

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

Köszönöm Geszti Tamásnak, az MTA doktorának dolgozatom bírálatát és részletekbe menő releváns kérdéseit. Az egyes kérdésekre, megjegyzésekre az alábbiak szerint válaszolok:

- 1. *A 32. oldalon említi, hogy az elektromos térerősség növelésével divergál a kémiai potenciál, de ez az állapotegyenletből kiesik. Nem éppen ez a divergáló kémiai potenciál jelenik-e meg a 2.9/a ábrán bemutatott izomerizációs egyensúly növekvő térfüggésében?*

A 32. oldal (2.69) egyenletében megjelenő $F_{IED} = -Nk_B T \ln(\frac{\sinh \alpha}{\alpha})$ kifejezés az ideális dipólusok külső térben vett szabadenergiájára vonatkozó tag a kémiai potenciálban is megjelenik, ami $E \rightarrow \infty$ ($\alpha \rightarrow \infty$) esetben a fázisegyensúly számítása során problémát okozhatna. Erre írtuk, hogy "A kémiai potenciál ugyan tartalmazza ezt a divergens tagot, de mivel értéke folyadék- és gázfázisban azonos, így az egyensúly számítása szempontjából irreleváns." A 2.7 ábrán $E \rightarrow \infty$ térerősség mellett számított fázisdiagramokat is feltüntettünk, az ábrán jól látható módon ezek egyfajta "határgörbéi" a véges nagyságú terekben számolt fázisegyensúlyi görbéknek.

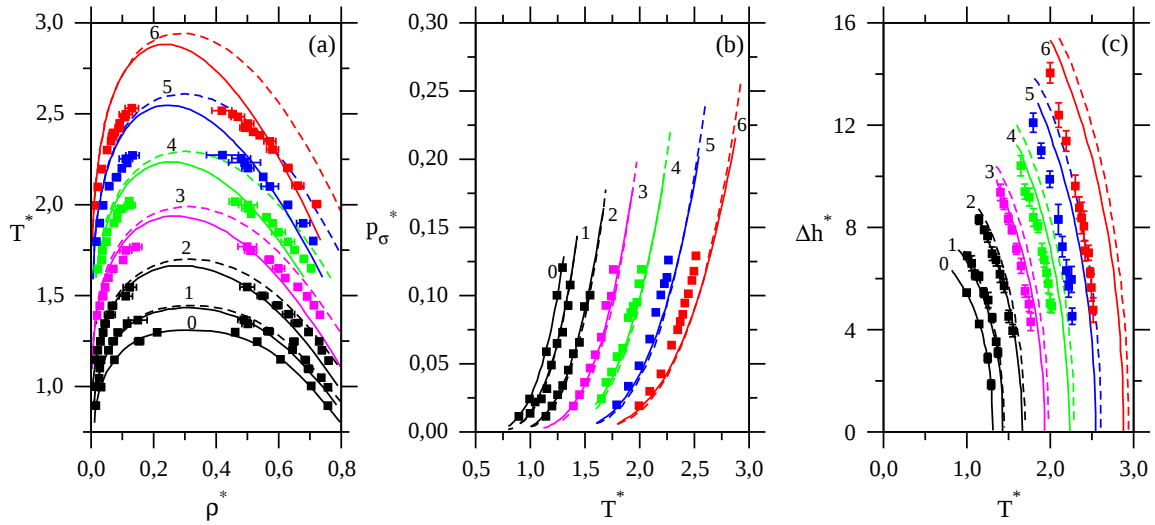
A 2.9 ábrán látható izomerizációs egyensúlyi görbéket véges E_0, E_1, E_2 nagyságú elektromos terekben számoltuk a (2.85) szabadenergia kifejezés alapján. Ez a szabadenergia kifejezés E^2 -el arányos térfüggő tagot tartalmaz, ami azonban szorzó tényezője révén a sűrűségtől és a reakcióelegy összetételétől is függ. Ehhez a formulához $O(E^4)$ -rendben jutottunk, s így az – ahogyan azt Opponensem is említi – az előzőekben ismertetett F_{IED} tag járulékát is tartalmazza (lásd a dolgozat (2.81) egyenletét), de az egyensúlyok szempontjából a (2.82) egyenlet, vagyis a molekuláris kölcsönhatásokat is tartalmazó tag járuléka a meghatározó. A 2.9/a ábrán $\rho^* \rightarrow 0$ esetén $x_A \rightarrow 0.5$, vagyis visszakapjuk az ideális gázelegynek megfelelő határesetet.

- 2. *A 2.11 ábrán kellene-e látni a szövegben említett a (2.100) formulában megjelenő $y=1$ körüli szingularitást?*

A 2.11 ábrán a (2.97) egyenlet alapján származtatott nemlineáris dielektromos permittivitást kísérleti adatokkal összehasonlítva ábrázoltuk. Az MSA elmélet alapján származtatott (2.97) egyenletnek nincs szingularitása $y = 1$ esetén. Így az ábrán nem kell látnunk a Debye-Weiss-elmélet alapján számolt, a (2.100) formulában megjelenő $y = 1$ körüli szingularitást.

- 3. *A 2.13 ábrán éppen a nagy dipólusmomentumoknál a GPS elmélet látszik jobbnak, ellentétben a szöveggel.*

Az ábra túlságosan zsúfolt, és ez zavarja az értelmezését. Nagy dipólusmomentumokra valóban úgy tűnik, hogy a GPS elmélet jobban egyezik az MC szimulációs adatokkal. Az elméleti görbék fokozatosan eltolódnak a szimulációs adatokhoz képest, ez okozza a félreértést. Az alábbi ábrákon a nagyobb dipólusmomentumokra színkóddal is feltüntettem az egymáshoz tartozó adatokat, így már jobban látható, hogy a GPS elmélettel szemben saját eredményeink jobban egyeznek az MC szimulációs adatokkal.



2.13. ábra. A Stockmayer-fluidum folyadék-gőz egyensúlyi görbéi a (2.110) szabadenergia egyenlet (folytonos vonal) a GPS perturbációelmélet (szaggatott vonal) és MC szimulációk (tele négyzetek) alapján. Ahol szükséges volt, ott az egymáshoz tartozó adatokat azonos színnel jelöltük.

- 4. Az orientációs eloszlás inhomogén esetben helyfüggő, valahogy ezt fejezik ki a (3.92) egyenletek - kérem, magyarázza meg, hogy lehet eljutni ezekhez az egyenletekhez.

Egy c -komponensű merevgömb fluidum szabadenergiáját az alábbiak szerint írhatjuk fel:

$$\beta F[\{\rho, \dots, \rho_c\}] = \sum_{i=1}^c \int d^3r \rho_i(\mathbf{r}) (\ln(\Lambda_i^3 \rho_i(\mathbf{r})) - 1) + \beta F_{exc}[\{\rho, \dots, \rho_c\}]. \quad (1)$$

A formula első tagjában szereplő ideális gáz járulékkal szemben az F_{exc} többlet szabadenergia funkcionál még merevgömbök rendszerére sem ismert egzakt módon. Egy $w_{ij}(r_{12})$ párpotenciálokkal kölcsönható rendszerre a Mayer függvények szerinti sorfejtés alapján azonban írhatjuk, hogy:

$$\begin{aligned} \beta F_{exc}[\{\rho, \dots, \rho_c\}] = & -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \rho_i(\mathbf{r}_1) \rho_j(\mathbf{r}_2) f_{ij}(r_{12}) \\ & -\frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \int d^3r_3 \rho_i(\mathbf{r}_1) \rho_j(\mathbf{r}_2) \rho_k(\mathbf{r}_3) f_{ij}(r_{12}) f_{ik}(r_{13}) f_{jk}(r_{23}) + O(\rho^4). \end{aligned} \quad (2)$$

Visszatérve a különböző (R_i, R_j) sugarú merev gömbök alkotta fluidum párpotenciáljára, az az alábbi alakba írható:

$$w_{ij}(r_{12}) = \begin{cases} \infty & , \quad r_{12} < R_i + R_j \\ 0 & , \quad r_{12} \geq R_i + R_j. \end{cases} \quad (3)$$

A megfelelő Mayer függvény

$$f_{ij}(r_{12}) = \begin{cases} -1 & , \quad r_{12} < R_i + R_j \\ 0 & , \quad r_{12} \geq R_i + R_j \end{cases} \quad (4)$$

egy olyan gömb térfogatát definiálja pl. az 1. részecske centruma körül, amelyik a 2. részecske centruma számára átlapolódás nélkül nem érhető el. Ez a térfogat a V_{i+j} kizárási térfogat. Általánosan elmondható, hogy két konvex test által definiált kizárási térfogat a

$$V_{i+j} = V_i + S_i R_j + R_i S_j + V_j \quad (5)$$

alakba írható, ahol V_i , S_i , R_i a testek térfogatát, felületét és átlagos görbületét definiáló geometriai funkcionálok. Fontos észrevenni, hogy a két konvex test érintkezése által definiált kizárási térfogatot (ami általános esetben a testek kölcsönös orientációjától is függ) az (5) egyenletnek megfelelően az egyedi testek geometriai funkcionáljaiból állítjuk elő. Ezen összefüggés alapján Rosenfeld^{1,2} feltételezte, hogy a kizárási térfogatot definiáló Mayer függvények is előállíthatók véges számú bázis-függvény konvolúciójaként. 3 dimenzióban ezt három súlyfüggvény segítségével sikerült megvalósítania. Rosenfeld belátta, hogy:

$$-f_{ij} = w_3^i \otimes w_0^j + w_0^i \otimes w_3^j + w_2^i \otimes w_1^j + w_1^i \otimes w_2^j - \mathbf{w}_2^i \otimes \mathbf{w}_1^j - \mathbf{w}_1^i \otimes \mathbf{w}_2^j, \quad (6)$$

ahol

$$\begin{aligned} w_3^i(\mathbf{r}) &= \Theta(R_i - r), \\ w_2^i(\mathbf{r}) &= \delta(R_i - r), \\ w_1^i(\mathbf{r}) &= \frac{\mathbf{r}}{r} \delta(R_i - r). \end{aligned} \quad (7)$$

A további súlyfüggvények a fentiek alapján: $w_1^i(\mathbf{r}) = w_2^i(\mathbf{r})/(4\pi R_i)$, $w_0^i(\mathbf{r}) = w_2^i(\mathbf{r})/(4\pi R_i^2)$ és $\mathbf{w}_1^i(\mathbf{r}) = \mathbf{w}_2^i(\mathbf{r})/(4\pi R_i)$. A (6) egyenletben az $\otimes$ szimbólum háromdimenziós konvolúciót jelent:

$$w_i^a \otimes w_j^b(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \int d^3 r w_i^a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) w_j^b(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (8)$$

A (5) és (6) egyenletek közti kapcsolat szembetűnőbb a súlyfüggvények integrálása során. Könnyen belátható, hogy ω_a^i integráljai a térfogatot $V_i(a = 3)$, a felületet $S_i(a = 2)$ ill. az átlagos görbületi sugarat $R_i(a = 1)$ szolgáltatják. Megjegyezzük, hogy a (6) bázis nem egyértelműen meghatározott, Kierlik és Rosinberg³, kissé különböző bázison hajtották végre a dekonvolúciót. A (6) egyenletet a (2) egyenletbe helyettesítve, kis sűrűségekre az alábbi egyenlethez jutunk:

$$\lim_{\{\rho_i \rightarrow 0\}} \beta F_{exc} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} = \int d^3 r (n_0(\mathbf{r})n_3(\mathbf{r}) + n_1(\mathbf{r})n_2(\mathbf{r}) - \mathbf{n}_1(\mathbf{r})\mathbf{n}_2(\mathbf{r})), \quad (9)$$

ahol az n_a súlyozott sűrűségek az alábbiak szerint számíthatók:

$$n_a(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^c \int d^3 r_1 \rho_i(\mathbf{r}_1) w_a^i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1). \quad (10)$$

Rosenfeld dimenzió analízis és termodinamikai relációk alkalmazásával a többlet szabadenergia funkcionálra egy olyan közelítést talált, amely merevgömb elegyre szintén csak az n_a súlyozott sűrűségek függvénye, és alacsony sűrűségű határesetben visszaadja a (9) egzakt

¹Y. Rosenfeld, 1989, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 980.

²R. Roth, 2010, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 063102.

³E. Kierlik, M.L. Rosinberg, 1990, *Phys. Rev. A*, **42**, 3382.

eredményt. Dolgozatunkban a (3.89) és (3.90) egyenletek ezen elmélet egykomponensű rendszerre vett szabadenergia funkcionálját adják. A (3.3.7) fejezetben a párhuzamos falakkal határolt dipoláris folyadékok fázisegyensúlyait vizsgáltuk, referencia rendszerként a Rosenfeld funkcionál egy módosított verzióját használtuk. Ebben a Roth és mtsai⁴ által javasolt közelítésben a súlyfüggvények definíciója megegyezik a fentiekben írottakkal. A rendszer "confined" jellegét és szimmetria tulajdonságait kihasználva a súlyfüggvényekre vonatkozó (7) egyenletek egyszerűsödnek, mivel $\rho(\mathbf{r}) = \rho(z)$, és ezért az x, y koordináták szerinti integrálások a (10) egyenletben elvégezhetők, ami henger koordinátákat feltételezve pl. az alábbi összefüggéshez vezet:

$$\begin{aligned} w^{(3)}(z) &= \int dx \int dy w^{(3)}(r) = \int dx \int dy \Theta(R - r) = \\ &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty ds s \Theta(R - \sqrt{s^2 + z^2}) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty ds s \Theta(R^2 - s^2 - z^2) = \\ &= 2\pi \int_0^\infty ds s \Theta(R^2 - s^2 - z^2) = 2\pi \int_0^{\sqrt{R^2 - z^2}} ds s = \pi(R^2 - z^2) = \pi((\sigma/2)^2 - z^2), \end{aligned} \quad (11)$$

ami azonos dolgozatunk (3.92) egyenletének megfelelő formulájával. A (3.92) egyenlet többi egydimenziós súlyfüggvényéhez hasonló módon, az x, y koordináták szerinti teljes 2D térre történő integrálással juthatunk.

- 5. *Az is szigorúan kétdimenziós eset lenne, ha a mágneses momentum vektora szigorúan merőleges lenne a folyadék síkjára, csak fel és le irány között választhatna (az Ising-modellhez hasonlóan). Létezik ilyen ferrofluidum?*

Igen, véleményem szerint Opponensem által körvonalazott rendszer szigorúan kétdimenziós esetként tárgyalható. Ilyen rendszert az alábbiak szerint próbálnék meg kísérletileg megvalósítani. Egymásra rétegeznék két egymással nem elegyedő azonos mágneses permeabilitású ferrofluidumot, így a folyadékok között egy 2D határréteg alakulna ki. (A ferrofluidumok egy folytonos háttér-fluidum szerepét játszanák az elrendezésben. A víz bázisú ferrofluidumok általában nem elegyednek a szerves oldószer bázisú ferrofluidumokkal, így a határréteg könnyen kialakítható.) A két folyadék közötti 2D határrétegben a ferrofluidumoknál nagyobb (a -komponens) és kisebb (b -komponens) mágneses permeabilitású mikronos mérettartományba eső részecskéket oszlatnék szét, úgy, hogy azok egy 2D-réteget képezzenek. (Olyan részecskéket, amelyek már több doménből állnak, és az eredő mágneses dipólusmomentumuk zérus. A sűrűségek pontos megválasztása, "illesztése" rendkívül fontos.) Ezután bekapcsolnák egy, a 2D rétegre merőleges mágneses teret, ami az a -típusú részecskékből a térrel azonos irányú mágneses dipólusmomentumot, míg a b -típusú részecskékből a térrel ellentétes irányú dipólusmomentumot indukálna a magnetosztatika törvényeinek megfelelően. Ez a 2D modell-fluidum jól közelítené az Opponensem által vázolt rendszert.

- 6. *Van-e valami általános szempont, hogy kevesebb pontban végzett hosszabb szimulációs futásokból többféle fluktuációs mennyiséget számolni, ez milyen esetben előnyösebb, mint több pontban rövidebb futtatásokkal egyszerűbb mennyiségeket?*

Általános szempontot nem tudok mondani. A hosszabb futási idők miatt akkor érdemes a fluktuációs mennyiség használatával fázisegyensúlyi görbéket meghatározni, ha az illető

⁴R. Roth, R. Evans, A. Lang, G. Kahl, 2002, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 12063.

alapsokaságon a fázisegyensúlyi görbék szomszédságában is ki szeretnénk számolni bizonyos fizikai mennyiségeket. Erre a fázishatár görbéken dolgozó Gibbs sokaságú⁵ és Gibbs-Duhem integráláson⁶ alapuló módszerek esetén nincs lehetőség. Fázisegyensúlyok nélkül érdemesebb több rövidebb szimulációból egyszerű sokaságátlagokat számolni, mint azokat hosszabb szimulációk fluktuációs mennyiségeiből számolni, mivel a fluktuációs mennyiségek mindig nagyobb statisztikus hibával terheltek.

- 7. Az 5.2 táblázatban öt, sőt hét jegyre megadott illesztett paraméterek is megjelennek. Valóságos ez a pontosság? Mekkora a hibája egy ilyen illesztésnek? Ugyanez vonatkozik a következő fejezet 6.3 táblázatára is.

Az említett táblázatokban megjelenő paramétereket az idézett irodalmakból vettük. Az illesztések hibáit a szerzők nem adták meg, de az bőven belül lehet a megfelelő fizikai mennyiségek kísérleti hibáin, mivel a legtöbb esetben egyszerű sima függvények illesztéséről van szó. Teljes mértékben egyetértek Opponensemme, hogy nincs értelme hét értékes jegyre megadni egy illesztéssel meghatározott potenciálparamétert. Saját tapasztalataimból merítve a 4, maximum 5 értékes jeggyel történő közlésnek van értelme. Fontos azonban megemlíteni, hogy a különböző potenciálparaméterekre a termodinamikai tulajdonságok különböző "érzékenységet" mutatnak. Azt, hogy egy paramétert hány értékes jegyre érdemes megadni, érzékenység analízissel lehet megállapítani⁷.

- 8. Ha a szimulációt reális rendszerekkel hasonlítja össze, mennyire lehet fontos hibaforrás, hogy a molekulák közötti kölcsönhatás valójában nem bontható fel teljes párerőkre? Mekkora korrekciót jelentenek pl. a háromtest-erők?

Többrészesekes rendszerek potenciális energiája az alábbiak szerint bontható fel a külső potenciál (w_1), a párpotenciálok (w_2), a három-test kölcsönhatások (w_3) és magasabb rendű járulékok összegére:

$$w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i w_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} w_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i < j < k} w_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (12)$$

Irodalmi források⁸ alapján elmondhatjuk, hogy pl. argon esetén a rácsenergia 10%-át a w_2 -kél magasabb rendű tagok járuléka adja. Ez lényegesen több lehet a nagy polarizálhatóságú molekulák alkotta fluidumokban, amelyekben az Axilrod-Teller-féle háromtest kölcsönhatások fontosabb szerepet játszanak. Az effektív párpotenciál definiálásánál feltételezzük, hogy

$$w(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \simeq \sum_i w_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} w_2^{eff}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (13)$$

vagyis a magasabb rendű kölcsönhatások egy részét az effektív párpotenciálba foglaljuk. Ezzel a magasabbrendű kölcsönhatások járulékát formálisan csökkenteni tudjuk, és matematikailag könnyebben kezelhető formulákhoz juthatunk.

⁵A.Z. Panagiotopoulos, 1987, *Molec. Phys.*, **61**, 813.

⁶D.A. Kofke, 1993, *Molec. Phys.*, **78**, 1331.

⁷T. Kristóf, J. Liszi, Sensivity Analysis of the Vapour-Liquid Phase Equilibria of Liquid Carbon Disulphide, 1996, *Z. Phys. Chem.*, **194**, 263.

⁸M.P. Allen, D.J. Tildesley, ComputerSimulation of Liquids, 2001, Clarendon Press, Oxford.

- 9. *A nem-egyensúlyi molekuláris dinamika leírásában fölösleges kitérőnek látszik a korrelációs függvényekre épülő diszkusszió: itt két szembeáramló „színtöltés” stacionárius áramlásának direkt számítása történik.*

Egyetértek opponensemmel, a megfelelő diszkusszióra nem okvetlenül lett volna szükség.

- 10. *Pórusokban a fal nem csak határfeltételt jelent, hanem fizikai tulajdonságai vannak: tapadás, surlódás, ütközés. Mit tartalmaz ezekből a bemutatott elmélet?*

Dolgozatomban a pórusok falát egy, a geometriának megfelelő eltolt és csonkolt Lennard-Jones fal-potenciállal (lásd (6.18) egyenlet) vettem figyelembe. Az eltolás és a vonzó rész levágásával egy puha fal-potenciálhoz jutottunk. A puha fal és a puhagömbi részecskék reálisabban modellezik a fallal történő rugalmas ütközéseket, mint a megfelelő merev rendszerek, arról nem is beszélve, hogy a molekuláris dinamikai algoritmusok így könnyebben kezelhetők, mint szakadáson merevgömbi potenciál esetén. Ez a fal-potenciál a tapadást nem veszi figyelembe, mivel a Lennard-Jones falpotenciál vonzó részét levágtuk.

Veszprém, 2011. március 31.

Szalai István