

Válasz Baranyai Andrásnak a
„Fluidumok fázisegyensúlyi és szerkezeti tulajdonságainak statisztikus
mechanikai vizsgálata,
című doktori értekezésem bírálatára

Mindenek előtt szeretném megköszönni Baranyai Andrásnak, az MTA doktorának dolgozatom alapos és gondos átolvasását, értékelését és részletekbe menő kérdéseit. Köszönöm az elismerő szavakat, melyekkel munkámat méltatta. Az egyes kérdésekre, megjegyzésekre az alábbiak szerint válaszolok:

- 1. *A Carnahan-Starling egyenlet pontosságának felső korlátja saját eredmény vagy irodalmi? Én úgy tudom, hogy az a folyadék tartományban végig elegendően pontos.*

Az általam vizsgált sűrűségtartományban saját tapasztalataim szerint is megfelelő pontosságú a Carnahan-Starling állapotegyenlet. Ugyanakkor irodalmi hivatkozások a Kolafa-állapotegyenletet pontosabbnak ítélik már az általam jelzett kitöltési tényezőknél kisebb kitöltési tényezőkre is. A Kolafa által javasolt HS állapotegyenlet¹:

$$z = \frac{p}{\rho k_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \frac{2}{3}(\eta^3 + \eta^4)}{(1 - \eta)^3}. \quad (1)$$

A Kolafa egyenlet a Carnahan-Starling állapotegyenlethez hasonlóan elméletileg megalapozott, a merevgömbök viriál sorának újraösszegzésével nyerhető. A két egyenlet pontosságának összehasonlítását irodalmi adatok alapján végeztem. Pavlyukhin² és Wu³ a megfelelő kompresszibilitási tényezők és szimulációs adatok átlagolt abszolút százalékos eltérésére (AAD) azt kapták, hogy a $0.04 \leq \rho^* \leq 0.95$ ($0.021 \leq \eta \leq 0.49$) intervallumban $\Delta z_{CS} = 0.22$, míg $\Delta z_K = 0.17$. Egy másik csoport szimulációs eredményei alapján arra jutottak, hogy a $0.2 \leq \rho^* \leq 1.03$ ($0.10 \leq \eta \leq 0.54$) intervallumban $\Delta z_{CS} = 0.21$, míg $\Delta z_K = 0.01$. Zou és Stell⁴ publikációjának ábrái az előző adatoknál is durvább eltérést jeleznek. Mindez persze nem jelenti azt, hogy a Carnahan-Starling egyenlet pontossága nem lenne elegendő egy átlagos (pl. perturbációelméleti) folyadék fázisú alkalmazás során. Kifinomultabb alkalmazások során érvényességi tartományát azonban figyelembe kell venni.

- 2. *Nem meglepő, hogy a dipoláris merevgömbök nem mutatnak folyadék-gőz átalakulást. A kohéziót eredményező vonzó erők jelenléte még a reális vízmodellek esetében is elengedhetetlen.*

Egyetértek Opponensemme, bár a dipoláris merev gömbök folyadék-gőz, vagy talán helyesebben folyadék-gőzszerű fázisátalakulása időnként még mindig aktív területe a szimulációs és elméleti kutatásoknak. Az első szimulációs közlemény, amely valószínűsítette a folyadék-gőz

¹T. Boublik, 1986, *Molec. Phys.* **59**, 371.

²Y.T. Pavlyukhin, 2008, *J. Struct. Chem.* **49**, 944.

³G.W. Wu, R.J. Sadus, 2004, *AIChE Journal* **51**, 309.

⁴Y. Zhou, G. Stell, 1988, *Int. J. Thermophys.* **9**, 953.

fázisegyensúlyt, Ng és mtsai⁵ továbból született. Később van Leeuwen és Smit⁶ megmutatták, hogy mivel a hagyományos értelemben vett folyadék-gőz fázisegyensúly kialakulásához egy diszperziós energiaküszöb elérése szükséges, a dipoláris merevgömb fluidumnak nincs ilyen fázisegyensúlya. Meg kell jegyezni, hogy ez utóbbi szerzőpáros is említi már, hogy a gőzszerű fázis lényegében egy dipólus-láncokból álló polimer fázis. Egy mostanában publikált cikkükben Kalyuzhnyi és mtsai⁷ ismét valószínűsítik egy folyadék-gőzszerű fázisegyensúly létezését egy dipólusláncokat tartalmazó alacsony sűrűségű és egy hagyományos folyadék fázis között.

- 3. *A folyadék-gőz kritikus viselkedés szép eredményei kapcsán kérdezem, hogy próbálkoztak-e ionos oldat kritikus viselkedésének tanulmányozásával? Úgy tudom, hogy itt még mindig nincs konszenzus a kritikus exponensek értékét illetően.*

Egy, a tézispontokban nem említett, de a témakörhöz kapcsolódó publikációnkban⁸ (lásd még téziszfüzet) Gibbs sokaságú szimulációs technikával vizsgáltuk a "solvent primitive model" (SPM) fázisegyensúlyát. (Az ionokat töltött, az oldószer molekulákat semleges merevgömbökként modelleztük.) Fluidum-fluidum fázisegyensúlyt detektáltunk egy sóban szegény és egy sóban gazdag fázis között. Megállapítottuk, hogy a kritikus hőmérséklet növekedett a "primitive model" (nem tartalmaz semleges merevgömb oldószer részecskéket) kritikus hőmérsékletéhez viszonyítva. Kritikus exponensek és kritikus hőmérséklet számolására nem vállalkoztunk, mivel nem vizsgáltuk az eredmények rendszerméret-függését. Fontos megjegyezni, hogy ezekben a vizsgálatokban a meghatározó szerep Kristóf Tamás kollégámé volt.

- 4. *A HF rövidítés, ami a 2.4.3 fejezet, alapján high-field-et jelent nincs a jelölésrendszerben. Ez azért zavaró, mert a későbbi referencia nélküli rövidítés az olvasóban a kvantumkémia által állandóan használt Hartree-Fock módszert asszociálja.*

Egyetértek Opponensemvel, és elnézést kérek a félreérthető HF rövidítésért.

- 5. *Én úgy gondolom, hogy a sorfejtéses módszer alkalmazásának az igazi haszna az lenne, ha a fázisegyensúlyi görbe egy pontját tudnánk vele elkapni. A tesztrészecske módszer használata viszont arra utal, hogy ez nem lehetséges. Igaz ez?*

A sorfejtéses módszereknél az intenzív állapotjelzők két változó szerinti sorfejtését alkalmaztuk. Ennek következtében két felület metszeteként a folyadék-gőz egyensúlyi görbék egy szakaszát kaptuk meg. Amennyiben az egyik változót lerögzítjük, és csak a másikra alkalmazzuk a sorfejtéses módszert, úgy lehetővé válik, hogy elkapjuk a fázisegyensúlyi görbe egy pontját. Az így nyert egyensúlyi pont aztán biztos kiinduló pontja lehet egy (Opponensem által is említett) Kofke-féle Gibbs-Duhem integráláson alapuló fázisegyensúlyi szimulációnak. NpT sokaságon logikusnak tűnik a hőmérséklet rögzítése⁹, mivel általában van sejtésünk a kritikus hőmérséklet nagyságáról, és így a hőmérsékletet az alatt rögzíthetjük. (Amennyiben van előzetes információnk a kritikus nyomásról, úgy az annál kisebb nyomás rögzítésének sincs akadálya.)

⁵K.C. Ng, J.P. Valleau, G.M. Torrie, G.N. Patey, 1979, *Molec. Phys.*, **38**, 781.

⁶M.E. van Leeuwen, B. Smit, 1993, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 3991.

⁷Yu.V. Kalyuzhnyi, I.A. Protsykevych, G. Ganzenmüller, P.J. Camp, 2008, *EPL*, **84**, 26001.

⁸T. Kristóf, D. Boda, I. Szalai, D. Henderson, 2000, *J. Chem. Phys.*, **113**, 7488.

⁹A. Lotfi, J. Vrabec, J. Fischer, 1992, *Molec. Phys.*, **76**, 1319.

- 6. *Az egyensúlyi görbe szakaszainak meghatározása szerintem kevésbé gazdaságos ezzel a módszerrel, mint a Kofke-féle módszerrel, mivel a fluktuációs átlagok számolása legalább egy nagyságrenddel hosszabb szimulációt igényel, mint hasonló pontosságú várható értékek számítása. Mi erről a jelölt véleménye?*

Igen, módszerünk kb. egy nagyságrenddel hosszabb szimulációkat igényel ahhoz, hogy stabil magasabbrendű differenciálhányadosokat állítsunk elő. Tudomásunk szerint az eredeti Kofke-féle módszer, amely a Clapeyron-egyenlet lépésről lépésre történő integrálásával halad végig a fázishatár görbén, bizonyos esetekben stabilitási problémákkal küzd. Régi ötletünk – amivel a mai napig nem kezdtünk semmit – az, hogy a Clapeyron egyenlet jobb oldalán megjelenő fázisátalakulási entalpia változás ill. a moláris térfogatváltozás hőmérsékletfüggésének ismeretében a módszer javítható lenne. Ennek a hőmérsékletfüggésnek a meghatározására a sorfejtési módszer lenne alkalmas. Ha azt csak elsőrendű deriváltak kiszámítására használnánk, nem igényelne egy nagyságrenddel hosszabb szimulációkat. A Clapeyron egyenlet jobb oldalának közelítő hőmérsékletfüggését pontosabban ismerve az integrálási instabilitások csökkennének ill. nagyobb ΔT lépésköz is megengedhető lenne. A sorfejtéses módszerrel szemben kétségtelen előnye a Kofke-módszernek, hogy a szimulációk során nem kell részecske behelyezést alkalmazni a kémiai potenciál számítására, és így sűrűbb fázisokban is jól használható. A Kofke-módszer szilárd-folyadék fázisegyensúlyok szimulációjának talán legelterjedtebb módszere.

- 7. *Az 5. fejezet egy alapötlet különböző alkalmazásait írja le. A módszer lényege, hogy amennyiben két fázisban létezik egy jónak mondható nulladrendű közelítése a kémiai potenciálnak, akkor be lehet látni, hogy triviálisan számítható mennyiségek fluktuációja segítségével meg lehet határozni a kémiai potenciál Taylor-sorának tagjait. Ezáltal össze lehet kötni a két fázis potenciálját. A munka demonstrálja, hogy a módszer dolgozik. A dolog egyetlen gyengéje, hogy csak a Lennard-Jones rendszerre tesztelték (ide értem most a Stockmayer-részecskéket is), ami könnyű példa.*

Valóban nem választottunk túlságosan bonyolult rendszereket a tesztelésre, ám a több-centrumú Lennard-Jones alkalmazásokat nem tekintem könnyű példáknak (pl. a szén-diszulfid háromcentrumú Tildesley-Madden modellje), különösen nem úgy, hogy azokat elegyekre is vizsgáltuk (pl. nitrogén-etán elegy). Egy további, nem teljesen Lennard-Jones-szerű alkalmazás volt a dipoláris Yukawa fluidum külső térben vett folyadék-gőz egyensúlyának meghatározása (lásd 3.2 ábra), bár abban igaza van Opponensemnek, hogy ez is egy egyszerű fluidum modell.

- 8. *Az SPC/E modell a leggyakrabban használt merev, nem polarizálható modell. Több, mint 8000 alkalmazása volt eddig. Mi azt találtuk, hogy gáz klaszterekre hibás eredményt ad, elsődlegesen amiatt, hogy a negatív töltést az oxigénre helyezi. A Vega csoport fázisdiagram számításaiban szintén hibás, rossz helyen vannak a fázishatárok, sőt bizonyos jég fázisok hiányoznak is. A fagyási hőmérséklete 215K. Most megjelent cikkünkben azt is megmutattuk, hogy a folyadék párkorreláción túlmenő szerkezetét is rosszul becsüli.*

Megköszönöm Opponensemnek, hogy felhívta figyelmemet az SPC/E modell hiányosságaira. Az újabb irodalmak^{10,11,12} ismeretében egyértelműen a TIP4P modell valamelyik változatát választanám hasonló jellegű számítások esetén. Mentségemre szolgáljon, hogy 2002-2003 környékén, amikor ezek a szimulációs kutatások elkezdődtek, még nem ismerhettem ezeket a nehézségeket. Meggyőződésem, hogy az SPC/E modell lecserélésével a diffúziós állandókra és a fajlagos elektromos vezetésre nyert szimulációs adataim csak a statisztikus hibák határain belül változnának, hiszen $T = 298$ K hőmérsékleten és $\eta = 0.55$ kitöltési tényezőnél az SPC/E modell hiányosságai nem szembetűnők. Publikációjának bevezetőjében¹⁰ – irodalmi adatokra hivatkozva – Opponensem is említi, hogy az SPC/E modell a miénkhez hasonló állapotokban megfelelő öndiffúziós tényezőt szolgáltat. Dolgozatom megfelelő fejezetében közölt – a struktúrára jellemző – korrelációs és eloszlásfüggvények valószínűleg nagyobb mértékben változnának a molekuláris modell megváltoztatásával.

Összefoglalva, ismét megköszönöm Baranyai Andrásnak az előremutató bírálatot, a tanácsokat, amelyek jövőbeli munkám szempontjából is hasznosak lehetnek.

Veszprém, 2011. március 31.

Szalai István

¹⁰P.T. Kiss, A. Baranyai, Sources of the deficiencies in the popular SPC/E and TIP3P models of water, 2011, *J. Chem. Phys.*, **134**, 054106.

¹¹P.T. Kiss, A. Baranyai, Clusters of classical water models, 2009, *J. Chem. Phys.*, **131**, 204310.

¹²C. Vega, J.L.F. Abascal, Vapor-liquid equilibria from the triple point up to the critical point for the new generation of TIP4P-like models: TIP4P/Ew, TIP4P/2005, and TIP4P/ice, 2006, *J. Chem. Phys.*, **125**, 034503.