ugyanaz, ahogy az a 1.3. ábrán látható.

A bipoláris nanopórusos dióda esetében a „szennyezést” a pórus falán lévő töltés reprezentálja. Az ellenionok jelentik az elektronokat és a lyukakat. Van azonban egy alapvető különbség a félvezető diódák és az ionos diódák között: a kationok és az anionok nem rekombinálódnak. Az N tartományban kationok is vannak, míg a P tartományban anionok is vannak. Ha nem így lenne, a pórus nem vezetne.

Az egyenirányítási mechanizmus tehát némileg más, mint a félvezető diódák esetében, amire a dolgozatban rá is mutatunk. Általában az is nagy különbség a két eset között, hogy az elektrolitok esetében az ionok rendezetlen hőmozgást végeznek, ezért a falon lévő töltés rendező hatása ellen dolgozva ún. diffúz réteget alakítanak ki. Az elektromos ket-

tősrétegnek ezt a részét pl. azokban az elméletekben, ahol csak a Stern réteggel dolgoznak, figyelembe se veszik. A diffúzréteg szerkezete viszont nagyon fontos. He és munkatársai [9] pl. rámutattak, hogy ha trivalens kationokat használunk monovalens helyett, a negatívan töltött falú pórus kationszelektívről anionszelektívvé változik a töltésinverzió jelenségének köszönhetően. Ezt a jelenséget a PB elmélet nem tudja reprodukálni, ez is indokolja a szimuláció használatát.

A bipoláris és a csak negatívan (illetve pozitívan) töltött falú pórus között viszont van egy folytonos átmenet, amikor az N és P tartományok szélességét változtatjuk. A dolgozatban ezt az átmenetet vizsgálom, ami során a nanopórus egyenirányítóból fokozatosan szelektívvé változik.

2. fejezet

Modell

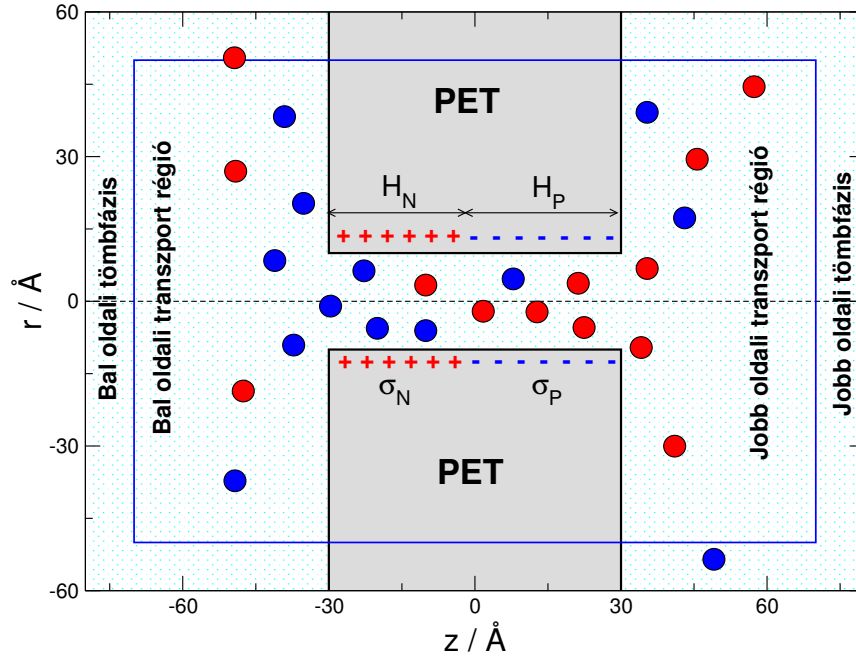
Itt jellemzem az általam használt modell paramétereit. A modell vázlatos rajza a 2.1. ábrán látható. Az ábra arányosan ábrázolja az általam használt szimulációs cella dimenzióit. A cella henger alakú, sugara 60 \AA , hossza pedig 160 \AA .

A modell egy membránba ágyazott nanopórusból és az ezt körülvevő tömbfázisokból áll. A membrán PET fóliából álló merev, inert anyag, 60 \AA vastagságú. Maga a nanopórus egy hengerszimmetrikus, a membránt átfúró lyuk. Ez található a forgásszimmetrikus rendszer forgástengelyén, a cella közepén, átmérője 20 \AA . Az ábrát a z tengely körül elforgatva készül a 3D modell, amivel dolgoztam.

A pórus belső falára ponttöltések kerültek H_N és H_P hosszúságú tartományban σ_N és σ_P töltéssűrűséggel úgy, hogy az adott töltésű tartományok között nincs átfedés. A töltések rögzítettek, elmozdulni nem képesek. A bal oldali N tartományban $\sigma_N > 0$, ez a tartomány tehát az anionokat preferálja, innen az N elnevezés (a félvezetőknél alkalmazott elnevezéshez hasonlóan). A P tartományban $\sigma_P < 0$, ez tehát a kationokat favorizálja. A töltéssűrűség nagysága $|\sigma_N| = |\sigma_P| = 0,01e/\text{\AA}^2$. Ez a PET nanopórusoknál tipikus érték.

A membrán két oldalán található a két tömbfázis, mindegyikben $0,1 \text{ mol/dm}^3$ a koncentráció. Az ionokat töltött merev gömböknek tekintjük a közepükben ponttöltéssel, tehát sem egymással, sem a membrán falával átlapolódni nem képesek. Az őket körülvevő oldószer (víz) pedig egy $\epsilon = 78,5$ dielektromos állandójú folytonos közegként van figyelembe véve. A kölcsönhatást a töltött merevgömb potenciállal írjuk le:

$$u(r^{\alpha\beta}) = \begin{cases} \infty & \text{ha } r^{\alpha\beta} < R^\alpha + R^\beta \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q^\alpha q^\beta}{r^{\alpha\beta}} & \text{ha } r^{\alpha\beta} \geq R^\alpha + R^\beta \end{cases}, \quad (2.1)$$



2.1. ábra. A számításokban használt rendszer vázlatos rajza. Az ábra méretarányosan ábrázolja a szimulációban használt cellát (a teljes cella), az NP egyenlet megoldásában használt tartományt (kék vonalon belüli rész), illetve a nanopórust. A nanopórus falán pozitív illetve negatív töltéseket helyezünk el H_N illetve H_P széles tartományokban. A többi részletért lásd a főszöveget.

ahol R^α és R^β az ionsugarak, ϵ_0 a vákuum permittivitása, $r^{\alpha\beta}$ az ionok tömegközéppontjai közötti távolság, q^α és q^β az ionok töltése. Ebben a munkában $|q^+| = |q^-| = 1e$, ahol e az elemi töltés. Az ionok sugara $R^+ = R^- = 1 \text{ \AA}$. A rendszer $T = 298,15 \text{ K}$ hőmérsékletű.

A póruson kívüli térrész két tartományra osztható. A transzport régiókban a kémiai potenciál nem állandó, ez tehát nem egyensúlyi tartomány. Ez a NP-egyenlet megoldási tartománya (lásd módszertan). A külső tömbfázisban ellenben állandó a kémiai potenciál, itt tehát egyensúly van. A kettőt elválasztó határfelület (vastag kék vonal az ábrán) a megoldási tartományunkat határolja, ezen a felületen írjuk elő a peremfeltételeket az elektromos potenciálra és a koncentrációkra.

Az elektródokat úgy modellezzük, hogy a megoldási tartomány határán elektrosztatikai (Dirichlet) peremfeltételeket írunk elő. A membrán két oldala közötti potenciálkülönbséget pedig úgy biztosítjuk, hogy a bal oldali fél hengeren más potenciált állítunk be, mint a jobb oldali fél hengeren.

3. fejezet

Az NP+LEMC módszer

Anyagáramsűrűségnek nevezzük az egységnyi idő alatt az egységnyi felületen átáramlott anyagmennyiséget. Tegyük fel, hogy a transzport diffúzióval játszódik le. Ekkor felírható a tapasztalati NP egyenlet:

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

ahol $\mu^\alpha(\mathbf{r})$ az α -adik ionra vonatkozó elektrokémiai potenciál, $\mathbf{j}^\alpha(\mathbf{r})$ az áramsűrűség, $c^\alpha(\mathbf{r})$ a koncentráció, k a Boltzmann-állandó (1.38×10^{-23} J/K), $\nabla\mu^\alpha(\mathbf{r})$ pedig az elektrokémiai potenciál gradiense, azaz a diffúzió termodinamikai hajtóereje. Az elektrokémiai potenciált a következő egyenlet definiálja:

$$\mu^\alpha(\mathbf{r}) = \mu_c^\alpha(\mathbf{r}) + q^\alpha\Phi(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

ahol $\mu_c^\alpha(\mathbf{r})$ a kémiai potenciál, $\Phi(\mathbf{r})$ pedig az átlagos elektromos potenciál. A 3.2 egyenlet tehát azt írja le, hogy az elektrokémiai potenciál a kémiai és az elektromos munka összege, amely ahhoz szükséges, hogy egy iont vákuumból az adott \mathbf{r} pontba vigyünk. Kísérleti úton ezek a tagok nem választhatók szét. A $\Phi(\mathbf{r})$ függvény azonban számolható a szimuláció során tesztöltések alkalmazásával, a $\mu_c^\alpha(\mathbf{r})$ függvény tehát számolható a 3.2 egyenletből, mivel a $\mu^\alpha(\mathbf{r})$ profilt ismerjük.

Az $A(z)$ keresztmetszeten át haladó teljes fluxust integrálással kapjuk:

$$J^\alpha = \int_{A(z)} \mathbf{j}^\alpha \cdot \mathbf{n}_z dA = \int_{A(z)} (j^\alpha)_z dA, \quad (3.3)$$

ahol \mathbf{n}_z az áramlás irányára merőleges normálvektor, $(j^\alpha)_z$ a \mathbf{j}^α vektor z -komponense. A

póruson át folyó teljes elektromos áram nagysága

$$I = - \sum_{\alpha} q^{\alpha} J^{\alpha}, \quad (3.4)$$

ahol a negatív előjel azért kell, hogy az anionok árama folyjon pozitív irányba a fémbe folyó elektronáramhoz hasonlóan (ekkor lesz az $U(I)$ függvény pozitív meredekségű, ahol $U = \Phi^R - \Phi^L$ a feszültség $-\Phi^L$ és Φ^R a bal és jobb oldalon alkalmazott potenciálok). Ez az áram határozható meg a 1.1b ábrán látható kísérleti elrendezéssel, míg az egyes ionok által hordozott $I^{\alpha} = -q^{\alpha} J^{\alpha}$ áramokat a számolásaink során lehet szétválasztani.

A MC eljárás sztochasztikus, amiben egy statisztikai eljárást alkalmazunk a konfigurációs tér mintavételezésére [52, 53]. Ezeket a mintákat úgy válogatjuk be hogy a nagyobb valószínűségű állapotot nagyobb valószínűséggel válogatjuk be a mintába. Ez az úgynevezett fontosság szerinti mintavételezés. A Metropolis-mintavételezés [54] során véletlenszerűen kiválasztunk egy részecskét majd ezt egy véletlenszerű pozícióba áthelyezzük, ennek számoljuk az energia szükségletét (ΔU), ezt utána egy kritérium szerint osztályozzuk elfogadott vagy elutasított osztályba. Abban az esetben ha a mozgás során belsőenergia csökkenés történik, a lépés elfogadott, ellenkező esetben a művelet elfogadási valószínűsége $p = \exp(-\Delta U/kT)$. Ezt a lépést alkalmazzuk kanonikus sokaságú (állandó NVT) szimulációk esetén.

Nagykanonikus sokaságon a komponensek kémiai potenciálja (μ^{α}) rögzített a teljes rendszerre nézve. Ekkor nagykanonikus sokaságú MC módszerről beszélünk (Grand Canonical Monte Carlo, GCMC). Ekkor a részecskék száma nem állandó, hanem fluktuál. Emiatt indokolt további MC lépések kivitelezése a részecske mozgásokon felül. Mivelhogy a részecskék száma ingadozik, szükségeszerű a részecskék számát a teljes szimuláció során véletlenszerűen változtatni. Definiálni kell tehát olyan MC lépéseket, amik során egy random helyre beteszünk egy részecskét, illetve elveszünk egy véletlenszerűen kiválasztott részecskét. Ezeket a lépéseket jól meghatározott valószínűségekkel fogadjuk el, ami az energiaváltozástól és a kémiai potenciáltól függ.

A NP egyenlet megoldásához összefüggést kell találnunk a koncentrácioprofil, $c^{\alpha}(\mathbf{r})$, és az elektrokémiai potenciálprofil, $\mu^{\alpha}(\mathbf{r})$, között. Ezért van szükség az LEMC módszer alkalmazására. Kis elemi cellákra tagoljuk fel a rendszert, ezeket pedig külön-külön nyitott, nagykanonikus sokaságú rendszereknek vesszük. Minden cellának más az elektrokémiai potenciálja, ezért amikor a GCMC szimulációt végezzük, mindig az adott cellában érvényes elektrokémiai potenciált használjuk. A bemenet az elektrokémiai potenciál, míg a kimenet

a koncentráció.

Az LEMC módszer esetén nincs egyensúlyban a rendszer, így az elektrokémiai potenciál nem állandó. Habár globális egyensúly nincs, feltehetjük, hogy a rendszer lokálisan, egy-egy kis elemi cellában (\mathcal{D}_i) egyensúlyban van. Egy elemi cella térfogata V_i , benne az elektrokémiai potenciál μ_i^α . Egy ion eltávolításának, valamint hozzáadásának valószínűsége $\min(1; p_{i,\chi}^\alpha(\mathbf{r}))$, ahol

$$p_{i,\chi}^\alpha(\mathbf{r}) = \frac{N_i^\alpha! V_i^\chi}{(N_i^\alpha + \chi)!} \exp\left(-\frac{\Delta U(\mathbf{r}) - \chi \mu_i^\alpha}{kT}\right). \quad (3.5)$$

Itt N_i^α az α típusú ionok száma az i elemi cellában a hozzáadás/eltávolítás előtt, $\Delta U(\mathbf{r})$ a rendszer belső energiájának megváltozása, miközben a részecskét az \mathbf{r} pozícióba tettük és $\chi = 1$ ionbehelyezésre illetve $\chi = -1$ eltávolításra.

ΔU nemcsak az ionok közti kölcsönhatásokat, hanem a külső elektromos térrel való kölcsönhatást is tartalmazza ($q^\alpha \Phi^{\text{EXT}}(\mathbf{r})$). A külső (alkalmazott) potenciál a $\nabla^2 \Phi^{\text{EXT}}(\mathbf{r}) = 0$ Laplace-egyenlet megoldása, amit a rendszerre előírt elektrosztatikus peremfeltétel mellett oldunk meg úgy, hogy a megoldási tartomány felszínén (Dirichlet-peremfeltétel) az egyik tömbfázisban Φ^L , a másikban Φ^R potenciált írunk elő. Így biztosíthatjuk a rendszerre kapcsolt feszültséget. Vizsgálatainkban az iontranszport számára ez a hajtóerő (koncentrációkülönbség nincs). A Laplace-egyenlet megoldásához ki kell számolni a rendszert határoló felületen az indukált töltéseket úgy, hogy kivesszük a cellából az összes töltést (ionokat és a henger falán lévő töltéseket). Ezek hozzák létre a $\Phi^{\text{EXT}}(\mathbf{r})$ potenciált a felületen belül. Ezek az indukált töltések tulajdonképpen elektródtöltésnek tekinthetők, amiket az *Induced Charge Computation* [55, 56] módszerrel számítunk ki.

A megoldási tartomány és a tömbfázis határfelületén (félhengerek) írjuk elő a peremfeltételeket. A két oldalon az elektromos potenciált, Φ^L , Φ^R , és a koncentrációt, $c^{\alpha,L}$, $c^{\alpha,R}$, írjuk elő peremfeltételként. A $\mu^{\alpha,L}$ és $\mu^{\alpha,R}$ számolásához meghatározzuk a $\mu_c^{\alpha,L}$ és $\mu_c^{\alpha,R}$ kémiai potenciálokat, majd ezekhez hozzáadjuk a külső térrel való kölcsönhatásokat:

$$\mu^{\alpha,L} = \mu_c^{\alpha,L} + q^\alpha \Phi^L \quad (3.6)$$

$$\mu^{\alpha,R} = \mu_c^{\alpha,R} + q^\alpha \Phi^R. \quad (3.7)$$

A $\mu_c^{\alpha,L}$ és $\mu_c^{\alpha,R}$ kémiai potenciálokat a Malasics és *mtsai*. [57] által kifejlesztett Adaptív GCMC módszerrel határozzuk meg.

Az LEMC szimulációból a diszkretizált μ_i^α elektrokémiai potenciál értékekhez kapjuk a

diszkrétizált c_i^α koncentrációértékeket. Ezeket az NP egyenletbe visszahelyettesítve számítjuk az áramsűrűséget, ami ki kell, hogy elégítse a kontinuitási egyenletet (anyagmegmaradás törvénye):

$$\nabla \cdot \mathbf{j}^\alpha(\mathbf{r}) = 0. \quad (3.8)$$

A kezdetben kiválasztott $\mu^\alpha(\mathbf{r})$ profil, az ebből szimulált $c^\alpha(\mathbf{r})$ profil, majd az ezekből számolt áramsűrűség azonban nem feltétlenül teljesíti a kontinuitási egyenletet. Egy iterációs módszer alkalmazása szükséges, aminek segítségével az elektrokémiai potenciált addig változtatjuk (ezáltal a koncentrációt és a fluxust), ameddig az nem teljesíti a kontinuitási egyenletet. Ezzel az iterációs eljárással csatoljuk az LEMC szimulációt az NP transzportegyenlethez (NP+LEMC módszer). Az így előálló eljárás önkonzisztens megoldást ad a problémára.

Az iterációs eljárás a kontinuitási egyenlet integrális alakján alapul, melynek során a Gauss-Osztrogradszkij tételt felhasználva a mérlegegyenletet az i -edik térfogatelemre írjuk fel:

$$0 = \int_{\mathcal{D}_i} \nabla \cdot \mathbf{j}^\alpha(\mathbf{r}) dV = \oint_{\mathcal{S}_i} \mathbf{j}^\alpha(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) dA, \quad (3.9)$$

ahol a \mathcal{D}_i térfogatot az \mathcal{S}_i felület veszi körbe, $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ a kifelé mutató normálvektor a felület \mathbf{r} pontjában. Az \mathcal{S}_i felületet felosztjuk olyan \mathcal{S}_{ij} felületelemekre, amelyek mentén a \mathcal{D}_i és a \mathcal{D}_j elemi cellák határosak. Feltételezzük továbbá, hogy az \mathcal{S}_{ij} felületelemeken a koncentráció, az elektrokémiai potenciál gradiense, a diffúziós együttható és az áramsűrűség konstans. Ezek jelölésére a $\hat{\cdot}$ szimbólumot használjuk az adott mennyiség felett: \hat{c}_{ij}^α , $\nabla \hat{\mu}_{ij}^\alpha$, \hat{D}_{ij}^α és $\hat{\mathbf{j}}_{ij}^\alpha$. Az integrált ekkor felületelemenkénti összegzéssel helyettesíthetjük:

$$0 = \sum_{j, \mathcal{S}_{ij} \in \mathcal{S}_i} \hat{\mathbf{j}}_{ij}^\alpha \cdot \mathbf{n}_{ij} A_{ij}, \quad (3.10)$$

ahol A_{ij} az \mathcal{S}_{ij} felülete. Az algoritmus magja a

$$0 = \sum_{j, \mathcal{S}_{ij} \in \mathcal{S}_i} \hat{D}_{ij}^\alpha \hat{c}_{ij}^\alpha[n] \nabla \hat{\mu}_{ij}^\alpha[n+1] \cdot \mathbf{n}_{ij} A_{ij} \quad (3.11)$$

egyenlet, amit úgy kaptunk, hogy a $\hat{\mathbf{j}}_{ij}^\alpha$ áramsűrűség helyére az NP egyenletet írtuk. Az elektrokémiai potenciált a következő iterációra, $\hat{\mu}_{ij}^\alpha[n+1]$, úgy kapjuk, hogy feltesszük, hogy ezt használva az adott iterációban LEMC szimulációval kapott koncentrációértékekkel, $\hat{c}_{ij}^\alpha[n]$, teljesül az anyagmegmaradás törvénye. Ezt az iterációs mechanizmust addig folytatjuk, ameddig az eredmény egy adott érték körül fluktuál. A végső, konvergált ered-

ményt átlagolással (futóátlag) kapjuk. Munkám során a futóátlagot úgy számoltam, hogy az addig lefutott iterációk első húsz százalékát eldobtam, az utolsó nyolcvan százalékra pedig átlagoltam.

A számítások során egy iterációban 8×10^6 MC lépést alkalmaztam; ezek többsége nagykanonikus részecskebehelyezés illetve kivétel volt 50/50 % arányban. Az iterációk száma 10 volt. Az ionok száma a cella mérete és az adott koncentráció mellett 2×150 körül volt a szimulációs cellában (ekörül fluktuált).

4. fejezet

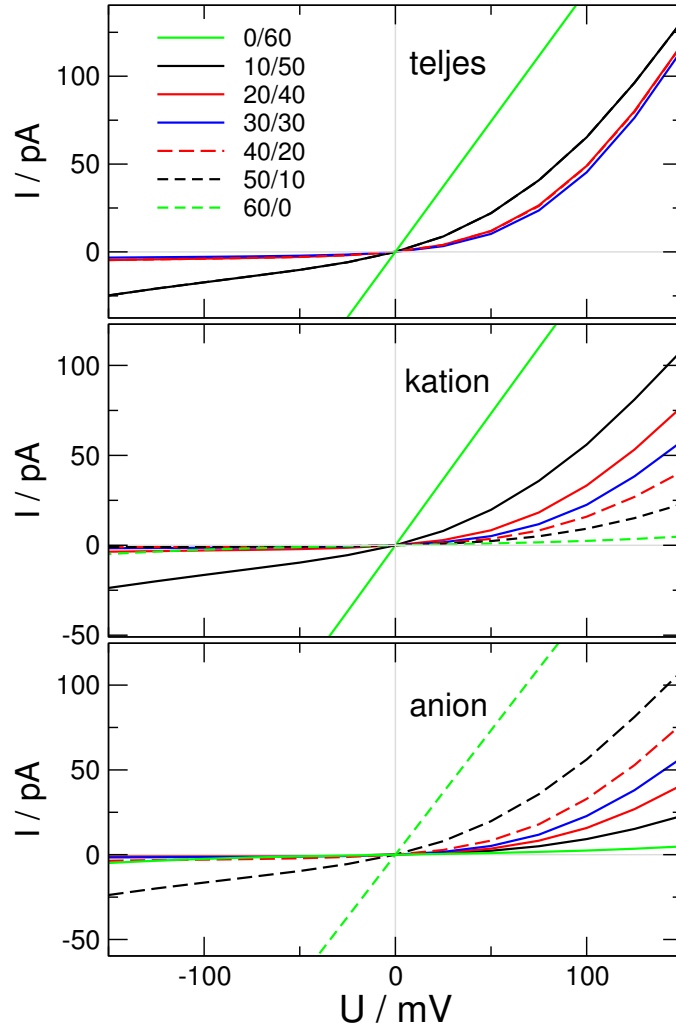
Eredmények

A 2. részben vázolt modell esetében arra voltam kíváncsi, hogy hogyan változnak a nanopórus tulajdonságai, ha a H_N paraméter értékét változtatom. Ha pl. $H_N = 60 \text{ \AA}$, akkor a pórus falán csak pozitív töltések vannak, a pórus az anionokra szelektív ($H_N = 0$ esetében nyilván fordított a helyzet), és egyáltalán nem egyenirányít (mivelhogy szimmetrikus). A H_N paraméter növelésével a pórus egyre asszimmetrikusabbá válik, egyre kevésbé lesz szelektív, majd megjelenik az egyenirányítás és növekvő mértéket mutat. A $H_N = 30 \text{ \AA}$ esetben az egyenirányítás maximális, viszont egyáltalán nincs szelektivitás, mivel a pórus egyformán vonzza a kationokat és az anionokat. A vizsgálat során ezért a H_N paramétert 0 és 60 \AA között változtattam 10 \AA lépésközzel. A megfelelő eseteket így jelöltem: 0/60, 10/50, 20/40, 30/30, 40/20, 50/10, és 60/0.

A számolások nyers kimeneti eredményei a áram-feszültség karakterisztikák ($I - U$ görbék). Ezek meghatározásához a feszültséget -150 és 150 mV között változtattam 25 mV lépésközzel. Az eredményeket a 4.1. ábra mutatja. A 0/60 esetben szimmetrikus az $I - U$ görbe (nincs egyenirányítás) és nagyobb a kation árama, mint az anioné. A 60/0 esetben fordított a helyzet. Az asszimmetrikus pórusok esetében egyenirányítást észlelünk, azaz pozitív feszültségek esetében nagyobb az áram (ON állás), mint a negatív feszültségek esetében (OFF állás).

A teljes áramnál az 50/10 és 10/50 görbék egymáson fekszenek és teljesen fedik egymást az ionok töltés szimmetriája miatt. Ugyanez igaz a 40/20 és 20/40 illetve a 60/0 és 0/60 görbékre. A kation és anion áramon az látható hogy az 50/10 esetben a kation árama ugyanannyi, mint az anion árama a 10/50 esetben. A kettő összege nyilván ugyanaz lesz a két esetben.

Ahhoz, hogy ezt a jelenséget számszerűsítsük, bevezetjük az egyenirányítást, amit az



4.1. ábra. $I-U$ görbék teljes áramra, kation és anion áramra a H_N paraméter különböző értékeire.

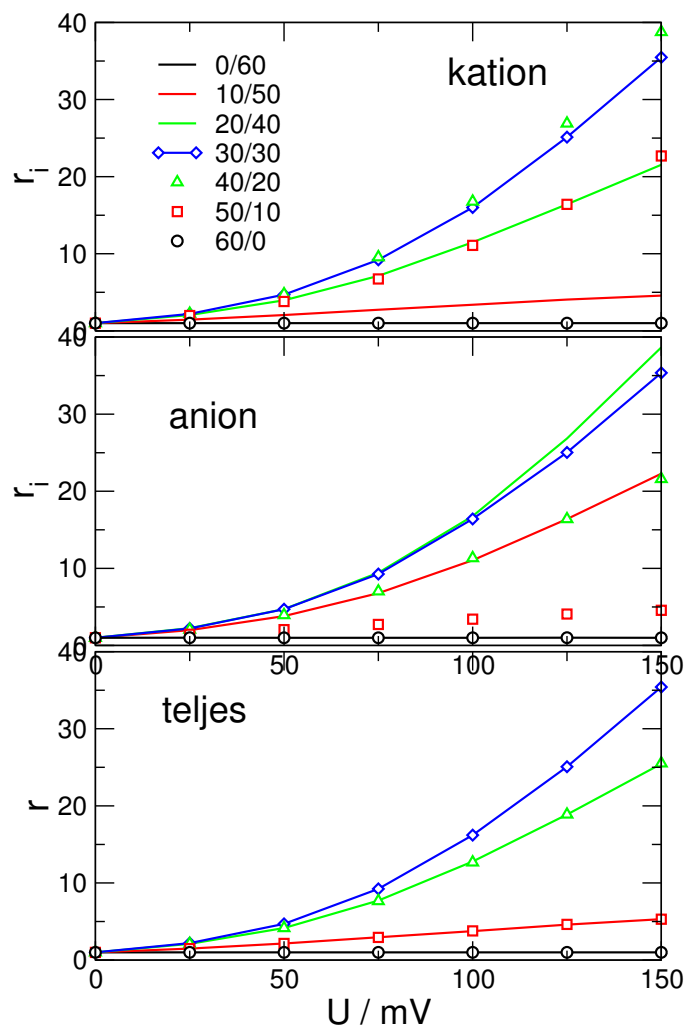
U és $-U$ feszültségeknél mért áramok arányának abszolút értékével definiálunk:

$$r(U) = \left| \frac{I(U)}{I(-U)} \right|. \quad (4.1)$$

Ezt a mennyiséget nem csak a teljes áramra, hanem a különböző ionok által hordozott áramokra is definiálhatjuk:

$$r^\alpha(U) = \left| \frac{I^\alpha(U)}{I^\alpha(-U)} \right|, \quad (4.2)$$

ahol az α felső index a kationt vagy az aniont jelöli és $I = I^+ + I^-$. Az egyenirányítás függ a feszültségtől. Ha nem írunk az argumentumba feszültséget, akkor a ± 100 mV-nál mért

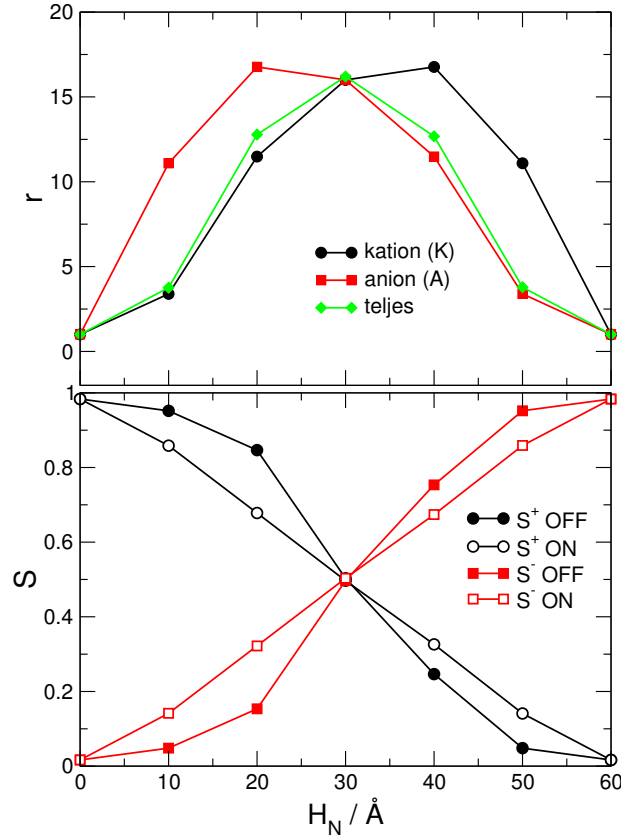


4.2. ábra. Egyenirányítás a feszültség függvényében teljes áramra, kation és anion áramra a H_N paraméter különböző értékeire.

egyenirányítással dolgozunk.

Ha ábrázoljuk az egyenirányítást a feszültség függvényében, a 4.2. ábrát kapjuk. Itt hasonló következtetéseket vonhatunk le, mint az $I - U$ görbék esetében. Látható továbbá, hogy az egyenirányítás nő a feszültséggel monoton módon. Ezért kiválaszthatunk egy adott feszültség értéket, aminél az egyenirányítást jellemezzük. Ahogy már írtam, erre a ± 100 mV értéket választottuk.

A teljes áram esetében a 30/30 esetben maximális az egyenirányítás, várakozásainkkal összhangban. Az ionok esetében ez azonban nem így van. A kationok esetében a 40/20, míg az anionoknál a 20/40 nanopórus kis mértékben jobban egyenirányít. Ennek a



4.3. ábra. Egyenirányítás (r , felső panel) és szelektivitás (S , alsó panel) a H_N függvényében. Az egyenirányítást ± 100 mV értéknél számoltuk, mind a teljes áramra, kationra, és anionra. A szelektivitást 100 és -100 mV-ra számoltuk, kationra és anionra.

magyarázatát akkor leljük meg, ha vizsgálódásainknál figyelembe vesszük a szelektivitást is.

A szelektivitást úgy definiáljuk, hogy egy adott ion által hordozott áram mennyiben részesedik a teljes áramból:

$$S^\alpha = \frac{I^\alpha}{I}. \quad (4.3)$$

Ez egy 0 és 1 közé eső szám. Ha közel van 1-hez, akkor a pórus az α ionra szelektív. Ha ez a szám 0,5, akkor a pórus egyáltalán nem szelektív. Az egyenirányítás és a szelektivitás a következő viszonyban van egymással:

$$r^\alpha(U) = \left| \frac{S^\alpha(U)I(U)}{S^\alpha(-U)I(-U)} \right| = \frac{S^\alpha(U)}{S^\alpha(-U)}r(U). \quad (4.4)$$

A 4.3. ábra mind az egyenirányítást (felső panel), mind a szelektivitást (alsó panel)

mutatja a H_N paraméter függvényében ± 100 mV esetében. A felső panel mutatja a fenn ismertetett jelenséget: az r függvénynek a 30/30 esetben van maximuma. A kationra vonatkozó $r^+(H_N)$ görbe (fekete vonal) kis H_N értékek esetén egyezik meg a teljes áramra vonatkozó görbével (zöld vonal). Ebben a tartományban a fekete $S(H_N)$ görbék nagyobbak 0,5-nél, azaz itt kationszelektív a pórus. Itt dominál a teljes áramban a kationáram, tehát itt egyezik meg a teljes egyenirányítás a kation egyenirányítással. Mindezek az anion esetében pont fordítva vannak.

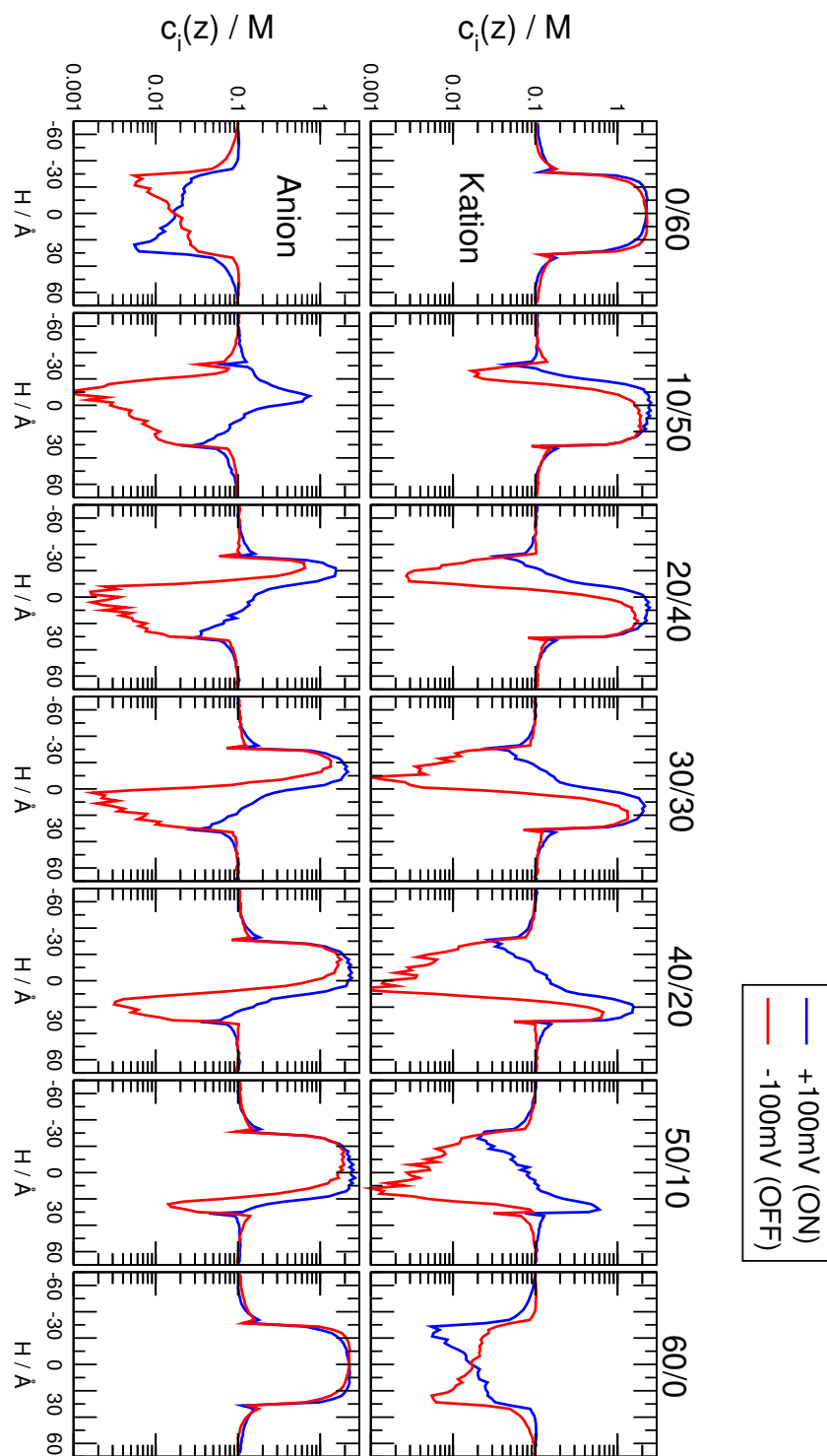
Az ábra a 4.4 egyenlettel együtt megmagyarázza azt is, hogy miért tolódik el a kation illetve az anion egyenirányítása a 30/30 maximumtól. Az egyenirányítás az ON állásban vett áram és az OFF állásban vett áram hányadosa. A 4.4 egyenlet mutatja, hogy a pórus jobban egyenirányít egy adott ionra, mint a teljes áramra ($r^\alpha > r$), ha az $S^\alpha(\text{ON})/S^\alpha(\text{OFF})$ hányados nagyobb 1-nél, azaz $S^\alpha(\text{ON}) > S^\alpha(\text{OFF})$. Ez azt jelenti, hogy a pórus szelektívabb az α ionra ON állásban, mint OFF állásban. Ez az anionra pl. akkor érvényes, amikor $H_N < 30$ Å. Tehát erre a tartományra csúszik át az anion-egyenirányítás maximuma.

Azt, hogy miért más a szelektivitás a pórus ON és OFF állása esetén, akkor érthetjük meg, ha megvizsgáljuk a koncentrációprofilokat. A 4.4. ábra 100 és -100 mV esetén (kék és piros görbék) mutatja a koncentrációprofilokat balról jobbra növekvő H_N értékekre. A felső sor a kationokra, míg az alsó az anionokra vonatkozik.

Először nézzük, hogy hogyan változik a trend balról jobbra. A 0/60 esetben a kationnak csúcsa van a pórusban, míg az anionnak kiüresedési zónái. A pórus ekkor tehát kationszelektív. Növelve H_N értékét a kationnak fokozatosan megjelenik a kiüresedési zónája a bal oldalon (ld. felső sor). Ez a kiüresedési zóna azonban erőteljesebb az OFF állásban.

Az anionok esetében az látszik, hogy ON állásban (kék) egyre több lesz belőlük a pórusban, ahogy H_N nő. Ez nyilvánvaló, hiszen nő az N tartomány. OFF állásban viszont az látszik, hogy kezdetben ezzel ellentétes folyamat indul meg, azaz pl. 10/50 esetben kevesebb anion van a pórusban, mint a 0/60 esetben. Ennek az a magyarázata, hogy az anionok nem választhatóak külön a kationoktól. A kationok mindig „behoznak” magukkal valamennyi aniont a pórusba, és viszont (vonzák egymást). A 10/50 esetben viszont lecsökken a kationok mennyisége, és emiatt az általuk „behozott” anionok mennyisége is. A felső sorban az ON és OFF görbék különbsége arányos az alsó sorbeli görbék különbségével. Ez a logaritmikus skála miatt ugyan nem nagyon látszik, de a kationok mennyiségének csökkenése jelentős hatással van az anionok mennyiségére, amit a pórus falán növekvő pozitív töltés eleinte nem tud ellensúlyozni.

Ez a magyarázata a fenn tárgyalt jelenségnek is, amikor is azt láttuk, hogy a 10/50



4.4. ábra. Koncentrációprofilok a különböző töltéseloszlású nanopórusokra ON (100 mV) és OFF (-100 mV) állásban (felső sor: kation, alsó sor: anion).

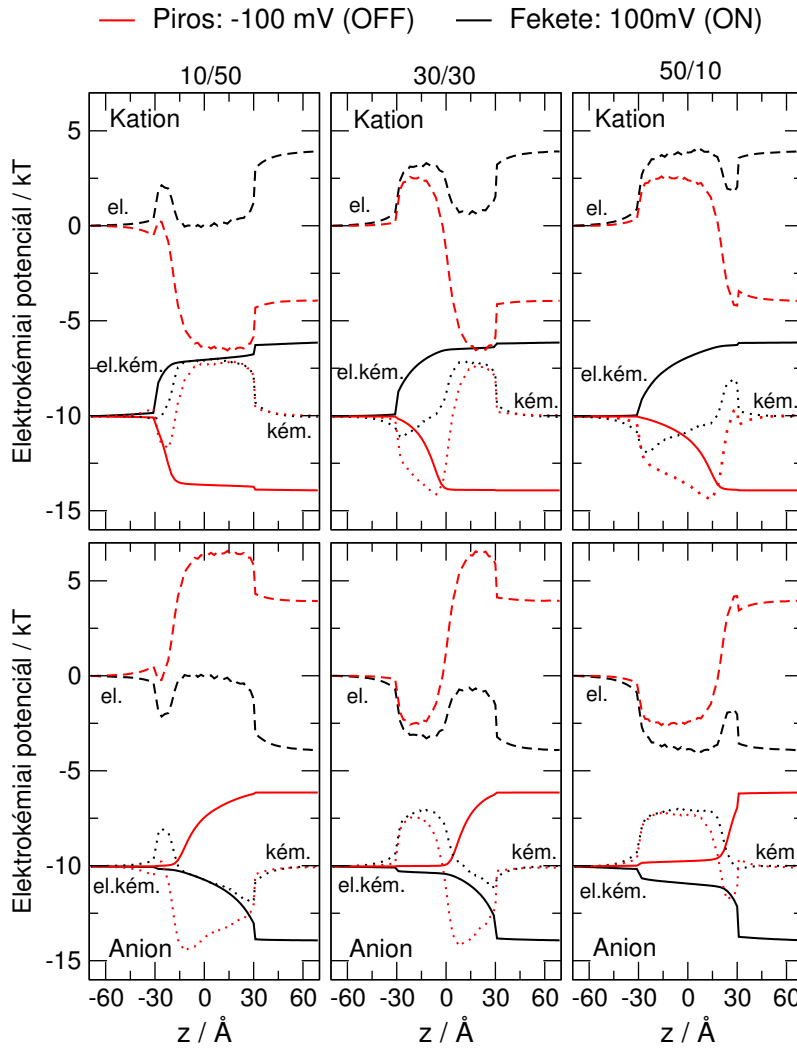
esetben $S^\alpha(\text{ON}) > S^\alpha(\text{OFF})$ anionra. Ez éppen az anion nagyon mély kiüresedési zónájával magyarázható az OFF esetben. Emiatt az anionhiány miatt a kation relatíve jobban vezet, mint ON állásban.

Ahogy a bevezetőben említettem, más az egyenirányítás mechanizmusa a nanopórus esetében, mint a félvezető NP átmenet esetében (1.3. ábra). A félvezetőknél van egy átmeneti tartomány, ami OFF állásban kiüresedik. A nanopórusoknál viszont azt látjuk (nézzük a 30/30 esetre vonatkozó középső paneleket), hogy pl. az N tartományban a kationoknak van kiüresedési tartománya, de az anionoknak feldúsulási tartománya van. Az egyenirányításnak az a mechanizmusa, hogy az OFF állásban az N tartomány még jobban kiüresedik a kationokra nézve. Ez pedig azért történik, mert az anionok mennyisége is erőteljesen csökken az OFF állásban. Ez pedig a membrán melletti kettősrétegek hatásával magyarázható. Az OFF állásban a membrán két oldalán ellenkező előjelű kettősréteg keletkezik, ami szükséges ahhoz, hogy a külső potenciállal szemben ellentéret hozzunk létre (lásd később). Ez a kettősréteg kivonja az anionokat az N tartományból, azok hiánya pedig az amúgy is hiányban lévő kationokat vonja ki. Az egyenirányítás tehát itt is a kiüresedési zónáktól függ, csak kissé máshogy, mint a félvezetőknél.

Az elektrokémiai potenciált mint ahogy a nevében is benne van, elektromos és kémiai komponensek alkotják (3.2. egyenlet). Ezeket kísérletileg nem lehet szétválasztani, mi a modellszámolásainkban azonban képesek vagyunk erre. Ezeket ábrázoltam egy grafikonon az anion és kationra külön-külön mérve (4.5. ábra). A folytonos vonal a teljes elektrokémiai potenciált ábrázolja. Ennek a meredeksége határozza meg a hajtóerőt, azaz befolyásolja adott ion áramát az adott esetben. Amerre a görbe lejt arra haladnak a kationok (ezek elektromos áramát egy $-q^\alpha$ -vel való szorzással kapjuk. Ez a görbe szigorúan monoton módon változik: az ionok nem haladnak „visszafele”.

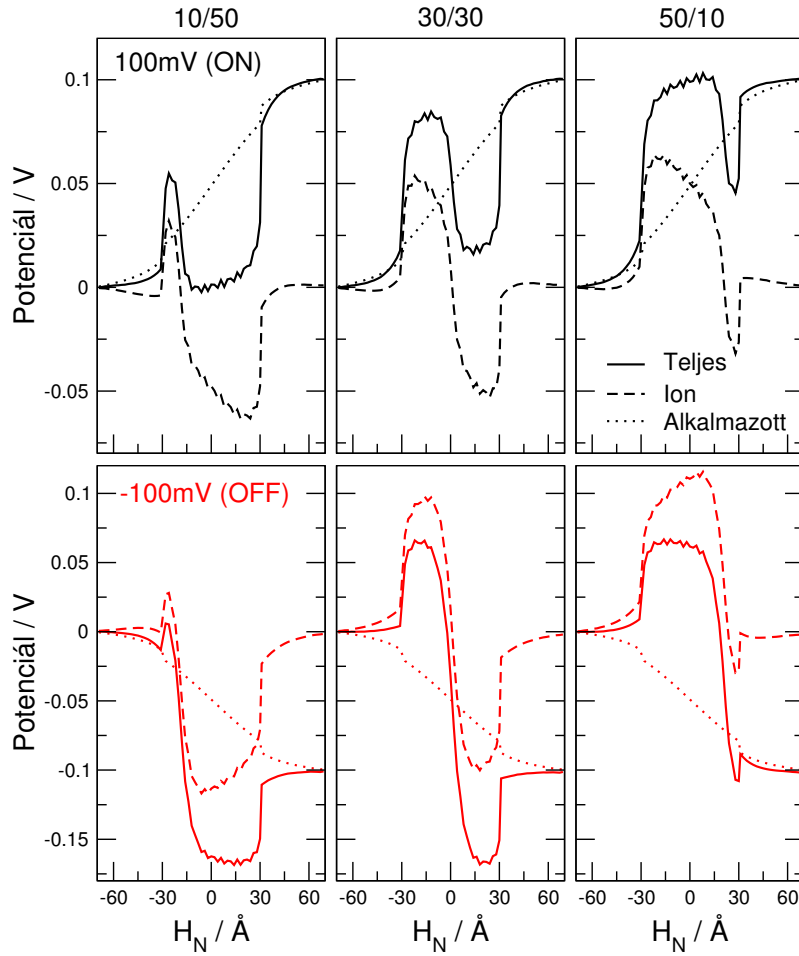
A két oldalt lévő tömbfázisok között koncentráció különbség nincs, ami látható abból, hogy mindkét oldalon ugyanott van a kémiai potenciál végpontja (pontozott vonalak). A póruson belül az látható, hogy a kémiai potenciál ott nagy, ahol az adott ion koncentrációja nagy (a kémiai potenciál első közelítésben $\ln(c^\alpha)$ -val arányos). Ezt a nanopórus falán lévő töltések okozzák. Mivel hogy a kémiai potenciálok a két tömbfázisban nem térnek el egymástól a megegyező koncentrációk miatt, ezért a teljes elektrokémiai potenciál különbséget az elektromos potenciálok (szaggatott vonal) különbsége szabja meg. Az elektromos potenciált a következő ábrán részletesen is felbontom és ábrázolom, így azt ott fogom részletesen vázolni.

Az elektromos potenciál is két részre bontható. A pórusban lévő töltések (ionok és



4.5. ábra. Elektrokémiai potenciál profilkok a különböző töltéseloszlású nanopórusokra ON (100 mV) és OFF (-100 mV) állásban (felső sor: kation, alsó sor: anion). Folytonos vonal: elektrokémiai potenciál, pontozott vonal: kémiai potenciál, szaggatott vonal: elektromos komponens (az átlagos elektromos térrel való kölcsönhatás).

felületi töltések) által generált potenciálra és az külső (alkalmazott) elektromos potenciálra (Φ^{EXT}), azaz az elektródtöltések által generált potenciálra. Ez utóbbit úgy kapjuk, hogy megoldjuk a Laplace egyenletet úgy, hogy kivesszük az összes töltést a rendszerből (a pórus falán lévő töltéseket is). A teljes és a külső potenciál végpontja az alkalmazott feszültségtől függ: a konvenciónknak megfelelően bal oldalon zérus, míg jobb oldalon az előírt feszültség. A pórus töltései és az ionok által keltett potenciál a két végpontban zérus, mivel a pórus és környezete töltésmentes, így a Gauss tétel következtében a pórustól távol zérus az



4.6. ábra. Az átlagos elektromos potenciál profilok a különböző töltéeloszlású nanopórusokra ON (100 mV, felső sor) és OFF (-100 mV, alsó sor) állásban. Folytonos vonal: a teljes elektromos potenciál, pontozott vonal: az elektródokon alkalmazott feszültségből eredő potenciál (a Laplace egyenlet megoldása), szaggatott vonal: az ionok és a pórus falán lévő töltések által keltett elektromos potenciál.

elektromos tér, azaz konstans a potenciál (ez zérusnak választható). Ez a potenciál ott negatív, ahol a negatív töltések dominálnak. Ez érdekes módon nem az N régió, hanem a P régió (a jobb oldal). Ez azért van, mert az ionok nem tudják teljes mértékben semlegesíteni a pórus falán lévő töltéseket, ezért a pórusban a fali töltések előjele dominál. A pórus fali töltéseit a membrán két oldalán kialakuló kettősrétegekben felgyűlt töltés semlegesíti.

Ezeknek a kettősrétegeknek különleges szerepük van, ahogy már említettem. Jól láthatók a 4.4. ábrán. Szerepük a pórus semlegesítése mellett az, hogy a külső potenciállal szemben egy ellentert keltsenek. A teljes potenciál meredeksége a tömbfázisban kicsi,

mert a tömbfázisnak kicsi az ellenállása. A cella bal oldali végpontjában jól látható, hogy az elektromos potenciál két komponensének nagy és különböző előjelű a meredeksége, míg az összegük közel vízszintes.

5. fejezet

Összefoglalás

Köszönetnyilvánítás

Munkám nem jöhetett volna létre témavezetőim, Dr. Boda Dezső és Dr. Valiskó Mónika segítségével nélkül.

Irodalomjegyzék

- [1] Z. Siwy and A. Fulinski. Fabrication of a synthetic nanopore ion pump. *Phys. Rev. Lett.*, 89(19):198103, 2002.
- [2] Z. Siwy, P. Apel, D. Baur, D. D. Dobrev, Y. E. Korchev, R. Neumann, R. Spohr, C. Trautmann, and K. O. Voss. Preparation of synthetic nanopores with transport properties analogous to biological channels. *Surf. Sci.*, 532:1061–1066, 2003.
- [3] Z. Siwy, P. Apel, D. Dobrev, R. Neumann, R. Spohr, C. Trautmann, and K. Voss. Ion transport through asymmetric nanopores prepared by ion track etching. *Nuclear Instruments & Methods In Phys. Research Section B-beam Interactions With Materials Atoms*, 208:143–148, 2003.
- [4] S. Howorka and Z. Siwy. Nanopores: Generation, engineering, and singly-molecule applications. In P. Hinterdorfer and A. van Oijen, editors, *Handbook of Single-Molecule Biophysics*, Advances in Chemical Physics, chapter Chapter 11, pages 293–339. Springer, 2009.
- [5] H. Zhang, Y. Tian, and L. Jiang. From symmetric to asymmetric design of bio-inspired smart single nanochannels. *Chem. Commun.*, 49:10048–10063, 2013.
- [6] J. Cervera, B. Schiedt, R. Neumann, S. Mafe, and P. Ramirez. Ionic conduction, rectification, and selectivity in single conical nanopores. *J. Chem. Phys.*, 124(10):104706, 2006.
- [7] D. Gillespie, D. Boda, Y. He, P. Apel, and Z.S. Siwy. Synthetic nanopores as a test case for ion channel theories: The anomalous mole fraction effect without single filing. *Biophys. J.*, 95(2):609–619, 2008.
- [8] I. Vlassioux, S. Smirnov, and Z. Siwy. Ionic selectivity of single nanochannels. *Nano Lett.*, 8(7):1978–1985, 2008.

- [9] Y. He, D. Gillespie, D. Boda, I. Vlassiouk, R. S. Eisenberg, and Z. S. Siwy. Tuning transport properties of nanofluidic devices with local charge inversion. *JACS*, 131(14):5194–5202, 2009.
- [10] Z. S. Siwy. Ion-current rectification in nanopores and nanotubes with broken symmetry. *Adv. Funct. Mater.*, 16(6):735–746, 2006.
- [11] Pavel Yu Apel, Irina V Blonskaya, Oleg L Orelovitch, Patricio Ramirez, and Bozena A Sartowska. Effect of nanopore geometry on ion current rectification. *Nanotechnology*, 22(17):175302, 2011.
- [12] C. Kubeil and A. Bund. The role of nanopore geometry for the rectification of ionic currents. *J. Phys. Chem. C*, 115(16):7866–7873, 2011.
- [13] D. Stein, M. Kruithof, and C. Dekker. Surface-charge-governed ion transport in nanofluidic channels. *Phys. Rev. Lett.*, 93:035901, Jul 2004.
- [14] L. Cao, W. Guo, Y. Wang, and L. Jiang. Concentration-gradient-dependent ion current rectification in charged conical nanopores. *Langmuir*, 28(4):2194–2199, 2012.
- [15] J. Cervera, P. Ramírez, S. Mafe, and P. Stroeve. Asymmetric nanopore rectification for ion pumping, electrical power generation, and information processing applications. *Electrochim. Acta*, 56(12):4504–4511, 2011.
- [16] K. Tybrandt, R. Forchheimer, and M. Berggren. Logic gates based on ion transistors. *Nature Comm.*, 3:871, 2012.
- [17] W. Guan, S. X. Li, and M. A. Reed. Voltage gated ion and molecule transport in engineered nanochannels: theory, fabrication and applications. *Nanotechnology*, 25(12):122001, 2014.
- [18] H. Daiguji, Y. Oka, , and K. Shirono. Nanofluidic diode and bipolar transistor. *Nano Letters*, 5(11):2274–2280, 2005.
- [19] E. B. Kalman, I. Vlassiouk, and Z. S. Siwy. Nanofluidic bipolar transistors. *Adv. Mater.*, 20(2):293–297, 2008.
- [20] Y. Ai, J. Liu, B. Zhang, and S. Qian. Ionic current rectification in a conical nanofluidic field effect transistor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 157(2):742–751, 2011.

- [21] Z. S. Siwy, M. R. Powell, A. Petrov, E. Kalman, C. Trautmann, and R. S. Eisenberg. Calcium-induced voltage gating in single conical nanopores. *Nano Lett.*, 6(8):1729–1734, 2006.
- [22] E. B. Kalman, O. Sudre, I. Vlassiuk, and Z. S. Siwy. Control of ionic transport through gated single conical nanopores. *Analytical Bioanalytical Chem.*, 394(2):413–419, 2009.
- [23] Z. S. Siwy and S. Howorka. Engineered voltage-responsive nanopores. *Chem. Soc. Rev.*, 39:1115–1132, 2010.
- [24] M. Tagliazucchi and I. Szleifer. Salt pumping by voltage-gated nanochannels. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(18):3534–3539, 2015.
- [25] L. T. Sexton, L. P. Horne, and C. R. Martin. Developing synthetic conical nanopores for biosensing applications. *Mol. Biosyst.*, 3:667–685, 2007.
- [26] I. Vlassiuk, S. Smirnov, and Z. Siwy. Nanofluidic ionic diodes. comparison of analytical and numerical solutions. *ACS Nano*, 2(8):1589–1602, 2008.
- [27] S. Howorka and Z. Siwy. Nanopore analytics: sensing of single molecules. *Chem. Soc. Rev.*, 38(8):2360–2384, 2009.
- [28] I. Vlassiuk, T. R. Kozel, and Z. S. Siwy. Biosensing with Nanofluidic diodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(23):8211–8220, 2009.
- [29] A. Piruska, M. Gong, and J. V. Sweedler. Nanofluidics in chemical analysis. *Chem. Soc. Rev.*, 39:1060–1072, 2010.
- [30] I. Vlassiuk and Z. S. Siwy. Nanofluidic diode. *Nano Lett.*, 7(3):552–556, 2007.
- [31] M. R. Powell, L. Cleary, M. Davenport and K. J. Shea, and Z. S. Siwy. Electric-field-induced wetting and dewetting in single hydrophobic nanopores. *Nature Nanotech.*, 6(12):798–802, 2011.
- [32] S. F. Buchsbaum, N. Mitchell, H. Martin, M. Wiggin, A. Marziali, P. V. Coveney, Z. Siwy, and S. Howorka. Disentangling steric and electrostatic factors in nanoscale transport through confined space. *Nano Lett.*, 13(8):3890–3896, 2013.

- [33] M. Aguilera-Arzo, V. M. Aguilera, and R. S. Eisenberg. Computing numerically the access resistance of a pore. *European Biophys. J. With Biophys. Lett.*, 34(4):314–322, 2005.
- [34] H. Daiguji, P. Yang, and A. Majumdar. Ion transport in nanofluidic channels. *Nano Lett.*, 4(1):137–142, 2004.
- [35] D. Constantin and Z. S. Siwy. Poisson-Nernst-Planck model of ion current rectification through a nanofluidic diode. *Phys. Rev. E*, 76(4):041202, 2007.
- [36] M.-T. Wolfram, M. Burger, and Z. S. Siwy. Mathematical modeling and simulation of nanopore blocking by precipitation. *J. Phys.-cond. Matt.*, 22(45):454101, 2010.
- [37] M.-T. Wolfram, J.-F. Pietschmann, M. Burger, C. Trautmann, Z. Siwy, V. Bayer, G. Nguyen, and M. Pevarnik. Modeling and simulation of synthetic nanopores using MsSimPore. *arXiv:1209.4164v1*, 2012.
- [38] J.-F. Pietschmann, M.-T. Wolfram, M. Burger, C. Trautmann, G. Nguyen, M. Pevarnik, V. Bayer, and Z. Siwy. Rectification properties of conically shaped nanopores: consequences of miniaturization. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:16917–16926, 2013.
- [39] L. van Oeffelen, W. Van Roy, H. Idrissi, D. Charlier, L. Lagae, and G. Borghs. Ion current rectification, limiting and overlimiting conductances in nanopores. *PLoS ONE*, 10(5):e0124171, 2015.
- [40] D. Boda and D. Gillespie. Steady state electrodiffusion from the Nernst-Planck equation coupled to Local Equilibrium Monte Carlo simulations. *J. Chem. Theor. Comput.*, 8(3):824–829, 2012.
- [41] Z. Ható, D. Boda, and T. Kristóf. Simulation of steady-state diffusion: Driving force ensured by Dual Control Volumes or Local Equilibrium Monte Carlo. *J. Chem. Phys.*, 137(5):054109, 2012.
- [42] D. Boda, R. Kovács, D. Gillespie, and 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.*, 189:100, 2014.
- [43] D. Boda. Monte carlo simulation of electrolyte solutions in biology: In and out of equilibrium. volume 10 of *Ann. Rep. Comp. Chem.*, chapter 5, pages 127–163. Elsevier, 2014.

- [44] E. R. Cruz-Chu, A. Aksimentiev, and K. Schulten. Ionic current rectification through silica nanopores. *J. Phys. Chem. C*, 113(5):1850–1862, 2009.
- [45] E. R. Cruz-Chu, T. Ritz, Z. S. Siwy, and K. Schulten. Molecular control of ionic conduction in polymer nanopores. *Faraday Discussions*, 143:47–62, 2009.
- [46] T. Gamble, K. Decker, T. S Plett, M. Pevarnik, J.-F. Pietschmann, I. V. Vlassiuk, A. Aksimentiev, and Z. S. Siwy. Rectification of ion current in nanopores depends on the type of monovalent cations – experiments and modeling. *J. Phys. Chem. C*, 118(18):9809–9819, 2014.
- [47] C. Berti, S. Furini, D. Gillespie, D. Boda, R. S. Eisenberg, E. Sangiorgi, and C. Fiegna. A 3-D Brownian Dynamics simulator for the study of ion permeation through membrane pores. *J. Chem. Theor. Comput.*, 10(8):2911–2926, 2014. IF: 5.215.
- [48] M. E. Gracheva, J. Vidal, and J.-P. Leburton. p-n semiconductor membrane for electrically tunable ion current rectification and filtering. *Nano Lett.*, 7(6):1717–1722, 2007.
- [49] R. Yan, W. Liang, R. Fan, and P. Yang. Nanofluidic diodes based on nanotube heterojunctions. *Nano Lett.*, 9(11):3820–3825, 2009.
- [50] L.-J. Cheng and L. J. Guo. Ionic current rectification, breakdown, and switching in heterogeneous oxide nanofluidic devices. *ACS Nano*, 3(3):575–584, 2009.
- [51] G. Nguyen, I. Vlassiuk, and Z. S Siwy. Comparison of bipolar and unipolar ionic diodes. *Nanotech.*, 21(26):265301, 2010.
- [52] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, New York, 1987.
- [53] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulations*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [54] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equations of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087–1092, 1953.

- [55] D. Boda, M. Valiskó, B. Eisenberg, W. Nonner, D. Henderson, and D. Gillespie. The effect of protein dielectric coefficient on the ionic selectivity of a calcium channel. *J. Chem. Phys.*, 125(3):034901, 2006.
- [56] D. Boda, D. Gillespie, W. Nonner, D. Henderson, and B. Eisenberg. Computing induced charges in inhomogeneous dielectric media: Application in a Monte Carlo simulation of complex ionic systems. *Phys. Rev. E*, 69(4):046702, 2004.
- [57] A. Malasics and D. Boda. An efficient iterative grand canonical monte carlo algorithm to determine individual ionic chemical potentials in electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 132(24):244103, 2010.