

kristof.tamas\_61\_23

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**Klasszikus molekuláris szimulációk:  
módszerfejlesztések és predikciók**

KRISTÓF TAMÁS



Pannon Egyetem  
Természettudományi Központ  
Veszprém  
2023

## 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. Az utóbbi évtizedekben kutatásaim jelentős részét a klasszikus molekuláris szimulációk területén folytattam, ahol az atomok a lehetséges legkisebb modellezett egységek. Klasszikus molekuláris szimulációk segítségével a vizsgált rendszert leíró atomi/molekuláris szintű információkból nyerhetünk makroszkopikus, illetve – nagyobb részletességgel – további mikroszkopikus szintű információkat a rendszerről.

Kutatásaimban tanulmányoztam fázisegyensúlyi jelenségeket, anyagmegkötődést vagy molekulák transzportját nanopórusokban, illetve ezeknek a nanopórusos rendszereknek a szerkezeti és egyéb jellemzőit. A jelenségek mikroszkopikus szintű értelmezése mellett nagy hangsúlyt helyeztem a predikciós jellegű szimulációkra, amelyek a vizsgált anyagi rendszerek kísérleti úton megismert tartományainak kiterjesztését célozták. Kutatásaim másik meghatározó területe a szimulációs módszerfejlesztés volt, amelyen belül figyelmem jórészt a fázisegyensúlyi és transzportszimulációs eljárások korlátainak mérséklésére irányult.

## 2. Irodalmi áttekintés

### *Fluidumok fázisegyensúlyai klasszikus molekuláris szimulációkkal és kapcsolódó módszertani fejlesztések*

Atomi/molekuláris fluidumok gőz-folyadék vagy folyadék-folyadék egyensúlyainak molekuláris szimuláción alapuló meghatározásában mára egyre inkább teret nyertek a kísérleti adatok kiegészítésére végzett szimulációk, és közben a korábban használt egyszerű kölcsönhatási modelleket felváltották az összetett, sokcentrumú modellek. A fázisegyensúlyok vizsgálatára az egyetlen szimulációs cellát használó direkt módszerrel [Lee1974, Alexandre1995] szemben a szimulációs rendszerméret komoly korlátokat támaszt. A feladatra ezért felhasználnak indirekt, egyszerű szimulációk sorozatára, továbbá nagyon komplex egycellás szimulációkra épülő eljárásokat (multikanonikus [Berg1992], illetve DoS („density-of-states”) módszerek [Wang2001, Shell2002] a szabadenergia-függvény illetve az állapotösszeg meghatározására). Az indirekt megoldások közé tartoznak a két vagy több, egymástól független szimulációs cellát alkalmazó módszerek is (pl.  $NpT$  + tesztrészecske-módszer [Möller1990], „Gibbs-Duhem-integrálás” [Kofke1993]). Az 1990-es évektől egyre népszerűbbé váltak a szintén két vagy több szimulációs cellával dolgozó, de csatolt szimulációs lépéseik miatt már újra a direkt módszerek közé sorolható Gibbs-sokaságú Monte Carlo szimulációk [Panagiotopoulos1987, Panagiotopoulos1988]. Ez a szimulációs eljárás csoport a határfelület jelenléte nélkül teszi lehetővé a közvetlen fázisegyensúlyi számításokat, és ennek az újszerű megközelítésnek komoly szerepe volt a molekuláris szimulációs technikák későbbi robbanásszerű fejlődésében. Az eljárás csoport egykomponensű és

többkomponensű rendszerekre kifejlesztett, többféle termodinamikai alapsokaságon nyugvó verzióinak [Kristóf1996], vagy az ezekhez kapcsolódó egyéb új módszereknek a kidolgozásában, illetve alkalmazási lehetőségeik (pl. elektrolitmodellek, polidiszperz rendszerek vagy nagynyomású többkomponensű kismolekulás fluidumok fázis-egyensúlyai) tesztelésében magunk is részt vettünk.

*Molekuláris szimulációk geometriai kényszerek mellett: adszorpció és stacionárius anyagtranszport tanulmányozása nanopórusos rendszerekben*

Molekulák pórusos anyagokban való megkötődésének atomi szintű szimulációs vizsgálata segít a természetes és mesterséges adszorbensek szelektív anyagmegkötése vagy a membránok transzportszelektivitása molekuláris okainak megértésében, és a számítások manapság már kísérleteket helyettesítő predikciókat is tudnak nyújtani az anyagmegkötés mértékére vagy a szelektivitásra vonatkozóan. Az adszorpció egyensúly egyfajta speciális fázisegyensúly, amelyben az adszorbens nem lépi át a fázishatárt. Adszorpció egyensúlyok számításakor így lehetőség nyílik az egyetlen szimulációs cellával működő nagykanonikus szimulációk alkalmazására [Puibasset2005], amelyekben a fluidumfázis tulajdonságai csak implicit módon, a fázis hőmérsékletének és az összetevő komponensek kémiai potenciáljainak értékein keresztül jelennek meg. E vizsgálataink fontos adszorbensei voltak az LTA típusú, alumíniumhelyettesítéses zeolitok, amelyek szerves oldatokból történő vízelvonásra jól használhatók, de adszorpció folyamataik felderítését az egyensúlyi elegyadszorpció adatok korlátozott elérhetősége nehezítette. Az NaA zeolitot szűk csatornái kismolekulás technológiai gázelegyek elválasztására is alkalmassá teszik (pl. apoláros gázok tömbfázisából a vízszennyezés [Aoki2000] vagy a kén-hidrogén-szennyezés [Cruz2005] kivonása). Apoláros gázok elegyeinek elválasztására fokozottabb mértékben használják a tisztán szilícium-dioxidos nanopórusos zeolitokat. Rácsaik kevésbé hidrofíil jellegűek, de sokszor stabilabbak, mint az alumíniumhelyettesítéses társaiké. A tisztán szilícium-dioxidos (pl. MFI, CHA, DDR, stb. típusú) zeolitok már részben használatban is vannak ipari gáztisztítási eljárásokban, és egyre komolyabban veszik alkalmazásukat poláros komponensek apoláros gázelegyekből való kinyerésében is [Caro2008].

Membrántranszport atomi szimulációja során a transzport irányában nem, vagy csak kompromisszumokkal lehet a felhasznált mikroszkopikus szimulációs cella és a modellezett makroszkopikus rendszer méretei közötti szakadékot áthidaló periodikus határfeltételt alkalmazni. Bár az irodalomban több szimulációs módszer is létezik a membrántranszport atomi szintű modellezésére (pl. külső erőter alkalmazása [Zhu2002, Frentrup2012], vagy a kettős kontrollcellás módszerek [Heffelfinger1994], ezen belül a transzportelmélettel kombinált kettős kontrollcellás módszer [Boda2012]), ezek mindegyikében található elméleti közelítést tartalmazó vagy gyakorlati megvalósítás szempontjából nagyon hátrányos elem. A korlátok elemzése mellett ezért folyamatosan dolgoznak ki új transzportszimulációs módszereket. A determinisztikus alapokra épülő eljárásokon túlmenően felmerült a megvalósításában egyszerűbb, Monte Carlo alapú dinamikai számításokra való alkalmazásának javaslata [Binder1986, Huitema1999] is,

feltételezve, hogy a Markov-láncszerűen, de megfelelő súlyozással generált állapotok a rendszer dinamikai fejlődését is nyomon követhetik. Ezt a tapasztalatok ergodikus rendszerekben alátámasztják, azzal a kitételrel, hogy a Monte Carlo lépések nem a molekuláris dinamikai lépések atomi felbontásában, hanem nagyobb léptékben, átlagosan reprodukálják a jellemző dinamikai tulajdonságokat. Dinamikus Monte Carlo eljárással így vizsgálhatjuk pl. az élő szervezetekben a sejtmembránon át anyagtranszportot megvalósító egyes ioncsatornáknak a viselkedését. Ezeknek a szelektivitás mellett fontos jellemzője lehet az egyenirányító-képesség is [Alberts2002].

#### *A kaolinit interkalációjának és exfoliációjának szimulációja*

A nanopórusos rendszerek közé sorolható a kismolekulák mérettartományába eső réspórusokkal rendelkező, a rétegszilikátok alosztályába tartozó agyagásvány, a kaolinit is. A kaolinit szemcséi egymáshoz hidrogénhid-kötésekkel szorosan kapcsolódó bázislapok könyvszerű csomagjaiból állnak, de a lapok közötti térbe néhány kisebb poláros molekula spontán módon be tud épülni (interkaláció). Ekkor általában 1 nm közelébe eső bázislaptávolsággal rendelkező stabil komplexek jönnek létre [Bergaya2013]. 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, és bekövetkezhet a kaolinit szemcséinek kisebb lapkötegekre vagy egyedi lapokra való szétesése is [Gardolinski2005, Kuroda2011]. A kaolinit-vendégmolekula rendszerek legfontosabb mérhető jellemzője a lapkötegekben levő bázislapok távolsága [Bergaya2013], amelyeket – megfelelő atomi kölcsönhatási modellek felhasználásával – molekuláris szimulációkkal is meg lehet határozni [Fang2005]. A kísérleti bázislaptávolságok szimulációs reprodukálása a szimulációk reális voltát támasztja alá, és ekkor jó esély van e rendszerek valódi szerkezetének szimulációs feltérképezésére. Lapleválás esetén az egyedi kaolinitlapok morfológiai változásának valóságú atomi felbontású szimulációja valós méretű lapok alkalmazásával hajtható végre, és ez nagyon komoly számítási kapacitásokat igényel.

### **3. Alkalmazott módszerek és eszközök**

A dolgozatban bemutatott vizsgálatokban sztochasztikus Monte Carlo (MC) és determinisztikus molekuláris dinamikai (MD) szimulációkat alkalmaztam egyensúlyi és nemegyensúlyi (stacionárius) rendszerekre. Ezekhez nagyrészt saját fejlesztésű szimulációs programokat használtam, kisebb részben szabad hozzáférésű programcsomagokat. A számításokat a kutatóhelyemen rendelkezésre álló, illetve egyéb hazai és külföldi számítógépes munkaállomásokon, a nagyobb számítási kapacitást igénylő szimulációkat külföldi szuperszámítógépen végeztem.

#### 4. Új tudományos eredmények

##### *Gibbs-sokaságon végzett szimulációk*

1. Felismertük a Gibbs-sokaságú Monte Carlo (GEMC) szimulációk általánosításának és tipizálásának lehetőségeit többkomponensű rendszerekre, illetve egyes változataikat kombináltuk extrapolációs módszerekkel.

1A. A meglevő izoterm verzión túllépve, adiabatikus termodinamikai alapsokaságok felhasználásával kidolgoztuk a GEMC szimulációk módszertani általánosítását többkomponensű fluidumok fázisegyensúlyainak meghatározására. Rendszerbe foglaltuk az e szimulációkban egymással termodinamikai kapcsolatban levő alrendszerek független és csatolt szimulációs lépéseinek végrehajtására vonatkozó kritériumokat. Targyaltuk az új GEMC szimulációs verziók lehetséges előnyeit [1].

1B. A GEMC eljárásokat Taylor-sorok alkalmazásával végzett extrapolációs módszerekkel kombináltuk. Ezzel fluidumok széles fázisegyensúlyi tartományait sikerült feltérképezni csupán néhány GEMC szimuláció végrehajtásával. Kidolgoztuk a Taylor-sorokkal történő extrapolációk formalizmusát NVT alapsokaságú GEMC eljárásra, és teszteltük hatékonyságukat egykomponensű fluidumok esetén. A Gibbs-Duhem-egyenlet különböző átalakításaival a Clapeyron-egyenlethez hasonló fázisegyensúlyi összefüggésekhez jutottunk, amelyekkel a Taylor-sorok első deriváltjai egyszerű szimulációs átlagokból számolhatók [2]. Szintén egykomponensű fluidumok esetében kidolgoztuk a Taylor-sorokkal történő extrapolációk formalizmusait a lehetséges adiabatikus alapsokaságú GEMC módszerekre is, és megmutattuk az új eljárások előnyeit (pl. a telítési görbe mentén vett hőkapacitás meghatározásában, illetve a nyomás és a kémiai potenciál lehetséges számítási nehézségeinek fellépésekor) [3]. Többkomponensű fluidumok esetében kidolgoztuk a Taylor-sorokkal történő extrapolációk formalizmusát NpT alapsokaságú GEMC eljárásra. Vegyes deriváltak alkalmazásával a Taylor-sorokat fel tudtuk használni a hőmérséklet- és nyomás-tartományban egyidejűleg végzett extrapolálásra is [4].

2. Nagy számításigényű, összetett GEMC szimulációkat alkalmaztunk töltött és töltetlen merev gömbökből álló modellrendszerek fázisegyensúlyainak feltérképezésére.

2A. Fluidum-fluidum fázisszeparációt (szételegyedést sóban dúsabb és sóban szegényebb oldatokra) vizsgáltunk elektrolitokra vonatkozó olyan merevgömbi modellrendszerben, ahol a részecskék egy része rendelkezik töltéssel (SPM rendszer). Megállapítottuk, hogy töltetlen merev gömbök adagolása töltött merev gömbökből álló rendszerhez (PM rendszer) a kritikus hőmérséklet növekedését és az instabil tartomány szélesedését okozza, továbbá a nyomás növelésével e rendszer fázisegyensúlyi átlagos összetétele tolódik a tiszta merevgömbi rendszer felé [5].

2B. Az elektrolitoknak a PM rendszeren túlmutató másik egyszerűsített modelljében a kiindulási SPM rendszer részecskéit diszperziós jellegű vonzó kölcsönhatással is felruházzák (Yukawa-potenciál, YM rendszer). Erre a rendszerre megállapítottuk, hogy ha minden részecskének töltése van, akkor az alkalmazott Coulomb- és Yukawa-

potenciál kölcsönhatási energiájának arányát definiáló csatolási tényező növelése a számított fáziszeperáció kritikus hőmérsékletének növekedésével jár [6]. Ha csak a részecskék egy részének van töltése, akkor kisebb hőmérsékleteken a teljes összetétel-tartományban megfigyelhető egy gőz-folyadék-jellegű fázisátváltás, míg a rendszer fázisegyensúlyi viselkedése nagyobb csatolási tényezőknél az SPM rendszeréhez közelít [7].

3. Realisztikus kölcsönhatási modellek alkalmazásával predikciókat végeztünk anyagtudományi vagy technológiai szempontból érdekes, illetve klasszikus molekuláris szimulációkkal kevésbé vizsgált anyagi rendszerekre.

3A. Ismert realisztikus kölcsönhatási modell alkalmazásával a különböző GEMC verziókat felhasználtuk a  $C_{60}$  fullerén gőz-folyadék egyensúlyának szimulációs becslésére. Az anyag kritikus hőmérsékletét az ismert hármasponti hőmérsékleténél jelentősen nagyobbak találtuk, és ez annak idején megerősítette az anyag stabil folyadékfázisának valószínű létezésére vonatkozó irodalmi feltételezést [8].

3B. GEMC szimulációk felhasználásával új effektív párpotenciált dolgoztunk ki az ammóniára. A potenciálparamétereket elsősorban kísérleti gőz-folyadék egyensúlyi adatok alapján illesztettük, és az új párpotenciál széles hőmérséklet- és nyomás-tartományban kiválóan reprodukálta az anyag gőz-folyadék egyensúlyát, de egyéb szerkezeti és termodinamikai adatait is [9].

3C. A GEMC szimulációkat szén-dioxid, metanol és víz alkotta rendszer nagynyomású gőz-folyadék, folyadék-folyadék és gőz-folyadék-folyadék egyensúlyi adatainak meghatározására alkalmaztuk. A rendelkezésre álló kevés kísérleti fázisegyensúlyi eredménnyel megfelelő egyezést kaptunk, és nagy mennyiségű fázisegyensúlyi adat predikciója mellett sikerült megerősíteni a háromfázisú egyensúlyok jelenlétét is a modellrendszerben [10].

3D. A kén-hidrogén kísérleti Joule-Thomson-féle inverziós pontjainak igen jó reprodukálásával sikerült kísérleteket helyettesítő szimulációs predikciót végeznünk az anyag inverziós görbéjének nem ismert nagyhőmérsékletű tartományára. A szimulációkra a szokásos  $NpT$  sokaság helyett  $NpH$  alapsokaságot alkalmazva, kidolgoztunk egy egyidejűleg több szomszédos makroállapotot mintavételező adaptív MC sémát [11].

4. A GEMC szimulációkat alkalmaztuk polidiszperz rendszerek fluidum-fluidum egyensúlyainak vizsgálatára.

4A. YM modellrendszerben kvázi-egykomponensű, ún. változó polidiszperzitású fluidumok gőz-folyadék jellegű egyensúlyait vizsgáltuk GEMC szimulációkkal. A kritikus pont szabatosabb meghatározását speciális, több állapotpont kombinálását lehetővé tevő szimulációs eljárásokkal tudtuk elérni. Megállapítottuk, hogy a polidiszperzitás mértékének növekedésével a kritikus hőmérséklet növekedése és a kritikus sűrűség csökkenése következik be [12].

4B. Tanulmányoztuk állandó polidiszperzitású mágneses folyadékok kétfázisú egyensúlyait, ahol a GMC szimulációkkal – iteratív módon – teljes, a kritikus hőmérsékletig érvényes ortobár sűrűséggörbéket tudtunk meghatározni. A monodiszperz referenciarendszerhez képest a vizsgált polidiszperz rendszerben nőtt a kritikus pontban érvényes redukált mágnesezettség. Külső mágneses tér alkalmazása az egymással egyensúlyban levő fázisok sűrűsége és potenciális energiája közötti különbséget, és ezáltal a fázisátalakulási hő értékét következetesen növelte [13]. Megállapítottuk, hogy a polidiszperz mágneses folyadékok viselkedésében az átlagnál nagyobb mágneses momentumú részecskéknek kiemelt szerepük van. Ezért új iteratív szimulációs eljárást dolgoztunk ki állandó polidiszperzitású mágneses folyadékok kvázi-folytonos részecskeméret-eloszlásának megvalósítására, amellyel finomabb felbontásban lehetett mintavételezni a kis valószínűségű, de nagy mágneses momentumú tartományt [14].

4C. A polidiszperzitás hatását a mágneses folyadékok mágneses tulajdonságaira annak idején az elsők között vizsgáltuk MC szimulációs módszerekkel. Gyenge és közepes külső mágneses tereknél a vizsgált polidiszperz mágneses modellfolyadékok szignifikánsan nagyobb mágnesezettséget mutattak, mint a megfelelő monodiszperz referenciarendszerek, miközben a polidiszperz rendszerekben a rendparaméter kisebb volt (ez újra a polidiszperz rendszerek átlagnál nagyobb méretű részecskéinek jelentőségét húzza alá) [15]. MC szimulációkkal tanulmányoztuk kétdimenziós (síkban mozgó korongok) és kvázi-kétdimenziós (síkban mozgó gömbök) mágneses modellfolyadékok mágnesezettségeit is, ahol a polidiszperz változatok mágnesezettségei szintén mindig felülmúlták a monodiszperz referenciarendszerek megfelelő értékeit [16].

*Molekuláris szimulációk geometriai kényszerek mellett: adszorpció és stacionárius anyagtranszport tanulmányozása nanopórusos rendszerekben*

5. Szimulációs predikciókat végeztünk elegyadszorpciós egyensúlyokra NaA zeoliton és tisztán szilícium-dioxidos zeolitokon, illetve párhuzamosan foglalkoztunk az NaA zeolit potenciálmodelljének fejlesztésével.

5A. Az elegyadszorpció összetétel- és nyomásfüggését NaA zeoliton, víz-metanol elegy esetén meghatározva (irodalmi modellrendszerrel és nagykanonikus MC szimulációk segítségével), már szokásos körülmények mellett is tapasztaltunk szelektivitásinverziót. Ennek okaként a megkötődő komponensek számított adszorbens-adszorbátum, illetve adszorbátum-adszorbátum kölcsönhatásainak erejében megnyilvánuló, a zeolit betöltöttségétől erősen függő eltéréseket neveztük meg [17].

5B. Víz, metanol és etanol kísérleti egyensúlyi adszorpciós adatainak reprodukálását megelőzve, két módosított transzferábilis potenciálmodellt javasoltunk az NaA zeolitra. Ezekben megtartottuk a szakirodalom „merev váz” feltételezését, de a fejlesztés során felhasznált szerkezeti elemzéseinkkel kiemelt figyelmet fordítottunk a rácsban szabadon mozgó töltéskiegyenlítő kationok, illetőleg a különböző kémiai környezetű rácsalkotó oxigénatomok szerepére [18]. A zeolitmodell vázának polárosságát további

kvantumkémiai és klasszikus alapú szerkezetoptimalásra építve módosítottuk. A két új potenciálmodell viselkedése kvalitatíve összhangba került a rendelkezésre álló membránpermeációs kísérletek eredményeivel [19].

5C. Az NaA zeolit újabb potenciálmodelljével szimulációs predikciókat végeztünk többkomponensű ipari gázelegyek (szintézisgáz, biogáz) víztelenítési lehetőségeire vonatkozóan. A szimulációkban az egyensúlyi adszorpciós vízkivonás igen nagy szelektivitással működött, amely összhangban volt a rendelkezésre álló membránpermeációs eredményekkel [20].

5D. Gázolajok hidrogénező kén-telenítésekör kapott véggáz kén-hidrogén-tartalmának egyensúlyi adszorpciós elválasztására vonatkozó predikciókat végeztünk tisztán szilícium-dioxidos zeolitokon. A feladatra korábban ígéretesnek talált IZA-zeolitok (DDR, CHA, ACO és CAS) mellett részletesebb szimulációs vizsgálsorozatot hajtottunk végre ezekkel rokonságot mutató hipotetikus szilícium-dioxidos zeolitokkal is. A kén-hidrogénre nézve kiemelten nagy szelektivitásokat a CAS zeolittal és hipotetikus párjával, a PCOD8260830 zeolittal azonosítottunk [21]. A szelektivitások különbségeinek – a pórusméretekkel kézenfekvő kapcsolatán túl – vizsgáltuk az egyéb szerkezeti okait is.

5E. Új – termodinamikai integráláson alapuló adaptív mintavételezéses – módszert javasoltunk a kémiai potenciál meghatározására sűrű rendszerekben. Az új eljárás segítségével nemcsak egyetlen szimuláción belül és hatékonyabb módon vált lehetségessé a kémiai potenciál pontos számítása szobahőmérsékletű folyadékokban, hanem meghatározhatók voltak hagyományos nagykanonikus szimulációval nem számolható, nagy betöltöttségű adszorpciós izotermatartományok is [22].

6. Új módszereket dolgoztunk ki és teszteltünk stacionárius membrántranszport MD és MC alapú atomi szimulációira.

6A. Kifejlesztettük a nyomáshangolós, határok mentén vezérelt MD eljárást gázok membrános szeparációjának vizsgálatára, ahol a betáplálási oldalon a gázösszetevők parciális nyomását állítják be, az elvételi oldalon pedig a teljes nyomást. Különböző gázelegyek használatával összehasonlítottuk az új módszerrel kapott transzport-szelektivitásokat szimulációs egyensúlyi elegyadszorpciós szelektivitásokkal, illetve kísérleti adatokkal [23]. Az új módszerrel tanulmányoztuk metán-hidrogén gázelegyek elválasztását tisztán szilícium-dioxidos MFI és LTA zeoliton, és – minden vizsgált hőmérsékleten és nyomáson – a metán preferált adszorpciója mellett a hidrogén kedvezményezett transzportját tapasztaltuk [24].

6B. Membrántranszport szimulációjára kidolgoztuk a tisztán molekuláris szimulációs DMC+LEMC módszert, amely lokális egyensúlyok feltételezésével, a kettős kontrollcellás módszercsoportra épül. Ebben a legfontosabb felismerésünk a kontinuitási egyenlet áramainak dinamikus MC technikával, térfogatelemenként való számíthatósága volt, amely lehetővé teszi a kiindulási NP+LEMC módszerben alkalmazott – a hajtóerők térfogatelemenként történő beállításához szükséges – transzportegyenlet elhagyását [25].

7. Kidolgoztunk egy új dinamikus MC (DMC) szimulációs eljárást, amelyet redukált modellekkel leírt biológiai ioncsatornák viselkedésének vizsgálatára alkalmaztunk.

7A. Az irodalomra építve új, előzetes MD kalibrációt nem igénylő DMC módszert javasoltunk elegyekre. A módszer kulcslépése volt annak az átlagos úthossznak a meghatározása, amelyet egy-egy részecske a szomszédos részecskékkal való ütközésig az adott rendszerben megtehet. A módszert – DMC és MD eredmények sikeres összehasonlításával – sokféle rendszerben teszteltük [26].

7B. DMC szimulációkat végeztünk biológiai ioncsatornák iontranszportjának vizsgálatára, ahol a csatornákon keresztül lejátszódó transzport jól kevert anyagtartályok között valósult meg. A kalciumcsatornára megmutattuk, hogy a kalcium-ion koncentrációjának vagy a hajtóerőnek a növelésével, illetve a csatorna sugarának a csökkentésével a csatorna szelektivitása a kalcium-ionra egyre növekszik. Az ioneloszlások és mozgékonyaságok vizsgálata mellett számításaink annak idején az elsők között tettek különbséget az egyensúlyi és dinamikus ionszelektivitások között ezekben a rendszerekben [27]. DMC szimulációkkal megállapítottuk, hogy a kalciumcsatornához képest szűkebb és kevésbé negatívan töltött nátriumcsatorna dinamikus szelektivitásában a mérethatásnak van nagyobb jelentősége, és megerősítettük az aminocsoportnak a kálium-ion kiszorításában betöltött fontos szerepét [28].

7C. További DMC szimulációs eredményeink alátámasztották azt az addig még nem vizsgált feltevést, hogy egyes biológiai ioncsatornák iontranszferének módjára a szűk póruson keresztül, kizárólag koncentrációkülönbséggel létrehozott, csatolt transzport jellegű passzív kotranszport is elképzelhető lehetőség. Kotranszport a csatorna nagyobb átlagos betöltöttségeinél, az ionok közötti fellépő intenzívebb impulzuscsatolás esetén jelent meg, és ekkor a kotranszport fenntartása akár tízszeres ellenirányú koncentrációkülönbség mellett is lehetséges volt [29].

#### *A kaolinit interkalációjának és exfoliációjának szimulációja*

8. A kaolinit interkalációjára vonatkozó klasszikus szimulációink a vendégmolekulák bázislapok közé beépülésének atomi szintű modellezésére és a kialakult szerkezetek elemzésére annak idején az irodalomban az elsők között jelentek meg.

8A. A kaolinit interkalációjának számítására teszteltük az egyetlen szimulációs cellát használó módszerek alkalmazhatóságát ( $\mu VT$ ,  $\mu pT$  és  $NpT$  sokaságon végzett MC szimulációk). Merev kémiai kötésekkel rendelkező molekulamodellek segítségével vizsgáltuk a kaolinit kismolekulás elsődleges interkalálószerkezetek lapközi térbe való beépülését. A szimulációkkal kétféle stabil bázislap-távolságot találtunk, miközben a kísérleti eredmények egyetlen ilyenre utaltak [30]. A nagyobb molekulaméretű karbamid esetében azt találtuk, hogy a lapközi térbe való beépülés kizárólag  $NpT$  szimulációkkal tanulmányozható megbízhatóan, megállapítottuk a vendégmolekulák kaolinitlapokkal közel párhuzamos, egyrétegű elrendeződését, és elemeztük a hidrogénhid-kötések szerepét [31]. Az egyszerűbb modellekkel a kálium-acetátra szimulációinkból kapott kétféle stabil bázislap-távolság kísérleti eredményeknek megfelelő volt, és ezzel a

kaolinit-vendégmolekula komplexek kétféle lehetséges változatára vonatkozó predikcióink megerősítést nyertek [32].

8B. Elemeztük a kaolinit-vendégmolekula rendszerek stabilitását, termodinamikai integrálással és a korábban javasolt adaptív mintavételezéses módszerünkkel meghatározva a vendégmolekulák kémiai potenciálját a betöltöttség függvényében. Az elemzés fontos bizonyítékul szolgált arra, hogy az alkalmazott, NpT szimulációsorozatra épülő módszer a stabil bázislaptávolság meghatározására helytálló [33].

9. Reálisabb, flexibilis potenciálmodellek (ld. CHARMM potenciálmodell-rendszer [Brooks1983]; a kaolinitra az INTERFACE potenciálmodell [Heinz2013]) és NpT MD szimulációk használatával is tanulmányoztuk a kaolinit interkalációs viselkedését ismert interkalálószerrek jelenlétében.

9A. A formamid – karbamid – n-metil-formamid vegyületcsoport esetén elemeztük és összehasonlítottuk a lehetséges kaolinitkomplexek szerkezetét, a kisebb bázislaptávolságú (egyrétegű vendégmolekula-elrendeződéssel rendelkező) komplexeknél jó egyezéseket találva a kísérleti eredményekkel. Megállapítottuk, hogy a vendégmolekulákkal telt pórusok belseje felé oktaédes felületükkel néző kaolinitlapok szignifikánsan erősebb kölcsönhatásban vannak a vendégmolekulákkal [34]. A hőmérséklet függvényében is megvizsgáltuk a formamid, a karbamid, az n-metil-formamid, továbbá a dimetil-szulfoxid kölcsönhatási energiáit az őket közrefogó kaolinitlapokkal, és a karbamidról megállapítottuk, hogy míg szobahőmérsékleten a legerősebben kötődik a belső felületekhez (ezáltal egy többlépcsős exfoliációs eljárásban a legnehezebben távolítható el a lapok közül), addig 100 °C környékén a legkönnyebben lecserélhető elsődleges interkalálószerre válik [34-35].

9B. A kálium- és ammónium-acetáttal levegőn, spontán módon létrejövő komplexek az egylépcsős direkt interkalációval képződő kaolinitkomplexek közül a legnagyobb bázislaptávolságúak. A pontosabb/részletesebb potenciálmodellekkel végrehajtott felderítő jellegű szimulációsorozatainkkal megállapítottuk, hogy ezek víztartalmú komplexek, és sikerült megbecsülni az összetételüket – köztük az ammónium-acetát interkalációjakor megjelenő legnagyobb, ~1,7 nm-es komplexét –, illetve elemzésekkel megállapítani a szerkezetüket (két- és háromrétegű vendégmolekula-elrendeződések) [36-37].

9C. A metanol esetén szimulációs vizsgálataink különösen az irodalomban ellentmondásos magyarázatokkal kísért többféle interkalációs eredmény értelmezésére voltak felhasználhatók. Megállapítottuk, hogy a kísérleti eredményekben tapasztalható változatosság indokaként nem szükséges mindig mobilis interkalált metanol és/vagy víz jelenlétét feltételezni a kaolinitlapok között, mivel a kísérleti eredmények esetenként tisztán metoxilált kaolinitfelületek kialakulásával is magyarázhatók [38].

10. Nagy számításigényű atomi felbontású szimulációkkal tanulmányoztuk a kaolinit-szemcsékről bekövetkező lapleválás lehetőségét és a szabad lapok geometriáját.

10A. Élethű méretű kaolinit-szemcsének modelleztük a viselkedését interkalálószer oldatában, olyan méretű atomi részletességű modellrendszerrel létrehozva, amilyennel agyagásványokat előtte még nem vizsgáltak (100 milliónál jóval több atomi kölcsönhatási centrummal). A CHARMM potenciálmodell-rendszer és az INTERFACE potenciálmodell használatával hexil-amin jelenlétében sikerült megfigyelni lapleválásra utaló jelenséget: egy szélső kaolinitlap a szimuláció befejezésekor még intenzív morfológiai változásban volt, mutatva a lapleválás kezdeti lépéseit [39].

10B. Atom felbontású szimulációkkal vizsgáltuk a kaolinit-szemcsékről lehasadó és szabaddá váló, közel 1 millió atomból álló lapok sík geometriájának megváltozását (mivel a külső felületi és a belső atomok aránya alapvetően befolyásolja a szabad lapok viselkedését, ezért valóságos méretű lapokat kellett használni). Kétféle realiztikus potenciálmodell alkalmazásával elemeztük egyes szimulációs paraméterek (pl. a kölcsönhatások levágási hosszai vagy a hosszú távú korrekciók) befolyását a szimulált feltekeredési folyamatra [40]. Az elméleti várakozással szemben mindkét feltekeredési irányt detektáltuk, ami kollégáink legfrissebb elektronmikroszkópos megfigyelései szerint már nem kizárható lehetőség [41]. A szokásos szimulációs közelítések nélkül (a kaolinitlapban levő minden atom minden lehetséges kölcsönhatásának közvetlen számításával) is sikerült szimulálni a lapok görbülésének kezdeti fázisát.

Irodalomjegyzék

- [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.
- [Aoki2000] K. Aoki, K. Kusakabe, S. Morooka, Separation of gases with an A-type zeolite membrane. *Ind. Eng. Chem.* 39 (2000) 2245.
- [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).
- [Binder1986] K. Binder, Monte Carlo Methods in Statistical Physics. in: K. Binder (Ed.), *Topics in Current Physics*, Vol. 36, Springer, Heidelberg (1986).
- [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.
- [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.
- [Caro2008] J. Caro, M. Noack, Zeolite membranes – recent developments and progress. *Micropor. Mesopor. Mater.* 115 (2008) 215.
- [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.
- [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).
- [Fang2005] Q. Fang, S. Huang, W. Wang, Intercalation of dimethyl sulphoxide in kaolinite. *Chem. Phys. Lett.* 411 (2005) 233.
- [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.
- [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.

- [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.
- [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.
- [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.
- [Kofke1993] D. A. Kofke, Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration along the saturation line. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 4149.
- [Kristóf1996] T. Kristóf, J. Liszi, Alternative implementations of the Gibbs ensemble Monte Carlo calculations. *Chem. Phys. Lett.* 261 (1996) 620.
- [Kuroda2011] Y. Kuroda, K. Ito, K. Itabashi, K. Kuroda, One-step exfoliation of kaolinites and their transformation into nanoscrolls. *Langmuir* 27 (2011) 2028.
- [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.
- [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.
- [Panagiotopoulos1987] A. Z. Panagiotopoulos, Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. *Mol. Phys.* 61 (1987) 813.
- [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.
- [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.
- [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.
- [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.
- [Zhu2002] F. Zhu, E. Tajkhorshid, K. Schulten, Pressure-induced water transport in membrane channels studied by molecular dynamics. *Biophys. J.* 83 (2002) 154.

**Saját publikációk, amelyekre az MTA doktori értekezés épült**

- [1] T. Kristóf, J. Liszi, Alternative Gibbs ensemble Monte Carlo implementations: application in mixtures. *Mol. Phys.* 94 (1998) 519.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] T. Kristóf, J. Liszi, Some aspects of the Methodology in Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulations in Connection with a Model Fluid of C<sub>60</sub>. *Mol. Sim.* 21 (1999) 227.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] T. Kristóf, G. Rutkai, L. Merényi, J. Liszi, Molecular simulation of the Joule-Thomson inversion curve of hydrogen sulphide. *Mol. Phys.* 103 (2005) 537.
- [12] Kristóf, J. Liszi, Phase coexistence and critical point determination in polydisperse fluids. *Mol. Phys.* 99 (2001) 167.
- [13] T. Kristóf, J. Liszi, I. Szalai, Phase separation in model polydisperse ferrofluids. *Phys. Rev. E* 69 (2004) 062106.
- [14] 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] T. Kristóf, I. Szalai, Magnetic properties and structure of polydisperse ferrofluid models. *Phys. Rev. E* 68 (2003) 041109.

- [16] T. Kristóf, I. Szalai, Magnetic properties in monolayers of a model polydisperse ferrofluid. *Phys. Rev. E* 72 (2005) 041105.
- [17] 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] G. Rutkai, É. Csányi, T. Kristóf, Prediction of adsorption and separation of water-alcohol mixtures with zeolite NaA. *Micropor. Mesopor. Mater.* 114 (2008) 455.
- [19] 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.
- [20] É. Csányi, Z. Ható, T. Kristóf, Molecular simulation of water removal from simple gases with zeolite NaA. *J. Mol. Model.* 18 (2012) 2349.
- [21] T. Kristóf, D. Bucsay, Atomistic simulation study of the adsorptive separation of hydrogen sulphide/alkane mixtures on all-silica zeolites. *Mol. Sim.* 48 (2022) 31.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] T. Kovács, S. Papp, T. Kristóf, Membrane separation study for methane-hydrogen gas mixtures by molecular simulations. *Condens. Matter Phys.* 20 (2017) 23002.
- [25] 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.
- [26] G. Rutkai, T. Kristóf, Dynamic Monte Carlo simulation in mixtures. *J. Chem Phys.* 132 (2010) 104107.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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] G. Rutkai, T. Kristóf, Molecular simulation study of intercalation of small molecules in kaolinite. *Chem. Phys. Lett.* 462 (2008) 269.
- [31] G. Rutkai, É. Makó, T. Kristóf, Simulation and experimental study of intercalation of urea in kaolinite. *J. Coll. Interface Sci.* 334 (2009) 65.
- [32] 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.
- [33] G. Rutkai, Z. Ható, T. Kristóf, Stability of the kaolinite-guest molecule intercalation system: A molecular simulation study. *Fluid Phase Equil.* 409 (2016) 434.
- [34] 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.
- [35] É. Makó, A. Kovács, V. Antal, T. Kristóf, One-pot exfoliation of kaolinite by solvothermal cointercalation. *Appl. Clay Sci.* 146 (2017) 131.
- [36] Z. Ható, É. Makó, T. Kristóf, Water-mediated potassium acetate intercalation in kaolinite as revealed by molecular simulation. *J. Mol. Model.* 20 (2014) 2140.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] Z. Ható, G. Rutkai, J. Vrabec, T. Kristóf, Molecular simulation study of kaolinite intercalation with realistic layer size. *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 091102.
- [40] 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] 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.

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

- 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.
- 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.

T. Kristóf, I. Szalai, Magnetization of two-dimensional magnetic fluids. *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 204111.

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.

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.

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.

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.

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.

T. Kristóf, Selective removal of hydrogen sulphide from industrial gas mixture using zeolite NaA. *Hung. J. Ind. Chem.* 45(2017) 9. (*Liszi János különszám*)

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.

M. Valiskó, B. Matejczyk, Z. Ható, T. Kristóf, E. Má dai, 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.

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.

É. Makó, Zs. Sarkadi, Z. Ható, T. Kristóf, Characterization of kaolinite-3-aminopropyltriethoxysilane intercalation complexes. *Appl. Clay Sci.* 231 (2023) 106753.