

RECENZJA

pracy doktorskiej mgr inż. Rafała Górniaka z Wydziału Chemii UAM

Praca doktorska mgr inż. Rafała Górniaka „Badanie właściwości termodynamicznych i strukturalnych cieczy polarnych i roztworów elektrolitów metodą Monte Carlo” wykonana pod kierunkiem prof. UAM dr hab. Stanisława Lamperskiego na Wydziale Chemii UAM jest poświęcona obliczeniom modelowym dla różnych cieczy polarnych i roztworów elektrolitów. Wyniki obliczeń modelowych są następnie wykorzystywane do oceny przybliżonych teoretycznych metod opisu własnościowości termodynamicznych tych układów.

Praca jest rozwinięciem nowego podejścia opartego na odwrotnej metodzie Monte Carlo w wielkim zespole kanonicznym (IGCMC) zaproponowanego przez prof. S.Lamperskiego i pokazuje jego efektywność. Należy podkreślić także bardzo duży nakład pracy Doktoranta nad stworzeniem szeregu narzędzi obliczeniowych wykorzystywanych następnie w badaniach modeli.

Formalna struktura pracy jest następująca: praca liczy 133 strony, zawiera 78 rysunków, 36 tabel, 2-stronnicowe streszczenie w języku angielskim, a spis literatury obejmuje 97 pozycji.

Cel pracy został jasno sformułowany na dwóch stronach i obejmuje:

- 1) Określenie właściwości strukturalnych i termodynamicznych trzech modeli cieczy polarnej różniących się potencjałem oddziaływań międzycząsteczkowych oraz roztworu elektrolitu;
- 2) Wyznaczenie współczynników aktywności cieczy polarnych i roztworów elektrolitów metodą IGCMC drogą symulacji komputerowych;
- 3) Porównanie wyników symulacji ze stosowanymi współcześnie teoriami MSA (Mean Spherical Approximation) oraz PT (Perturbation Theory).

Praca zaczyna się „Wykazem ważniejszych symboli” i posiada 8 rozdziałów zatytułowanych: (1) Wstęp, (2) Przegląd literaturowy, (3) Cel pracy, (4) Wyniki i ich omówienie, (5) Podsumowanie i wnioski, (6) Interfejsy graficzne napisanych programów, (8) Literatura.

„Wykaz ważniejszych symboli” ułatwia czytanie pracy, chociaż mógłby być uzupełniony o skróty używanych metod i teorii, których jest w pracy wiele. Są one co prawda wyjaśnione przy pierwszym użyciu w tekście, ale nie zawsze łatwo jest to miejsce odnaleźć. Skróty metod pochodzą od nazw angielskich i słusznie są używane w tej postaci, bo ułatwia to porównanie tekstu pracy z oryginalnymi publikacjami. Szkoda jednak, że nie we wszystkich przypadkach autor spróbował podać polski odpowiednik rozwiniętej nazwy angielskiej, np. Mean Sphere Approximation. A może nazwa ta nie jest w ogóle tłumaczona? W samym „Wykazie” brakuje trochę Autorowi konsekwencji. Wydaje się, że zamiarem Autora było oznaczanie wektorów czcionką pogrubioną: prędkość v powinna być pogrubiona (\mathbf{v}), liczba wektorów w sumie Ewalda oznaczona jako n niepogrubiona (n). Także oznaczenie momentu dipolowego powinno być pogrubione ($\boldsymbol{\mu}$), a w tekście należałoby rozróżnić wektor momentu dipolowego i jego długość.

We „Wstępie” Autor sygnalizuje, że przedstawiona praca wpisuje się w tematykę wieloletnich badań prowadzonych w Zakładzie Chemii Fizycznej Wydziału Chemii UAM.

Struktura „Przeglądu Literaturowego” jest w odczuciu recenzenta trochę niejednolita. Punkty 2.1 do 2.4 to rzeczywiście opis literaturowy z wieloma odnośnikami do literatury wprowadzający do podstawowych zagadnień: statystycznego obliczania współczynników aktywności, teorii MSA i PT, funkcji rozkładu radialnego. Kolejna część poświęcona symulacjom komputerowym zawiera opis metody wykorzystanej do napisania programów komputerowych przez Autora. Dotyczy to zarówno opisu symulacji Monte Carlo w zespołach statystycznych jak i modelowania pola lokalnego. Myślę, że umieszczenie tych zagadnień w części literaturowej maskuje rzeczywiste osiągnięcia Autora. To przesadna skromność!

„Wyniki i ich omówienie” to najobszerniejsza część pracy. W pierwszym podrozdziale Autor opisuje model cieczy polarnej przedstawionej jako układ sztywnych kul z punktowymi momentami dipolowymi zlokalizowanymi w ich środkach (DHS – Dipole Hard Sphere). Poprawność obliczeń jest sprawdzona przez odniesienie do literaturowych wartości energii potencjalnej dla szerokiej gamy wartości zredukowanego

momentu dipolowego i gęstości ośrodka. Różnice nie przekraczają 2%, co wskazuje na brak błędów w programie.

Właściwe obliczenia modelowe współczynników aktywności przedstawione są w następnym podrozdziale. Prosty model DHS zostaje rozszerzony o uwzględnienie oddziaływań daleko zasięgowych poprzez wprowadzenie pola reakcji (RF – Reaction Field) lub sum Ewalda (ES). Porównano także dwie metody obliczania współczynników aktywności: IGCMC i Widoma. Są to kluczowe obliczenia dla wyznaczenia liczby cząsteczek w układzie. Istotną różnicę w liczbie cząsteczek wymaganych w symulacjach zaobserwowano dla różnego sposobu uwzględnienia oddziaływań dalekiego zasięgu – dla metody RF optymalna jest liczba 864 cząsteczek, dla ES 256 cząsteczek.

Zabrakło w tym miejscu komentarza, dlaczego te liczby tak się różnią. Podobnie brak przy opisie metody Widoma, czy uwzględniono wersję oryginalną, czy skorygowaną przez Slotha i Sørensen – czy do układu oprócz sondy wprowadzany jest przeciwjon? Chętnie poznałbym też opinię Autora, dlaczego dla oddziaływań liczonych metodą RF współczynniki aktywności rosną z liczbą cząsteczek dla obu metod, IGCMC i Widoma, a dla oddziaływań modelowanych metodą ES maleją dla IGCMC, a rosną dla Widoma.

Autor podaje starannie liczby generowanych konfiguracji, zarówno wstępnych jak i właściwych, ale brak jest informacji o czasach obliczeń. Z prezentowanych wyników można odnieść wrażenie, że obliczenia były na granicy możliwości komputerów. Warto by poświęcić temu zagadnieniu komentarz, bo niektóre z prezentowanych wyników wyraźnie sugerują brak zbieżności, czyli zbyt małą liczbę konfiguracji. Myślę to o Rys.27, gdzie nieregularną zmienność składowej kulombowskiej współczynnika aktywności dla gęstości zredukowanej powyżej 0,5 przypisywałbym raczej zbyt małej liczbie uwzględnionych konfiguracji, a nie rzeczywistemu efektowi.

Obliczenia współczynnika aktywności Autor przeprowadził także korzystając z bardziej złożonych potencjałów oddziaływań: dipolowego Yukawy (DY) i Stockmayera (STM). Na licznych rysunkach oraz w tabelach zebrano znaczną liczbę wyników obrazujących zależność współczynników aktywności od gęstości zredukowanej przy różnych wartościach zredukowanego momentu dipolowego. Obszerna dyskusja przeprowadzona jest niezależnie dla potencjału DY i STM. I w tym wypadku chętnie zapoznałbym się z opinią Autora na temat porównania stosowanych potencjałów DHS,

DY i STM. Obliczenia modelowe są doskonałą okazją do przedyskutowania efektywności różnych sposobów opisu oddziaływań międzycząsteczkowych.

Ostatnią częścią pracy jest wszechstronne zbadanie nieprymitywnego modelu elektrolitu. Model uwzględnia zróżnicowaną wielkość kul przedstawiających cząsteczki rozpuszczalnika posiadających punktowy moment dipolowy i jonów elektrolitu o różnych ładunkach. Uwzględnione są energie oddziaływań jon-jon, jon-dipol i dipol-dipol. Obliczenia wskazują na dominującą rolę oddziaływań jon-jon. Także w tym przypadku porównanie wartości energii potencjalnej modelu elektrolitu uzyskanej przez Autora z danymi literaturowymi wykazuje dużą zgodność w granicach 2%.

Symulacje Monte Carlo modelu elektrolitu porównano z wynikami uzyskanymi z modeli MSA i PT. Praktycznie we wszystkich wypadkach metoda PT daje wyniki bliższe symulowanym.

Praca jest systematycznym testem zakresu stosowalności metody symulacyjnej dla modeli rozpuszczalnika i elektrolitów polarnych. Pokazuje efektywność symulacji dla badań własności strukturalnych i termodynamicznych. Równocześnie jest wszechstronnym testem dla metod tradycyjnie stosowanych do opisu własności termodynamicznych roztworów. Jedyny niedosyt to niewykorzystanie do końca badań symulacyjnych do sformułowania wniosków typu: który z modeli potencjału międzycząsteczkowego lepiej nadaje się do opisu badanych układów, dlaczego metoda PT daje lepsze wyniki niż MSA. Autor jest zbyt ostrożny w formułowaniu pewnych ogólniejszych stwierdzeń ograniczając się do opisu suchych wyników.

Z obowiązku muszę zwrócić uwagę na dość liczne błędy edytorskie w pracy. Wspomniałem już o staranniejszym rozróżnieniu oznaczeń skalarnych i wektorowych. W pracy zaznaczyłem błędy korektorskie i niezręczne sformułowania. Tu zwrócę tylko uwagę na stronę merytoryczną:

- 1) w równaniu **46** współczynniki rozwinięcia w szereg względem parametru zaburzenia U_n nie powinny być podnoszone do potęgi n-tej;
- 2) we wzorach **23** i **36** wielkość β_6 zawiera w definicji raz znak „+” drugi raz „-”;
- 3) we wzorze **87** i **88** należałoby rozróżnić gęstość prawdopodobieństwa i prawdopodobieństwo;
- 4) na stronie 35 proponuję, aby konsekwentnie używać pojęcia „cząsteczka”, a nie wprowadzać wymiennie słowa „molekuła”, a na pewno nie „cząstka”;

- 5) we wzorze **116** znak powinien być przeciwny „-” zamiast „+”;
- 6) na rys.12 wskaźnikiem sumowania jest „n” a nie „i”;
- 7) we wzorze **141** zamiast $2(\epsilon_r+1)$ winno być $(2\epsilon_r+1)$;
- 8) we wzorze **142** należy natężenie pola elektrycznego konsekwentnie oznaczać jako wektor „**E**”;
- 9) na rys.26 i następnych na wykresie używany jest symbol trójkąta skierowanego w górę, a w opisie rysunku skierowanego w dół;
- 10) w komentarzu do rys.34 stwierdzono, że dla kwadratu zredukowanego momentu dipolowego wynoszącego 3 wartość współczynnika aktywności rośnie w całym zakresie stężeń, podczas gdy z tabeli 21 wynika, że początkowo ta wartość maleje;
- 11) na stronie 93 w ostatniej linii słowo „przeciwnych” powinno być zastąpione przez „zgodnych”.

Przedstawione uwagi w niczym nie podważają dużej wartości naukowej przedstawionej pracy. Chciałbym także podkreślić wysokie kompetencje Autora w programowaniu niezwykle złożonych procesów. W pracy znajdują się interfejsy graficzne do kilku napisanych samodzielnie przez Autora programów, które są doskonałymi narzędziami do dalszych badań nad symulacją Monte Carlo złożonych układów rozpuszczalników polarnych i roztworów elektrolitów. Jest to trwały, długofalowy efekt przedstawionej pracy doktorskiej.

P o d s u m o w a n i e: biorąc pod uwagę uzyskane wyniki uznaję pracę mgr inż. Rafała Górniaka za spełniającą wymogi art.13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku (Dz.U. nr 65 poz.595 ze zm. Dz. U. z 2005 r. nr 164, poz. 1365) stawiane pracom doktorskim i wnoszę o przeprowadzenie dalszych etapów postępowania.



(Marek Kręglewski)