

ZAKŁAD MODELOWANIA PROCESÓW FIZYKOCHEMICZNYCH

WYDZIAŁ CHEMII UMCS

20-614 Lublin

Gliniana 33

Prof. dr hab. Stefan Sokołowski
<http://zmpfch.umcs.lublin.pl>
e-mail: stefan.sokolowski@gmail.com
tel. 81 5242251 138

Lublin, 11 kwiecień 2012

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Rafała Górniaka, zatytułowanej „Badanie właściwości termodynamicznych i strukturalnych cieczy polarnych i roztworów elektrolitów metodą Monte Carlo”

Rozpocznę tradycyjnie. Rozprawa doktorska magistra Rafała Górniaka, zatytułowana „Badanie właściwości termodynamicznych i strukturalnych cieczy polarnych i roztworów elektrolitów metodą Monte Carlo” liczy 133 strony, podzielona została na pięć rozdziałów oraz zawiera odniesienia do 97 publikacji naukowych. Współautorem dwóch cytowanych prac jest R. Górniak, prace te wiążą się ściśle z tematem dysertacji. Celem rozprawy było zbadanie przy pomocy symulacji komputerowych trzech modeli cieczy polarnej: sztywnych kul z momentem dipolowym, płynu „yukawowskiego” z momentem dipolowym oraz płynu, którego cząsteczki oddziałują potencjałem Stockmayera (potencjał Lennard-Jonesa (12,6) z momentem dipolowym), jak też roztworu elektrolitu (w nieprymitywnym rozpuszczalniku). Obliczenia prowadzono zarówno w zespole kanonicznym, jak też metodą odwróconej symulacji w wielkim zespole kanonicznym (inverse grand canonical Monte Carlo, IGCMC). Wyniki symulacji porównano z obliczeniami teoretycznymi oraz, w pewnych przypadkach, z wynikami literaturowymi.

Rozdział drugi to przegląd literatury, związanej z tematem dysertacji. Każdy autor może oczywiście omawiać takie prace, jakie uzna za stosowne. Jednak przy opisie metod teoretycznych brakuje mi, choćby pobieżnego, przedstawienia równania HNC. Przybliżenie HNC było szeroko

stosowane do opisu elektrolitów. Ponadto wyznaczenie potencjału chemicznego w ramach tej teorii jest względnie proste: potencjał chemiczny oblicza się przez całkowanie wyrażeń, zawierających dwucząsteczkowe funkcje korelacji, por. Belloni (J. Chem. Phys. **99**, 43 (1985)) oraz Pizio i współpr. (np. Molec. Phys. **100**, 3093 (2002)). Teorie oparte na minimalizacji potencjału termodynamicznego w wielkim zespole kanonicznym (tzw. density functional theories) podsumowano jednym zdaniem, podczas gdy można było, w kontekście badań wykonanych w dysertacji, wspomnieć choćby o pracach autorstwa M. Telo da Gama oraz S. Klapp, które dotyczą opisu płynów polarnych. W przypadku prezentacji metod symulacji komputerowych nie znajduję odniesień do metod, polegających na równoległych symulacjach w różnych temperaturach (tzw. „multicanonical simulations”, zarówno metodą Monte Carlo, jak i dynamiki molekularnej) ani też do metody „hyperparallel tempering”, rozwijanej przez wielu autorów, np. przez J.J. de Pablo i wsp. (Ann. Rev. Phys. Chem. **50**, 377 (1999); J. Chem. Phys. **111**, 9509 (1999)). Ostatnia metoda stosowana była w badaniach elektrolitów, np. do wyznaczenia diagramu fazowego w modelu RPM. Ponadto metoda „hyperparallel tempering” wydaje się być „ideowo” bliska metodzie IGCMC S. Lamperskiego. Powyższych uwag nie należy odczytywać jako zarzutów. Chciałbym jednak, podczas obrony, usłyszeć jakimi kryteriami kierował się Autor przedstawiając podsumowanie dotychczasowych badań.

W rozdziale 2 znajduję kilka nieścisłości. Dla przykładu: współczynniki $B(r_1, r_2)$ i $C(r_1, r_2)$ nie są „funkcjami Mayera”, ale całkami z funkcji Mayera (wszak funkcja Mayera to $f(r) = \exp[-u(r)/kT] - 1$, gdzie $u(r)$ jest potencjałem pary oddziałujących cząsteczek (str.27)); zdanie ze str. 31, rozpoczynające się następująco „Model sztywnych kul, choć w prosty sposób tłumaczy wiele ...” należy do tischnerowskiej prawdy drugiego rodzaju (wszak jeśli o zastosowaniu modelu sztywnych kul do opisu układów rzeczywistych mówić, to jedynie w kontekście krystalizacji); zapisując równanie 113 należało chyba powiedzieć, że wprowadzamy założenie „addytywności po parach oddziałujących cząsteczek”; na rysunku 8 wektor oznaczający ruch cząsteczki w periodycznej replice (+1,0) „przyczepiony” został do niewłaściwej cząsteczki. Trafiają się „literówki” (nie przedstawiam listy, niektóre jednak rzucają się w oczy, np. Hoyle, str. 14). Nie bardzo podoba mi się użycie słowa „boks” w sensie „pudełko”.

Cel pracy został jasno przedstawiony w rozdziale trzecim. Rozdział czwarty przedstawia wyniki uzyskane dla kolejnych modeli. I tak w rozdziale 4.1 przedstawiono wyniki symulacji Monte Carlo w zespole kanonicznym układu twardych (sztywnych) kul z momentem dipolowym. Wyznaczono zmiany energii potencjalnej w zależności od gęstości układu oraz wartości momentu dipolowego. Wyniki porównano z danymi z literatury oraz z wynikami dwóch metod teoretycznych: metody opartej na przybliżeniu MSA oraz perturbacyjnej. Wyznaczono ponadto

wartości ciepła właściwego, względnej stałej dielektrycznej oraz funkcji korelacji (funkcji rozkładu radialnego centrów cząsteczek oraz funkcji korelacji dipol-dipol, uśrednionej po orientacjach). W przypadku przenikalności dielektrycznej wyniki symulacji porównano także z teorią zaproponowaną przez D. Bodę i współpracowników. Dla wyższej wartości zredukowanego momentu dipolowego zależność pojemności cieplnej od gęstości w $T=298.15$ K wykazywała niewielkie maksimum przy zredukowanej gęstości ok. 0.3. Autor sugeruje (str. 62) możliwość “wystąpienia przemiany fazowej w tym obszarze”. Szkoda, że nie przedyskutowano nieco bardziej szczegółowo tego aspektu, choćby w oparciu o dane z literatury (np. Phys. Rev. Lett. **71**, 2729 (1993); Phys. Rev. E **72**, 051402 (2005)).

Rozdział 4.2 przedstawia wyznaczanie wartości współczynników aktywności metodą IGCMC dla twardych kul z momentem dipolowym, płynu Yukawy z momentem dipolowym oraz dla płynu Stockmayera. Obliczenia właściwe poprzedzono przeprowadzeniem szeregu testów metody (porównano wyniki metod IGCMC oraz klasycznej metody Widoma, porównano obliczenia dla 2 metod sumowania oddziaływań dalekiego zasięgu: metody pola reakcji oraz Ewalda, badano zbieżność obliczeń dla różnych wartości parametrów algorytmu). Porównano też wyniki symulacji z wynikami obliczeń teoretycznych, dyskutując również pewne szczegóły (np. w przypadku płynu Stockmayera rozważano czy i jak metoda optymalizacji efektywnej średnicy twardych kul wpływa na wyniki obliczeń teoretycznych metodą perturbacyjną, strony 86-87). Doceniam jakość oraz ilość uzyskanych wyników. Nie mam zastrzeżeń do ich interpretacji. Mam jedną uwagę nomenklaturową: funkcja y w równaniach 172 i 173 nazywana jest powszechnie “podstawowa funkcja korelacji” (ang. “background correlation function”, czasami “cavity correlation function”). Może być ona wyznaczona z przybliżenia Percusa-Yevicka, ale znane są również inne teorie/metody jej wyznaczania.

W rozdziale 4.3 badano nieprymitywny model elektrolitu. W modelu tym jony były naładowanymi twardymi kulami, zaś cząsteczki rozpuszczalnika – twardymi kulami, posiadającymi moment dipolowy. Autor zdaje sobie sprawę z trudności prowadzenia obliczeń w tym modelu i konieczności ostrożnego doboru parametrów (str. 93, drugi akapit od góry). Część obliczeń (podrozdziały 4.3.1-4.3.3) prowadzono w zespole kanonicznym. Zakładając stałą zredukowaną gęstość układu (bliską gęstości wodnych roztworów elektrolitów w STP) badano strukturę płynu (tj. funkcje rozkładu radialnego i orientacyjnego) dla różnych stężeń roztworu elektrolitu. Porównano wyniki dla cząsteczek rozpuszczalnika posiadającego moment dipolowy z wynikami uzyskanymi dla tzw. prymitywnego modelu rozpuszczalnika (cząsteczki rozpuszczalnika to twarde kule). W kolejnych podrozdziałach przedstawiono wyniki obliczeń energii potencjalnej, względnej przenikalności elektrycznej oraz ciepła właściwego. Wyniki symulacji porównano z wynikami obliczeń teoretycznych (teorie MSA i perturbacyjna), przedstawiono interpretacje obserwowanych

różnic między teoriami a symulacjami. W kolejnych podrozdziałach przedstawiono wyniki obliczeń współczynników aktywności metodą IGCMC. Tutaj również porównano wyniki symulacji z obliczeniami teoretycznymi, badano wpływ wielkości cząsteczek rozpuszczalnika (na marginesie: po raz pierwszy spotykam podanie średnic cząsteczek w pm; to nie zarzut, ale - dla mnie - ciekawostka). Jestem pod wrażeniem zakresu przeprowadzonych obliczeń. Zgadzam się z przedstawioną interpretacją wyników. Przeprowadzone badania podsumowano w rozdziale piątym. Nie mam zastrzeżeń co do zawartości tego rozdziału.

Rolą recenzenta jest postawienie kilku pytań. Oto one. Metoda IGCMC opublikowana i przetestowana została w wielu pracach, jest więc to “standard obliczeniowy”. Polega ona na “dopasowaniu” wartości potencjału chemicznego (współczynnika aktywności) do zadanej liczby cząsteczek w układzie. Jeśli wyznaczona w trakcie symulacji średnia liczba cząsteczek po określonej liczbie kroków MC jest mniejsza od zadanej, to następne kroki symulacyjne prowadzone są zakładając mniejszą wartość potencjału chemicznego, jeśli zaś większa – to wyższą wartość potencjału chemicznego. Czy więc metoda nie wymusza zaniku fluktuacji średniej liczby cząsteczek w układzie? W przypadku metody “hyperparallel tempering” zmiana potencjału chemicznego (inaczej realizowana, poprzez “przypisanie” wygenerowanej konfiguracji do innej wartości potencjału chemicznego) następuje z określonym prawdopodobieństwem. W metodzie ICCMC prawdopodobieństwo zmiany stany układu jest równe 1. Czy metody te są równoważne?

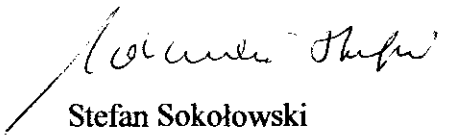
W większości przypadków symulacje prowadzone były dla stosunkowo niewielkich układów. Liczba cząsteczek zmieniała się od kilkuset do kilku tysięcy. Brakuje mi podania, przynajmniej w kilku przypadkach, rozmiarów układu (musiałem sam przeliczać z gęstości). Czy znaczne zwiększenie wielkości układów nie prowadziłyby do nieco innych wyników?

Brakuje mi wielu szczegółów. Dla przykładu: nigdzie nie podano błędów, ani w tabelach, ani na wykresach. Nie wiem w jaki sposób wyznaczono “wartości kontaktowe” funkcji radialnych (dokładne ich wyznaczenie nie jest trywialne, zwłaszcza dla wyższych gęstości).

Na koniec pytanie typu „dlaczego nie zbadano jeszcze”. Oczywiście, pytania tego typu można mnożyć, zaś autor zawsze może odpowiedzieć: „bo to nie było moim celem”. Ale: dlaczego w symulacjach nie wyznaczano ciśnienia? Ponadto w przypadku płynów prostych można tak dobrać parametry potencjału Yukawy, aby dobrze odtworzyć właściwości termodynamiczne płynu Lennard-Jonesa (12,6). Nawet więcej: właściwości termodynamiczne, strukturalne i diagram fazowy płynu Lennard-Jonesa mogą być bardzo dokładnie odtworzone zakładając, że oddziaływanie pary cząsteczek opisane jest sumą dwóch potencjałów Yukawy (ta cecha jest podstawą tzw. „first-order mean spherical approximation”, teorii wprowadzonej przez Tanga i współpracowników). Czy w przypadku płynów polarnych nie można oczekiwać „czegoś podobnego”? Mam nadzieję przedyskutować powyższe problemy podczas publicznej obrony

dysertacji.

Pora na podsumowanie. Stwierdzam, że praca mgr Rafała Górniaka zawiera wiele interesujących i nowatorskich wyników. Przedstawia ona oryginalne i kompletne rozwiązanie postawionego problemu naukowego oraz spełnia wszystkie wymogi Ustawy z dnia 4 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595), jak też Rozporządzenia Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dnia 14 stycznia 2004 w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. Nr 15, poz. 128). W związku z tym wnioskuję o dopuszczenie mgr Rafała Górniaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Stefan Sokołowski