

Vélemény
Szalai István
Fluidumok fázisegyensúlyi és szerkezeti tulajdonságainak statisztikus
mechanikai vizsgálata
című értekezéséről.

A dolgozat mintegy 180 oldalból áll a hivatkozásokkal és a bevezetéssel, a jelölések jegyzékével együtt. Az utóbbira nagy szükség van, hiszen nagyon sok képlet, kifejezés található a dolgozatban. A megértést könnyítendő van egy részletes, 15 oldalas általános statisztikus mechanikai bevezető, amelynek speciális kiegészítései minden fejezet elején megjelennek segítendő az olvasót az adott fejezet fogalmi előzményeinek a megértésében. A dolgozat 5 önálló témakörből áll, mégsem érzem inkoherensnek sőt, szinte monográfiaszerűen tárgyalja a különböző területek fázisegyensúlyait és a kapcsolódó termodinamikai potenciálfüggvények meghatározását, amelyek bizonyítják, hogy az írójuk otthon van az integrálegyenletek, a mágneses folyadékok, a dielektromos viselkedés, a folyadékkristály modellek és a szimulációs algoritmusok világában is.

Összefoglalva az elsődleges benyomásomat a munka nagyon kiérlelt, mintegy másfél évtized kutatásait összefoglaló anyag, gondosan szerkesztve és figyelemmel gépelve. Ez arra utalna, hogy a bíráló kényelmes helyzetben van, hiszen nem kell küzdeni a nyelvezettel, a pontatlan fogalmazással és az előzmények ismeretének hiányával. Más szempontból viszont nehéz olvasmány. A dolgozat ugyanis 45 közlemény tömör tartalma!

A második fejezet dipoláris molekuláris fluidumokkal foglalkozik. Három rövid alfejezet ismerteti a szükséges elméleti minimumot a saját eredmények megértéséhez. Az integrálegyenletek fénykora a hatvanas-hetvenes évekre tehető, amikor a számítógépes szimulációk hiányában elméleti megoldásokkal próbáltak közelebb kerülni a fluid szerkezetek megértéséhez. A nyolcvanas évek közepére a számítógépes szimulációk elterjedésével ez az igény csökkent. Véleményem szerint a numerikusan iterálható integrálegyenletek marginálissá váltak. Fontos maradt viszont az analitikus megoldások szerepe, mert elegánsak és zárt képlet alakjában is kiváló közelítéseket adnak általában a híg tartomány irányából. A szerző által választott MSA megoldás Yukawa potenciállal, amely az analitikusan nem kezelhető Stockmayer-fluidumot helyettesítette, a szimulációval megegyező eredményt ad a

folyadék-gőz egyensúlyra úgy, hogy közben analitikus megoldásuk van a szabadenergiára és a dielektromos állandóra is. Kiterjesztik a modell megoldásait külső tér esetére, több komponensre és vizsgálják a nemlineáris dielektromos effektust is. A fejezet második részében perturbációelméleti kezelését mutatják be a Stockmayer-fluidumnak, amely standard modellje a dipoláris folyadékoknak: egy pontdipólus és egy Lennard-Jones potenciál.

Ez az egy fejezet 10 publikáción alapult!

Én többször felvettem már a homogén elektrolit oldatok elmélete kapcsán, hogy a szemléletes, didaktikus, de elavult Debye-Hückel elmélet mellett, mintegy említésképpen mutassuk meg az MSA analitikus megoldásegyenleteit is a fizikai-kémia oktatásban. Az itt szereplő analitikus eredmények is egy speciálkollégiumba illő anyagot képeznek.

Kérdések, megjegyzések a 2. fejezethez:

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

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

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.

Bevallom, a 3. fejezet áll legtávolabb tőlem, mivel mágneses folyadékokkal soha sem foglalkoztam. Az irodalmi előzmények is frissebbek, mint az előző fejezetre vonatkozóan. Ez a fejezet nem kevésbé tömény, mint az előző. A meghatározott fázisdiagramok bi-, és polidiszperz rendszerek és párhuzamos falak közé zárt fluidumok is vannak. Az elméleti megoldásokat a megfelelő szimulációkkal történő összehasonlítás igazolja.

Kérdések, megjegyzések a 3. fejezethez:

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.

A 4. fejezet a folyadékkristályok fázisegyensúlyával foglalkozik. Ezek a rendszerek, még akkor is, ha a speciális intermolekuláris kölcsönhatásoktól eltekintünk is, pusztán az alakjuk alapján is változatos fázisdiagramokat tudnak képezni. Mindenképpen dicséri a szerzőt, hogy bár továbbra is elsődlegesen fázisdiagramokat és szabadenergiát határoz meg, az előzőektől lényegesen különböző elméleti alapvetéseket kezel magabiztosan. A korábbi fejezetekből mintegy következően a szerző először a külső tér hatásának fázishatárokat módosító szerepét

vizsgálja. Majd különféle 2-dimenziós modelleket vizsgál. Ahogy az eddig is történt, elméleti számításait szimulációkkal összevetve értékeli.

Kérdések, megjegyzések a 4. fejezethez:

A bevezetésben, ahol a szerző korrektül a nematikus kristály kettős jellegét említi, mindenképpen hozzátettem volna, hogy folyadék vagy általában a fluid fázis definíciója mechanikai. Fluid az, amelyet tetszőlegesen kis nyírófeszültség is makroszkopikusan észrevehető alakváltoztatásra kényszerít. Az üveg fázis is rendezetlen, mégis szilárd.

A kétdimenziós rendszerek sokszor bírnak speciális viselkedéssel a statisztikai leírás során. Legjobb példa erre a Green-Kubo transzport integrálok elméleti divergenciája. Egy másik példa erre, hogy merev korongok is egy másodrendű átalakulással alkotnak hexagonális rácsot. Ezért nem meglepő, hogy erősen aszimmetrikus alakú részecskékre is ezt tapasztalta a jelölt.

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 kémiai 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 préda.

Kérdések, megjegyzések az 5. fejezethez:

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? 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?

A 6. fejezet elektrolitokat szimulál nanopórusokban MD és NEMD módszerekkel. Tanulmányoz egyen- és váltóáramú vezetést egyszerű modellre, póruson belüli szerkezetet, illetve az elektromos vezetés pórusmérettől való függését is. Végül egy realisabb modell, KCl ionoknak SPC/E vízmodellel leírt oldatát vizsgálja szintén szerkezetre, valamint fajlagos vezetésre vonatkozóan.

Kérdések, megjegyzések a 6. fejezethez:

Az SPC/E model 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. Az fagyási hőmérséklete 215K. Most megjelent cikkünkben azt is megmutattuk, hogy a folyadék párkorreláción túlmenő szerkezetét is rosszul becsüli.

Összefoglalva nagyon jó véleményem van a dolgozatról két okból is. Az egyik, hogy a jelölt széleskörű ismeretekkel rendelkezik folyadékok statisztikus mechanikájának a területén, s ismereteit magabiztosan alkalmazza. Bár a dolgozatban nem találtam kiugró eredményt, amely valamely kérdésben forradalmi újdonsággal szolgált volna, viszont egyenletesen magas színvonalú és érdekes problémák igényes megoldásait szép számmal. A széleskörű ismereteket annál is inkább értékelem, mert egyre több példát lehet látni, ahol a kutató ugyanazt a kereket hajtja és darálja le sorozatban ötlettelen közleményeit.

A másik ok, a nagyon pontos, figyelmes megírás és szerkesztés, ami miatt példamutatónak tartom a dolgozatot. A bevezető elolvasása hazai pálya volt nekem, de nem találtam egyetlen elírást sem, ami azt eredményezte, hogy a későbbiekben már nagyvonalúan olvastam a dolgozatot, talán ezért is hiányzik ebből a bírálathoz a szokott nyelvi pontatlanságokról és szerkesztési figyelmetlenségekről szóló rész.

A dolgozat (nem kevés!) 26 tézis pontját új tudományos eredményként elfogadom. Meg vagyok győződve arról, hogy Szalai István az MTA doktora címet kételyek nélkül megérdemli. Én teljes egészében támogatom.

Budapest, 2011. január 20.

Baranyai András
a kémiai tudományok doktora