

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

Mindenek előtt szeretném megköszönni Gránásy Lászlónak, az MTA doktorának dolgozatom alapos és gondos értékelését és részletekbe menő kérdéseit. Az egyes kérdésekre, megjegyzésekre az alábbiak szerint válaszolok:

- 1. *A disszertáció jelentős részében központi szerepet játszanak a Mean Spherical közelítésen (MSA) alapuló elméletek. Milyen változás várható az eredményekben, ha MSA helyett a Percus-Yevick vagy a Hypernetted Chain közelítést alkalmazná?*

A Percus-Yevick (PY) integrálegyenletet elsősorban "short-range" párpotenciálokra alkalmazzák, s így párkorrelációs függvények szintjén a legjobb eredményeket az ún. merevtörzs potenciálokra érték el. A PY egyenlet pontos eredményeket szolgáltat olyan "puhagömbi" potenciálokra is, amelyek egy véges részecske távolság felett zérussal egyenlők. Vonzó potenciált is tartalmazó izotróp potenciálokra – pl. derékszögű potenciálvölgy modell (1.32 egyenlet a dolgozatban) – szintén sikeresen alkalmazható az elmélet. Anizotróp "long-range" potenciálokra mint a dipólus-dipólus kölcsönhatás csak a megfelelő levágásokkal alkalmazható az elmélet, ami durva közelítéshez vezet. Amennyiben a dipólus-dipólus kölcsönhatás csak az érintkező részecskék felületén hat (dipolar sticky hard spheres), úgy a PY elmélet alkalmazható, és a megfelelő modell keretében jó eredményeket szolgáltat¹. A Hypernetted Chain (HNC) közelítés ill. az abból lezármaztatott Linearized Hypernetted Chain (LHNC), a Quadratic Hypernetted Chain (QHNC) és a Reference Hypernetted Chain (RHNC) közelítések alkalmasak a "long-range" potenciálok, így a dipólus-dipólus kölcsönhatás kezelésére is. A HNC közelítés az (1.29) lezárással definiált, az LHNC és a QHNC közelítésekhez az (1.29) egyenlet logaritmikus tagjának és a korrelációs függvények megfelelő rendű sorfejtésével juthatunk. Az RHNC közelítés során az (1.29) lezárást a referencia rendszerre (többnyire a merevgömb fluidum) vonatkozó "bridge function"-al egészítik ki. Az MSA elmélet durva hibája, hogy a (2.3) és a (2.4) egyenletekben szereplő szférikus korrelációs függvényekre ($c_{HS}(r_{12}), h_{HS}(r_{12})$) a PY elmélet által meghatározott merevgömbi megoldást adja, holott nyilvánvaló (lásd a megfelelő MC szimulációs eredményeket), hogy egy dipoláris fluidum korrelációs függvényeinek szférikus részére is van hatása a dipólus-dipólus kölcsönhatásnak. A szférikus részt az MSA-hoz hasonlóan az LHNC is rosszul közelíti. A QHNC és RHNC lezárások a szférikus korrelációs komponensekre is korrekt közelítést nyújtanak, de ezek csak numerikusan adhatók meg. Mint láttuk, az MSA elmélet $y \lesssim 1$ dipóluserősség tartományban ad jó közelítést a dielektromos permittivitásra. Ezzel szemben az RHNC ill. QHNC közelítések $y \lesssim 2$ dipóluserősségig jó közelítést adnak. Hasonló a helyzet a különböző termodinamikai tulajdonságok tekintetében is. Ennek azonban ára van: egyik közelítésben sem oldható meg analitikusan a megfelelő integrálegyenlet, és a dielektromos permittivitásra, szabadenergiára sem származtathatók zárt, analitikus formulák.

¹D. Gazzo, Dipolar sticky hard spheres within the Percus-Yevick approximation plus orientation linearization. 2010, *J. Chem. Phys.*, **133**, 034511.

- 2. Fejtse ki részletesebben, hol követett el hibát Kalikmanov a dielektromos permittivitásra vonatkozó levezetés során!

Kalikmanov a dielektromos permittivitást (hozzánk hasonló módon) a rendszer szabad-energiájának elektromos térerősség függéséből származtatta. Ehhez a szabadenergiát a Ruelle-féle perturbációs összefüggéssel (lásd 1.3.5 fejezet) közelítette. Ahhoz, hogy dielektromos permittivitást kapjunk, legalább $O(E^2)$ -rendben kell megadnunk a szabadenergia térfüggését. A számítások során Kalikmanovval együtt végtelen prolát ellipszoid alakú mintát feltételeztünk, mert ebben az esetben a külső elektromos térerősség azonos a minta belsejében ható ún. Maxwell-féle térerősséggel ($\mathbf{E} = \mathbf{E}_{ext}$). A külső tér kezelését ez a feltétel megkönnyíti, azonban a perturbációs integrálok számítása nehezebb lesz, nagyobb körültekintést igényel. A teljes térre integrálandó függvényeket ($\sim 1/r^n$) "long-range (LR)" $n = 3$ és "short-range (SR)" $n > 3$ függvényekre osztottuk. (A LR-függvények teljes térre vett integráljának értéke függ a minta alakjától, míg a SR-függvények esetén az független a minta alakjától.) A számítások során kiemelkedő jelentősége van az ún. de Gennes-Pincus² integrálnak

$$I_{GP} = \int_{r_{12} > \sigma_{HS}} d^3 r_{12} \frac{1 - 3 \cos \theta_{12}}{r_{12}^3}, \quad (1)$$

mivel ennek kiszámítására vezethető vissza a 2.4.2 fejezet több integrálja is. Ez az integrál egy LR-függvény integrálja, amelynek végtelen prolát ellipszoid alakú mintára számított értéke $I_{GP} = -\frac{4\pi}{3}$. Gömbi szimmetriát feltételezve az integrál értéke 0, mivel $d^3 r_{12} = dr_{12} d\theta_{12} d\phi_{12} r_{12}^2 \sin \theta_{12}$ alapján a θ_{12} szerinti határozott integrál 0 értéket szolgáltat. Ezt az integrált Kalikmanov is helyesen kezelte. Nem vette azonban észre, hogy az

$$a_D(r_{12}, \rho) = \int d^3 r_3 \frac{1 + 3 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \cos \alpha_3}{(r_{13} r_{23})^3} g_0(r_{13}, \rho) g_0(r_{23}, \rho), \quad (2)$$

függvény az r_{12} változó szerint szintén LR függvény, ezért a végtelen prolát ellipszoidon számítandó integrálja nem helyettesíthető egy gömbszimmetrikus mintán történő integrálással. Megmutattuk, hogy az $f(r_{12}, \theta_{12}) = \int \int d\omega_1 d\omega_2 \cos(\theta_1) a_D(r_{12}, \rho) D(\omega_{12}, \omega_1, \omega_2) \cos(\theta_2)$ függvény teljes térre való integrálja az I_{GB} de Gennes-Pincus integrál kiszámítására vezethető vissza, és az Kalikmanovval szemben nem 0 eredményt ad. (Kalikmanov a (2) egyenlet $(r_{13}^3 r_{23}^3)$ nevezője alapján $1/r_{12}^6$ -os függést, azaz SR viselkedést feltételezett, ami nem igaz, és így az integrálás sem végezhető el egy gömbi mintán.) Levezetése során a 2. hibát az

$$a_\Delta(r_{12}, \rho) = \int d^3 r_3 \frac{3 \cos^2 \alpha_3 - 1}{(r_{13} r_{23})^3} g_0(r_{13}, \rho) g_0(r_{23}, \rho) \quad (3)$$

integrál számításakor követte el. Azt helyesen állapította meg, hogy az integrál által definiált függvény az r_{12} változójában SR-függvény, és az integrálás gömbi mintán is elvégezhető, ám a konkrét számolások helyett az integrál értékét egy korábbi publikációjából vette³. Az idézett közleményben az integrált egy különálló Appendix-ben vizsgálja, ennek ellenére hibát vétett integrációs változók konverziójában, és így helytelen numerikus végeredményt kapott. A két hiba végül egy, a dielektromos permittivitásra vonatkozó helytelen analitikus végeredményben jelent meg.

²P.-G. de Gennes, P.A. Pincus, 1970, *Phys. Kondens. Materie*, **11**, 189.

³V.I. Kalikmanov, 1992 *Physica A*, **183**, 25.

- 3. *A molekulák geometriájának figyelembe vételére az egyik hatékony eljárás a Rosenfeld-féle ún. Fundamental Measure Theory. Várható-e, hogy ezen az alapon az elliptikus geometriájú folyadékkristály molekulák pontosabb leírása adható meg, mint ami a disszertációban szerepel? Ha igen, mi a disszertációban ismertetett módszer-választás motivációja?*

Irodalmi eredmények alapján elmondhatjuk, hogy a Fundamental Measure Theory (FMT) pontosabb leírást szolgáltat a merev konvex test alakú részecskék anizotróp fázisaira (a megfelelő fázisátalakulásokra), mint az Onsager típusú elméletek⁴. Monte-Carlo vagy molekuláris dinamikai szimulációkkal összehasonlítva pontosabban írja le az anizotróp fázisokat, mint az általam használt Onsager elméletek⁵. Az FMT a szimulációkkal összhangban általában kisebb sűrűségekre adja az izotróp-nematikus fázisátalakulást, mint az Onsager típusú elméletek. A fő probléma az FMT alkalmazásával, hogy a gömbi alaktól eltérő konvex testek esetén a Rosenfeld-féle súlyfüggvények⁶ csak bonyolult (sokszor csak közelítőleg meghatározható) alakban adhatók meg. Így az esetek többségében a súlyozott sűrűségek kiszámítása sem triviális. Az FMT funkcionál minimalizálása csak iteratív úton lehetséges, amit a fázisegyensúlyok számítása esetén ismételt iterációk követnek. A folyadékkristályos anyagok leírásában alapvető szerepe van a merev mag szabadenergia járulékának, de tudjuk, hogy az attraktív kölcsönhatások figyelembe vétele is fontos a pontos leíráshoz. A diszperziós kölcsönhatások az FMT alapján nem tárgyalhatók, azokat újabb perturbációs tagokkal lehet figyelembe venni, ami tovább növeli egy FMT alapú közelítés számítási igényeit. (Saját tapasztalataim szerint egy ilyen számítás időigénye megközelíti a megfelelő modell alapján történő MC szimulációk időigényeit.) Az Onsager-modell alapján történt számításainkat a modell és a módszer egyszerűsége mellett a numerikus számítások gyors kivitelezhetősége is motiválta. Mindezek mellett meg kell jegyeznünk, hogy az Onsager-elméleten alapuló számítások a fázisdiagramok topológiáját a legtöbb esetben, még a kísérleti eredményekkel összehasonlítva is jól adják vissza.

- 4. *A nano-pórusbeli elektrolit oldatok tárgyalásakor SPC/E potenciált használ a víz leírására. Hogyan változnának az eredmények más víz potenciál esetén?*

Az utóbbi időben több olyan publikáció is megjelent^{7,8,9}, amelyek a leggyakrabban használt víz modellek (SPC/E, SPC/E-mod, TIP3P, TIP4P, TIP4P-mod, TIP4P, TIP4P/Ew, TIP4P/2005) alapján a szimulációval nyerhető termodinamikai és szerkezeti tulajdonságokat hasonlítják össze a megfelelő kísérleti eredményekkel. Ezek a modellek a 6.13 ábra víz molekulájának paramétereiben és a parciális töltések helyében is különböznek. Az összehasonlításokból úgy tűnik, hogy az SPC/E potenciál $T=298$ K hőmérsékleten és $\eta = 0.55$ kitöltési tényezőnél megfelelő eredményeket szolgáltat az öndiffúziós tényezőre

⁴Y. Martínez-Ratón, E. Valesco, 2008, Nonuniform liquid-crystalline phases of parallel hard rod-shaped particles: From ellipsoids to cylinders, *J. Chem. Phys.*, **129**, 054907.

⁵T.H. Bozzo Reich, 2007, Inhomogeneous hard platelet fluids, *PhD dissertation* Düsseldorf.

⁶P. Tarazona, J.A. Cuesta, Y. Martínez-Ratón, 2008, Density Functional Theories of Hard Particle Systems, *Lect. Notes Phys.*, **753**, 247.

⁷P.T. Kiss, A. Baranyai, Sources of the deficiencies in the popular SPC/E and TIP3P models of water, 2011, *J. Chem. Phys.*, **134**, 054106.

⁸P.T. Kiss, A. Baranyai, Clusters of classical water models, 2009, *J. Chem. Phys.*, **131**, 204310.

⁹C. 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.

és néhány termodinamikai tulajdonságra is. Kétségtelen, hogy TIP4P modellek alapján számolt fázisdiagramok pontosabbak, ami arra utal, hogy gőz és szilárd fázisokban a TIP4P modellek megfelelőbbek. Az ionokra számolt diffúziós tényezők és fajlagos elektromos vezetés adatok szempontjából – véleményem szerint – nem hozna lényeges változásokat, ha az SPC/E modellt valamelyik kifinomultabb TIP4P modellel helyettesítenénk. A dolgozatban számolt eloszlás és korrelációs függvények valószínűleg változnának, és jobban közelítenék a kísérleti eredményeket, amelyek pórusokban még váratnak magukra.

- 5. *Tervezi-e a tanulmányozott fázisátmenetek időfüggő vizsgálatát, pl. a klasszikus dinamikus sűrűség funkcionál technika keretében?*

Az utóbbi időben kutatómunkám súlypontja egyre inkább a mágneses folyadékok és az elektrokoreológiai fluidumok szerkezetének, fázisátalakulásainak és alkalmazásaik kutatása felé tolódott el. Ezen fluidumokban a külső terek hatására bekövetkező láncképződés dinamikájának tanulmányozásához hasznos segédeszköz lehet a dinamikus sűrűségfunkcionál technika. A dipoláris fluidumok külső tér hatására bekövetkező nukleációjának szintén ígéretes eszköze ez a módszer. Ilyen értelemben a válaszom: igen, kutatási munkám során tervezem a dinamikus sűrűségfunkcionál technika alkalmazását.

Veszprém, 2011. március 31.

Szalai István