

Válasz Dr. Stirling András bírálataira

Köszönöm bírálónak, hogy elvállalta dolgozatom véleményezését, és értékes észrevételeket fűzött hozzá. Köszönöm a dicsérő általános megjegyzéseket, és azt is, hogy a potenciálmodellek örökzöld problémáját többször kiemelve alkalmat ad ezzel kapcsolatos véleményem bővebb kifejtésére.

A feltett kérdésekre az alábbiakban válaszolok.

A bírálónak a mágneses folyadékok vizsgálataival kapcsolatban felvetődő kérdése, hogy az egyes sokaságokhoz tartozó, azok egyensúlyát jellemző termodinamikai potenciálfüggvényt érdemes lehet-e kiszámolni a szimulációk során, esetleg annak változását, konvergenciáját követni?

Az adott sokasághoz tartozó karakterisztikus energiafüggvény kiszámítását, amellyel az adott rendszer elvileg teljesen leírható, időnként alkalmazzák a klasszikus szimulációkban. Nagykanonikus adszorpciós szimulációk esetén pl. a nagykanonikus energiát (az angol nyelvű szakirodalomban sokszor „grand potential” elnevezéssel illetett, a belső energia kettős, entrópia és részecskeszám szerinti Legendre-transzformáltját) érdemes meghatározni, ám ennek haszna nem annyira a nagykanonikus szimulációk konvergenciájának ellenőrzésében van, hanem például – a több lehetőség közül – a kapilláris kondenzáció detektálásában (egyfajta stabilitási helyzetnek a meghatározásában). A klasszikus molekuláris szimulációk konvergenciáját elsősorban a potenciális energia követésével tudjuk hatékonyan ellenőrizni, de akár több más, az adott sokaságon könnyen számolható fluktuáló termodinamikai tulajdonság (térfogat vagy nyomás, esetleg hőmérséklet) követésével. Bár felmerülhet, hogy ezek megfelelő kombinációja az adott sokaság egyensúlyát jellemző termodinamikai potenciálfüggvényt is megadhatja, azonban a vonatkozó összefüggésben általában megjelenik egy, a szimulációkban nehezen vagy nem nagy pontossággal számolható tulajdonság (pl. entrópia, más esetben kémiai potenciál).

A potenciálfejlesztés, a meglévő potenciálok hangolása évtizedek óta egy bevett praktika. Milyen kritériumok alapján lehet megállapítani, hogy a kapott paraméterkészlet használható-e szélesebb körben, mint a fejlesztés területe?

Nagyon fontos és általános érvényű kérdéstről van szó. Alapvetően kikerülhetetlen az empiria, tehát a tesztelés szélesebb körben, a fejlesztés területén kívül eső, ám célba vett rendszerekre. A népszerű klasszikus kölcsönhatási modellrendszerek általában

atomokra és kémiai környezetükre együttesen adnak meg kölcsönhatási paramétereket (vagyis egy másik molekulában egy azonos kémiai környezettel rendelkező azonos atom ugyanazokat a paramétereket kapja), és elegendő mennyiségű, sokféle tulajdonságot meghatározó tesztszámítással ellenőrzik ezek helyességét. A gőz-folyadék egyensúlyi adatokra illesztett potenciálmodellek esetében a megbízhatóságot pl. az növeli, hogy ott egyszerre többféle termodinamikai tulajdonság reprodukálása történik (gőznyomás, ortobár sűrűségek, párolgáshő, ráadásul hőmérsékletfüggésben). A további válaszok kapcsán erre a kérdésre még visszatérek, de azt meg lehet állapítani, hogy a paraméterek transzferabilitásának eldöntésére nem nagyon ismerünk megbízható kritériumokat, és legfeljebb az említett, azonos vagy hasonló kémiai környezettel kapcsolatos feltételre lehet építeni.

A H₂S - kistömegű szénhidrogének elegye esetén érdekes szelektivitási eredményeket kaptak az adszorpciós szelektivitásokra, amelyek gyakorlati haszonnal is járhatnak. Van-e elképzelés arra, hogy milyen gyakorlati, folytonos üzemű elválasztásnak lehetnek ezek a szimulációk a hasznára?

Az utóbbi években részese voltam egy nagy üzemanyagfejlesztési kutatásnak, amelynek egyik mellékvágánya a kén-hidrogén nagyhőmérsékletű korrozivitásának vizsgálata volt, és ezzel kapcsolatosan elválasztásának (pl. gázolaj hidrogénes kéntelenítése véggázából) gyakorlati megoldásai is előtérbe kerültek. Maga a membrántechnológiai eljárás megoldott. A szelektív membrán anyaga (pl. szerves vagy szervesetlen polimerek, kristályok) és kialakítása (támasztórétegre felvitele, anyagvastagsága, szemcsemérete, a létrejövő szemcseközi terek hatása, stb.) lehet a technológia érzékeny pontja. Az említett szimulációs predikciók a membrán elválasztórétegének anyaga kiválasztásában hasznosak, esetünkben a megfelelő zeolitok kiválasztásában. Az utóbbi időben erre a célra a tisztán SiO₂ egységeket tartalmazó zeolitok kerültek előtérbe, mivel többnyire stabilabbak az alumínium-helyettesítéses zeolitoknál, és a gyakori vízadszorpció zavaró hatása esetükben kisebb. Ezekből nemcsak jó pár létező, természetes vagy eddig már szintetizált (mesterséges) rács van, hanem hipotetikus zeolitstruktúrák százezrei is rendelkezésre állnak, egyesek közülük – megfelelő kritériumok teljesülése alapján – nagy valószínűséggel a későbbiekben szintetizálhatók. Az ilyen, potenciálisan alkalmas szerkezetek felkutatásában a klasszikus atomi felbontású szimulációk felhasználása hatalmas segítség.

A metán-hidrogén elegy MFI zeoliton történő elválasztásának szimulációjából született eredmény magyarázata nagyon frappáns: az erősebben adszorbeálódó, de lomhább CH_4 molekula lemarad, a fürge, gyengébben adszorbeálódó H_2 pedig hamarabb átjut a csatornákon. Ugyanez már nem áll meg a $CO_2 - H_2$ keverékre (egy másik cikk alapján), ott a CO_2 a győztes, mivel az adszorbeálódott CO_2 blokkolja a H_2 -t. Lehet-e ezek alapján stratégiákat javasolni a H_2 kinyerésére vagy éppen elválasztására (hiszen ennek hatalmas gyakorlati jelentősége van)?

Az igazsághoz tartozik, hogy az említett membránfolyamatokat irodalomban elfogadott mechanizmusok alapján feltételeztük, tehát nem teljesen ismeretlen jelenségekről van itt szó. Amennyire tudom, a H_2 kinyerésére/elválasztására már léteznek hasonló technológiai javaslatok, és bár a kísérleti tapasztalatok alapján született tervek nem feltétlenül számolnak a tényleges mechanizmussal, nem kétséges, hogy ennek valószínűsítése a szimulációkból nagyban hozzásegíthet a hatékonyabb elválasztási stratégiák kidolgozásához.

A dinamikus MC szimuláció egy igazi tour de force, és komoly erőfeszítések vannak amögött, hogy az MD-t helyettesítsék MC-vel. Ami problémát látok az az, hogy ami nyerhető a kisebb számításigényen (kevesebb számítás az egyes lépésekben) az elveszik az időfelbontáson. Ugyanakkor az MD számítások felbontását is lehet akár térben, akár időben durvítani (coarse graining). Mi az unikális előnye a dinamikus MC-nek az MD-vel szemben?

Ez a kísérlet továbbra is küzd (az elméleti problémán túl) a gyakorlati nehézségekkel és pontatlanságokkal. Az MC szimulációk kisebb számításigénye ráadásul manapság egyre kevésbé elsődleges szempont, figyelembe véve, hogy az MD szimulációk jobban párhuzamosíthatók. Ám annak, hogy más kutatók is folyamatosan foglalkoznak a kérdéssel, úgy gondolom, oka kell, hogy legyen. Ilyen a részecskék között fellépő erők meghatározásának kikerülhetősége, amelyek számítása nemcsak viszonylag időigényes, hanem merev (vagy részben merev) kölcsönhatási modellek esetén nem is olyan triviális. További szempont lehet az MD-termosztálás ismert nehézségeinek elkerülése is (az, hogy az MD-termosztálás jelenleg nem véglegesen és univerzális módon megoldott, látszik azon is, hányféle algoritmust fejlesztettek/fejlesztenek ki rá). Tudjuk azt is, hogy pl. makromolekuláris fluidumok esetében hány nagyságrendnyi különbség van az egyes mozgásformák karakterisztikus ideje között, ami sem az „időben durvítás” megoldásának, sem a több időlépéses MD eljárások használatának

nem kedvez. Értelmeszerűen megfontolandó itt az MD és MC módszer alkalmas házasítása; a házasításra egyensúlyi rendszerekben jó példák vannak, nemegyensúlyi rendszerek esetén viszont – ahogy a dolgozatomban is írom – rendre előjönnek problémák (és tegyük ehhez hozzá a rendszerek ergodikusságának kérdését is).

Gyakran nem lehet eldönteni, hogy a kísérlettel való esetleges jó egyezés alapja a mélyebben fekvő okok, a jelenség alapjául szolgáló fizika modellbe való illesztése, vagy pedig egy hibás modell. Ez egy általános megjegyzés, amiről szeretném Kristóf Tamás véleményét megismerni.

Véleményem szerint a veszély nagyon is reális. Magam az alapos gyakorlati tesztelésben hiszek, amely minél több és többfajta kísérleti adatnak (pl. egyensúlyi termodinamikai adatok mellett szerkezeti és dinamikai adatoknak) a fejlesztendő kölcsönhatási modellek használatával való reprodukálását jelenti. Ezzel csökkenthető a mélyebben fekvő okok hibás figyelembevételének kockázata (dolgozatomban ezzel kapcsolatban írtam a klasszikus kölcsönhatási modellekre vonatkozó néhány elvről, illetve gyakorlati tapasztalatról, amelyek a „szabad” paraméterezésnek korlátokat szabnak). Véleményem másik része már a szimulációs célok megfogalmazásával függ össze. A klasszikus molekuláris szimulációk alkalmazásaiban gyakran élesen meg szokták különböztetni a részletes és a redukált kölcsönhatási modellek használatát. A redukált modellekben a rendszer nagyszámú, kevésbé fontosnak ítélt szabadsági fokát implicit módon veszik figyelembe, azért, hogy kevés paraméterrel rendelkező modelleket állítsanak elő, amelyek a vizsgált jelenséget legalább kvalitatív módon reprodukálják, és a maradék kevés modellparaméter változtatásával a domináns hatásokat vizsgálják. Véleményem szerint ilyen éles határ nem feltétlenül létezik, a részletesebb és kevésbé részletes kölcsönhatási modellek között az átmenet folytonos, és a választás közöttük gyakran az elérhető számítási kapacitás, és nem mindig az elérhető pontosság kérdése.


A kaolinitlapok kapcsán mennyire aggasztó a szimulált görbülések feltűnően nagy érzékenysége a használt potenciálmodellre? Másként megfogalmazva, mi az igazság a görbüléssel kapcsolatban? Másik, szintén idevágó kérdés: ha a kísérletek alapján nem zárható ki a kétféle irányultságú begömbülés, akkor ezt majd melyik potenciálmodell fogja reprodukálni?

Ezt én aggasztónak tekintem, de jelenleg itt tart ezen a területen a tudomány. Ne felejtsük, hogy a modellek nagyfokú pontosítása általában összetettségük növelésével

jár, ami az adott esetben szükségszerű, milliós nagyságrendű atomszámok jelenlétében manapság nehezen megoldható számítási kapacitásproblémákhoz vezethet. A konkrét lapgörbülés szimulációja azt mutatta, hogy kis szimulációs beállításbeli vagy paraméterváltoztatások meg tudták változtatni a tapasztalt begörbülési irányt. Egyelőre – mértékkel – hiszünk a számítógépes kísérleteknek, és azt állítjuk, hogy a valóságban is megtörténhet a kétféle irányultságú feltekeredés. Különösen azon tény miatt, amire ezek a szimulációk hívták fel a figyelmet: egészen kis paraméterváltoztatások, amelyek több egyéb kísérleti eredmény reprodukálását nem befolyásolják, meg tudják fordítani ezt az irányt. Azt nem tudom, hogy bizonyos fejlesztések után ezt melyik potenciálmodell fogja reprodukálni, de én a munkánkban használt két modellrendszer közül az INTERFACE-modellrendszer fejlesztésében látok nagyobb potenciált, amely az intramolekuláris kölcsönhatásokat realisabb módon kezeli, és tudomásom szerint nagy mennyiségű, sokrétű paraméterezési munka áll mögötte.

Végezetül még egyszer szeretnék köszönetet mondani bírálómnak a lényeglátó észrevételekért.

Veszprém, 2023. november 30.



Kristóf Tamás