

Bírálat

Imre Attila MTA doktori értekezéséről

Imre Attila „Stabilitás és fázisátmenet kondenzált fázisokban” című MTA doktori értekezése közel két évtized szerteágazó témájú kutatási eredményeit egy jól megválasztott gondolati láncra felfűzve tárgyaló, érdekes és szép munka. (Az említett gondolati vezérfonalat az értekezés címe kiválóan kifejezi.) A disszertáció 31, rangos nemzetközi folyóiratokban megjelent cikkeken alapul. A disszertációban a szerző további 38, hasonlóan rangos publikációja kerül említésre, anélkül, hogy ezen cikkek főbb eredményeit a disszertáció tartalmazná. Mindez azt mutatja, hogy a szerző mögött nem csak eredményes, hanem igen sokoldalú tudományos pályafutás is áll – az értekezésből kimaradt publikációk akár egy másik, a jelen disszertációtól teljesen eltérő akadémiai doktori értekezés alapját is képezhették volna.

Maga az értekezés 122 oldal terjedelmű, és hat fő fejezetre tagolódik, amit két függelék, valamint az irodalomjegyzék egészít ki. A dolgozat összterjedelme így megközelíti a 150 oldalt. Az értekezés szép kiállítású, gondosan szerkesztett, igényes munka, az elütések, hibák, pontatlan megfogalmazások száma messze alatta marad annak a szintnek, ahol már zavaró lenne. Ilyen zavaró hibából, elütésből vagy megfogalmazásból én mindössze a következő néhányat találtam említésre méltónak. A szerző a magyar nyelvű irodalomban bevett „moltört” kifejezés helyett az angol kifejezés magyarosan átírt változatát, a „molfrakció” kifejezést használja. Hasonlóképpen zavaró a számítógépes programok „kód”-ként való emlegetése („termohidraulikai kódok”). A 76. oldal közepén hivatkozott 4.4.b ábra valójában a 4.8.b ábra. Az 5.13 ábra feliratával (109. oldal) ellentétben az ábrán nem a csúcsok értékei, hanem a helyük van feltüntetve.

A dolgozat megfogalmazása precíz, pontos, mégis gördülékeny, érthető és jól olvasható. A szerző sokszor didaktikus, olvasmányos stílusa kiemeli a feldolgozott téma tudományos érdekességét, kellemes olvasmánnyá téve ezáltal magát a dolgozatot. Az ábrák szépek és informatívak, jól segítik a dolgozat mondanivalójának megértését. Az értekezés hiányosságának tartom viszont azt a tényt, hogy az ábracímek sokszor szűkszavúak, az ábrák a disszertáció szövege nélkül, pusztán a saját jelmagyarázatuk és címük alapján nem, vagy csak nehezen értelmezhetőek. Ezek a problémák a disszertáció

olvasása közben természetesen megszűnnek, a hiányzó információ a szövegben mindig előkerül, véleményem szerint azonban a jó ábrák önkonzisztensek, azaz önmagukban is tartalmaznak minden, az értelmezésükhöz szükséges információt. A hivatalos bírálónak természetesen feladata a disszertáció első betűtől az utolsóig történő végigolvasása, azonban az átlag olvasó nem ilyen alapos, az ő dolgát mindenképpen megnehezíti az ábrák hiányos feliratozása. Mindezt azért is sajnálom, mert a disszertáció láthatóan nem azzal az igénnyel íródott, hogy csak három olvasója (a három bíráló) legyen, és alkalmas is arra, hogy a témával majdan akárcsak érintőlegesen foglalkozó fiatal kutatók számára a téma magyar nyelvű, tankönyv-szerű bevezetője legyen – jómagam biztosan kérek majd egy példányt a szerzőtől ilyen céllal. Jó ötletnek tartom viszont a disszertáció alapját képező saját publikációk, az egyéb saját publikációk és a nem saját publikációk szétválasztását nem csak az irodalomjegyzékben, hanem már a hivatkozás helyén, a szövegben is.

A dolgozat szakmai értékelése kapcsán előljáróban meg szeretném jegyezni, hogy – tudván hogy a szerző munkájának nem csekély hányadát adott ipari problémák konkrét megoldására irányuló alkalmazott kutatások teszik ki – nagy örömömre szolgált a disszertáció tisztán alapkutatási jellege, mely mögül azonban folyamatosan felsejlik a tárgyalt tudományos probléma gyakorlati jelentősége is. Az a tény, hogy a szerző sikeresen ellenállt a csábításnak, hogy alkalmazott kutatási, ipari fejlesztési eredményeit közvetlenül dolgozza fel a disszertációjában, ezeket legfeljebb a tárgyalt tudományos problémák jelentőségének illusztrációjaként használta fel, példaértékűvé teszi az értekezést minden alkalmazott kutatásban dolgozó természettudós számára.

A dolgozat felépítése logikus, jól áttekinthető. Az első fejezet egy tíz oldal hosszúságú bevezető. Noha ez a terjedelem látszólag szokatlanul hosszú ilyen jellegű dolgozatoknál, véleményem szerint egyáltalán nem indokolatlan, sőt, én a dolgozat egyik nagy értékének tartom. Az ilyen bevezetők szokásos tárgya (az ismertetendő kutatások címszavas bemutatása, a dolgozat szerkezetének ismertetése, köszönetnyilvánítás) itt sem lépi túl a szokásos másfél oldalas terjedelmet, a bevezető többi része tankönyvi jelleggel ismerteti a negatív nyomású állapotok felfedezésének történetét, termodinamikai hátterét, és oszlat el egy sor, gyakran a tudományos közvéleményben is jelen lévő tévhitet a kérdéssel kapcsolatban. Mindezt nagyszerűen egészíti ki a dolgozat első függeléke, ami a

negatív nyomású állapotok előállításának lehetséges kísérleti elrendezéseit, illetve a negatív nyomásértékek mérésének lehetséges módszereit foglalja össze. Noha a dolgozat vezérfonala nem a negatív nyomású állapotoknak, hanem a kondenzált fázisok stabilitásának és e stabilitás termodinamikai határainak a vizsgálata, a két kérdés szorosan összefügg, hiszen e stabilitási határok sokszor negatív nyomású állapotokban vannak. Mivel a negatív nyomású állapotok vizsgálata semmiképpen sem tartozik a fizika fősodrába, inkább mostohagyermeknek tekinthető, noha elméleti érdekessége mellett gyakorlati-technológiai vonatkozásai is feltétlenül fontos területté teszik, és a témában magyar nyelvű irodalom gyakorlatilag nem létezik, a szerző számára mindenképpen megfontolásra ajánlom a jövőben egy magyar nyelvű könyv esetleges megírását a bevezetés és az első függelék alapján, az ott ismertetettek kibővítésével.

A dolgozat fő részét a második-ötödik fejezetek képezik, itt mutatja be a szerző részletesen az általa négy különböző témakörben elért eredményeket. A második fejezet, mely a folyadék-gőz spinodális – elsősorban állapotegyenletek segítségével történő – meghatározásának problémakörét járja körül igen alaposan, számomra rögtön a dolgozat egyik csúcspontja volt. Rendkívül szellemesnek és inspirálónak tartom azt a gondolatot, hogy az említett stabilitási határt az egyensúlyi gőz-folyadék határfelület tulajdonságaiból származtassuk. Noha a fejezet végén a hélium spinodálisának kísérleti adatokból való származtatásának ismertetése rávilágít a módszer korlátaira is, nevezetesen hogy a módszer kísérletileg továbbra is igen nehezen hozzáférhető adatokat (a folyadékfelszín alatti laterális nyomásprofil ismeretét) igényelne, a számítógépes szimulációs vizsgálatok előtt – ahol ezek a profilok sokszor különösebb probléma nélkül számíthatóak – a módszer tágra nyitja a kaput.

A harmadik fejezet az üvegesedés, az izotróp-nematikus átmenet és az olvadáspont hőmérséklet- és nyomásfüggésének vizsgálatával foglalkozik. A p - T fázisdiagramon a fenti fázisátmeneteket leíró görbéknek a negatív nyomású tartományra való kiterjesztésével új, az átmenetet a dielektromos relaxáció változásán keresztül detektáló félempirikus egyenletek felállításával sikerült megmutatni, hogy ezen fázisátmenetek sokszor különböző alakúnak gondolt görbéi egymással analógok, a lefutásuk közötti különbséget csak az okozza, hogy a pozitív nyomású tartományban a teljes görbének más és más szakaszai válnak láthatóvá. Ez a fejezet, noha szintén elegáns

módszerekkel kapott érdekes eredményeket mutat be, véleményem szerint jelentőségében némiképpen alatta marad a dolgozat többi részében bemutatott eredménynek. Véleményemet, úgy tűnik, valamilyen mértékbe a szerző is osztja, erre utal az a tény, hogy e fejezet terjedelme lényegesen kisebb a többi saját eredményt bemutató fejezeténél.

A negyedik fejezet a többkomponensű rendszerek folyadék-folyadék fázisátmeneteivel foglalkozik. Ez a fejezet bemutat egy sor saját kísérleti eredményt is, az ismertetett kísérletek igen elegánsak és alaposak, noha nem feltétlenül könnyen kivitelezhetőek voltak. A kritikus elegyedési pont negatív nyomású tartományban történő detektálására alkalmas kísérleti módszereknek szép összehasonlító összefoglalását adja a 4.2. táblázat. A fejezet fő mondanivalója annak demonstrálása, hogy az egymással korlátozottan elegyedő folyadékok alsó és felső kritikus elegyedési pontja a p - T síkon egyetlen „mestergörbére” esik, és e görbe lefutása minden rendszerben azonos. Igen didaktikus, ahogy a szerző ehhez a végkövetkeztetéshez az alsó és felső kritikus elegyedési pont hét lehetséges különböző lefutását illusztráló 4.3 ábrától indulva jut el – a megoldás kulcsgondolata most is az, hogy a görbe negatív nyomású tartományra való kiterjesztése fedi fel az analógiákat, az említett hét különböző lefutás annak a következménye, hogy a pozitív nyomású tartományban a mestegörbének rendszerenként más és más része válik csak láthatóvá.

Az ötödik fejezet a kritikus pont feletti víz tulajdonságaival, a Widom vonalak helyének feltérképezésével és ezen eredmények gyakorlati alkalmazásaival foglalkozik. Az én ízlésemnek ez a fejezet túlságosan alkalmazott jellegű, olyan kérdések vizsgálatának, mint hogy például egyes termohidraulikai programok általános pontosságának megtartása milyen sűrű hőmérséklet-beosztást igényel a Widom régióban, véleményem szerint nem feltétlenül egy tudományos értekezésben van a helye (noha ezek a kérdések kétségtelenül fontosak, a vizsgálatok alaposak voltak, ezek leírása pedig világos és lényegretörő). Mindazonáltal ez a fejezet is tartalmaz annyi fontos alaptudományos eredményt – itt elsősorban is arra a felismerésre gondolok, hogy a kritikus pontból a p - T síkon nem egyetlen Widom vonal, hanem Widom vonalak serege indul ki – ami „elbír” néhány, talán túlságosan is alkalmazott jellegű eredményt

A hatodik fejezet a dolgozat – tézispontokat is tartalmazó – rövid, lényegretörő összefoglalása, míg az eddig még nem említett második függelék a disszertációban szereplő állapotegyenletekről ad egy rövid áttekintést.

Összefoglalva, Imre Attila disszertációja kiváló munka, mely mind tartalmi, mind pedig formai szempontból messzemenően eleget tesz az MTA doktora fokozat megszerzésével szemben támasztott követelményeknek. A dolgozat téziseit új tudományos eredményeknek fogadom el. Mindezek alapján az alább ismertetendő kérdéseimre adott válaszoktól függetlenül javaslom az értekezés nyilvános vitára bocsátását, és sikeres védelem esetén az MTA Doktora fokozat odaítélését.

Az értekezéshez az alábbi kérdéseket és megjegyzéseket fűzöm.

- Szerző azt írja a 18. oldalon, a víz folyadék-gőz spinodálisának lefutása kapcsán, hogy *„...máig nem dőlt el az a több évtizedes vita, hogy melyik forma a helyes. Egyelőre úgy tűnik, hogy inkább a minimummal rendelkező folyadék-gőz spinodális létre van több közvetett bizonyíték.”* Az általam ismert irodalomban ez a kérdés az ellenkező irányba látszik eldőlni: egyre több bizonyíték utal a túlhűtött vízben egy második, folyadék-folyadék kritikus pont létre, mely azonban a monoton lefutású spinodális létrevel lenne összeegyeztethető.

- Szerző azt írja a 33. oldalon, hogy *„A 2.7/a egyenleten alapuló LV spinodális számítási módszer [...] ellenőrzéseként megvizsgáltuk [...], hogy a kapott határfelület-vastagságok illetve a tangenciális profilok integrálásából kapott felületi feszültségek megegyeznek-e a kísérletileg kapott értékkel...”* Véleményem szerint ez nem az említett számítási módszernek, hanem a szimulációkban használt potenciálmodelleknek az ellenőrzését jelenteti.

- Folyadék-gőz határfelületek szimulációs vizsgálatánál az eredményeket ismeretlen nagyságú rendszeres hibával terheli, ha a határfelületi réteget külső koordináta rendszerben, a szimulációs dobozhoz viszonyítva definiáljuk. Ennek oka az, hogy a

felületet kapilláris hullámok érdesítik, a nagyobb amplitudójú hullámok ritkábban (térbelileg távolabb) követik egymást mint a kisebb amplitudójúak. Ezért például a felület 10-90 szélessége a doboz kersztmetszetétől is függ, hiszen a felület valódi szélességén kívül a kapilláris hullámok hatását is mutatja. Ezért a szakirodalomban az utóbbi tíz évben fokozatosan elterjedtek a szimulációk során nyert valódi („intrinsic”), tehát a kapilláris hullámok által korrugált határfelület azonosítására szolgáló módszerek, illetve fizikai mennyiségek ezen valódi határfelülethez viszonyított profiljának a számítása. Például az így számítható „intrinsic” sűrűségprofil nem tangens hiperbolikus függvénnel írható le, hanem – a folyadékok párkorrelációs függvényéhez hasonlóan – több maximum és minimum után cseng le a tömbfázisbeli értékhez. Úgy vélem, hogy a hélium folyadék-gőz határfelületének szélességére vonatkozó adatok 2.19.b ábrán látható nagy szórása is ennek tudható be – a tangens hiperbolikus függvény illesztéséből nyert 10-90 vastagság nem a valódi határfelületre jellemző adat. Kérdésem ezzel kapcsolatban az, hogy mi a szerző véleménye arról, hogyan változnának meg a szimulációkból nyert nyomásprofilok, ha a valódi határfelülethez viszonyítva számítanák azokat, pontosabbá tenné ez a spinodális becslését, vagy csak módosítani kellene az eljáráson?

- Laterális nyomásprofilok számításának egyik problémája nagy (parciális) töltésekkel rendelkező rendszerekben az elektrosztatikus kölcsönhatások hosszútávú korrekciójának figyelembe vétele adott szelet laterális nyomásának számításánál. A reakcióter-korrekció módszere nem működik két nagyon eltérő dielektromos állandójú fázis találkozásánál (pl. víz-gőz határfelület), az elektrosztatikus kölcsönhatás Ewald összegzés során használt hosszútávú korrekciója pedig nem páronként additív, így alkalmazása a teljes rendszer egy részének (pl. a felülettel párhuzamos adott szelet) tekintetében problémás. Kérdésem, hogy hogyan kezelték ezt a problémát a laterális nyomásprofil vízben történő számításakor, és mekkora hibát jelenthet mindez a spinodális helyzetében.

- Szerző azt írja a 61. oldalon: „*A jelenlegi elméletek és közvetett [...] kísérleti eredmények szerint a víznek az általunk ismert normál folyadék változatán kívül van egy sűrűbb folyadék módosulata is...*” Ez az állítás több rendben is pontosításra szorul. Egyrészt a víznek legalább három folyadékmódosulata ismert, melyek között csak a

fázisátalakulások elsőrendű volta a kérdéses; a két alacsonyabb sűrűségű módosulat (low density water, high density water) között egyre több jel utal a fázisátmenet elsőrendű voltára (lásd még a disszertációhoz fűzött első megjegyzésemet is). Másrészt az általunk ismert, termodinamikailag stabil víz nem azonos az említett, kisebb sűrűségű módosulattal, hanem a két módosulat szuperkritikus állapotának tekinthető (a különbség tehát a gáz és gőz közötti különbséggel analóg).

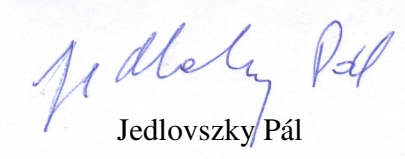
- Az egykomponensű rendszerek fázisdiagramját tárgyaló tankönyvekben szereplő tipikus példa, hogy a víz p - T fázisdiagramján a fagyásponti görbe a szokásossal ellentétes lefutású, azaz alacsonyabb hőmérsékleteken nagyobb nyomások felé halad. Ennek a jelenségek tankönyvi magyarázata pedig a víz sűrűséganomáliáján alapul, azaz azon a tényen, hogy alacsonyabb hőmérsékletek felé haladva a víz, majd a jég sűrűsége csökken. A dolgozat 3. fejezetének legfontosabb állítása az, hogy minden olvadásponti görbe lefutása irányt vált, az olvadási hőmérséklet értéke egy adott (esetleg negatív) nyomásértéknél maximumot mutat. Jól értem tehát, hogy ez alapján a víz fázisdiagramja nem is „szokatlan lefutású”, legfeljebb az olvadásponti görbe más részlete látható pozitív nyomáson? Ezek szerint a sűrűségmaximumnak is egy általános tulajdonságnak kellene lennie, legalábbis a nyomás negatív értékek felé való kiterjesztése után? Vagy valamit félreértettem?

- A 3. fejezet egyik fontos állítása az, hogy az olvadásponti görbe mindig leírható töréspont feltételezése nélkül az mSG egyenlet (3.9. egyenlet) segítségével. Korábban ezen görbék egy részét csak egy töréspont feltételezésével tudták leírni, a töréspont pedig megadta a különböző folyadékfázisok (poliamorf módosulatok) közötti átmenet görbéjének kezdőpontját. Ezért azon anyagoknál, ahol ilyen töréspont feltételezésére szükség volt, feltételezték több folyadékfázis létét akkor is, ha azok kísérletileg nem voltak ismertek. A dolgozat eredményei alapján ez a feltételezés nem feltétlenül helytálló. Kérdésem, hogy noha a szelén és a foszfor olvadásponti görbéjét is kitűnően írja le az mSG egyenlet (3.14.e ill. f ábra), azaz a görbén nincs töréspont, ezen anyagoknak tudott, hogy létezik több folyadékfázisa (poliamorf módosulata) is. Van valamilyen kapcsolat az ezen folyadékfázisok közötti görbe kezdőpontja és a töréspont

nélküli olvadásponti görbe lefutása között, vagy a törésponttal együtt ezt a kapcsolatot is „kidobtuk az ablakon”?

- A 78-79 oldalon szereplő 4.1 és 4.2 egyenleteket nem teljesen értem. Mire vonatkozik az egyenletek végén a '+...' jelölés? Az egyenletek nekem befejezettnek tűnnek, nem látom, hogyan kellene folytatódniuk. Az egyenletekben szereplő változók magyarázata szerint σ_0 ill. ϵ_0 a fajlagos vezetőképesség illetve dielektromos permittivitás „referencia nyomáson (atmoszférikus vagy nulla)” vett értéke. Az egyenletek alapján azonban a fajlagos vezetőképesség illetve dielektromos permittivitás értéke a kritikus nyomáson (P_c) egyezik meg ezekkel a referencia értékekkel. Kérem, hogy a szerző pontosítsa ezeket az egyenleteket, vagy magyarázza meg őket, ha esetleg én értettem volna félre.

Budapest, 2015 február 16.



Jedlovsky Pál
az MTA Doktora