

Válasz

Dr. Hantal György "Pórusos rendszerek adszorpció és diffúziós tulajdonságainak vizsgálata klasszikus molekuláris dinamikai szimulációkkal" című PhD dolgozatról írt bírálatára

Nagyon szépen köszönöm a bíráló alapos munkáját.

A bírálat elején leírt megjegyzésekkel egyetértek, azonban az irodalmi rész jelentős bővítését azonban nem tartottam célszerűnek, mert a dolgozat terjedelmét nem szerettem volna növelni.

Bírálóm kérdéseire – pontosan követve a kérdések sorrendjét – a következő válaszokat adom

1. Az A korrekciós faktor egy empirikus változó, a robosztusságot hivatott biztosítani, és hogy ne legyenek nagy periodikus fluktuációk a kémiai potenciálok értékeiben. Valószínűleg egyszerűbb rendszereknél $A=1$ is alkalmazható lenne, a transzferabilitás miatt A értékét 0,1-nek választottam.
2. Nem végeztem pontos méréseket erre vonatkozóan, nem volt elsődleges szempont a sebesség a technika kifejlesztése során. Korábbi tapasztalatok szerint a DMC és LEMC között ~50-50%-ban oszlik meg a gépidő.
3. Ha referenciaként egy módszert kell választanom, akkor a gyakran használt MD+DCV technikával kapott értékeket tekintem mérvadónak. Azonban, mint minden módszernek, ennek is vannak hiányosságai, közelítései és pontatlanságai. A három módszerrel kapott eredmények véleményem szerint jól egyeznek egymással, tekintve, hogy a hányadosképzés miatt a hibák nagyobbak lesznek.

4. Természetesen az ellentétes irányban is lépnek át részecskék a falon. A balról belépő részecskék számát úgy kell érteni, hogy a „visszáramot” abból már levontam. (Továbbá ne felejtsük el, hogy egy-egy cella jobb oldali fala egy másik cella bal oldali fala.)
5. Valószínűleg a fluktuáló koncentrációprofil okozza. Azt gondolom, hogy a membrán felületén megkötődő részecskék, illetve azok rétegződése okozza.
6. Elvi akadály nincs, gyakorlati problémákba ütköztem a saját fejlesztésű programmal. (Párhuzamosítani kellene, és több kölcsönhatási centrummal rendelkező részecskékre is kiterjeszteni).
A módszer alkalmazása alternatíva lehet olyan MD alapú szimulációknál, ahol merevek a falak, vagy a részecskeszám-változtatás nehezen megoldható, illetve olyan NP+LEMC szimulációk kiváltására, ahol nem tudjuk jól becsülni a diffúziós állandót, mint bemenő paramétert.
7. Pontosan, „nagykanonikus-szerű”, de fontos, hogy nem kell előírni a kémiai potenciált. A gázpermeációs laboratóriumi kísérletekben általában a nyomásokat állítják be, és azokat adják meg a publikációkban is. A fő gondolat az volt, hogy a technikában is ez legyen a bemenő paraméter. Illetve fontos még megjegyezni, hogy a kimeneti oldalon össznyomást adunk meg, és az összetétel változhat, ahogy a membrán azt megszabja (ehhez nehéz komponensenkénti kémiai potenciálokat előírni).
8. Igen, összekombinálható. A dinamikát akkor az MD helyett a DMC fogja kezelni. Olyan esetekben lenne előnyös, ahol az MD szimulációk valamilyen oknál fogva nehézkesen kezelnék a rendszert, vagy teljesen MC alapú szimulációkat szeretnénk végrehajtani. Gondolhatunk itt merevgömbi modellekkel, merev falakkal végzett szimulációkra. Fontosnak tartom még megjegyezni, hogy olyan esetekben ahol a DMC nem teljesít jól, értelemszerűen az összekapcsolt PBD-DMC sem használható.

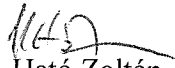
9. Lineárisnak kellene lenniük, de a hajtóerő és a membrán együttese viszonylag kicsi driftsebességet enged meg. A szimulációs doboz szélén kerülnek be a részecskék, ott van a taszító fal is, és ott még nagyobbakat lépnek x irányban a részecskék. Tehát a számítás sajátosságából adódik a későbbi lassú növekedés. A telítésnek látszó rész lineárisan nő, de csak nagyon kicsi meredekséggel, ami ezen az ábrán kevésbé tetten érhető. Az ábrázolt értékek felülbecsülik az átlagos transzporttávolságokat. A célom az volt, hogy bemutassam, hogy a részecskék nagyrészt még az előtt „elveszítik emlékeiket” a kezdeti sebességükről (lecseng a C_v függvény), hogy a membránhoz kölcsönhatási távolságra érnének (ehhez lett megválasztva a szimulációs doboz mérete is).
10. Az eltérések természetesen adódhatnak a módszer hibájából, de nem szabad elfelejteni, hogy a laboratóriumi kísérletekben mért adatok is igen nagy hibával terheltek. Direkt összehasonlítást nem tettem a dolgozatban különböző módszerekkel végzett szimulációkkal, de a munka megkezdésekor validáltunk egy kezdetleges tesztrendszert, összevetve az eredményeket DCV-MD módszerrel kapottakkal, és az egyezést kielégítőnek találtam. Talán szerencsésebb lett volna a dolgozatban olyan mértékben részletezni a kérdést, mint azt tettük a témában megjelent publikációnkban (ott jobban kifejtettük, hogy az irodalomban elterjedt transzportszimulációs módszerekkel milyen problémák vannak).
11. Ezt a magyarázatot csak valószínűsítem. Itt inkább a tényen van a hangsúly, hogy a membránvastagság megkétszerezése nem okozta a CO_2 áramának felére esését. Úgy kell érteni, hogy valószínűleg nagyobb membránt kellene alkalmazni, hogy a membrán felületének és térfogatának aránya közelebb kerüljön a valóságoshoz.

12. Valószínűleg az acetát-ionok a kaolinitrétegek különböző parciális töltései miatt rendeződnek így. A tetraéderes réteg kismértékű negatív töltése okozza, hogy az anionok valamivel nagyobb csúcsot adnak az oktaéderes réteghez közelebb. A vízmolekulák pedig sztérikus okok miatt szorulnak ki onnan (mivel az anionok kiszorítják őket onnan). Az említett eltérések azonban olyan kismértékűek voltak, hogy nem akartam messzemenő következtetéseket levonni belőlük.
13. Semmilyen, vagy nagyon kismértékű eltolódást (~1-2 Si-O kötésnyi) tapasztaltam.
14. Semmiképpen sem lehet egyensúlyról beszélni. A szimulációim számítási korlátai miatt csak az exfoliáció kezdeti szakaszát sikerült modellezni. A valós folyamat lényegesen nagyobb időskálán történik meg. A K acetát interkalálószer esetén azért valószínűsítem, hogy nem történik meg a lapleválás, mert a rétegtávolság értékei és az interkalált molekulák száma sem mutat növekedést, sőt csökkenés figyelhető meg. Ennek ellenére jogos a kérdés, és nem lehetünk 100%-ban biztosak, hogy ha tovább várnánk, akkor nem történne meg az exfoliáció. Szeretném azonban megjegyezni, hogy ugyanez gyakran fennáll a laborkísérletek esetén is (mi lenne, ha pl. 1 hónap helyett 10 évet várnánk?).
15. A kiindulási állapot mindig ugyanaz volt. Ez a kiindulási kaolinitlap szigorúan egyenes, és az egységcellák nagymértékű megsokszorozásával jött létre. Bizonyos esetekben végeztem párhuzamos szimulációkat (több különböző atomi kezdősebességekkel indítva őket), és konzisztensek voltak az eredmények. Természetesen mindig lehetne még további párhuzamos méréseket végezni, de ilyen hatalmas számítási igény esetén nagyon meg kell gondolni, hogyan tudjuk jól felhasználni a rendelkezésre álló számítási időt. A szabadenergia-profil jó ötlet, köszönöm, meg fogom próbálni. Ebben a témában jelenleg is folynak még a szimulációk (kísérletek is) és kiértékelésük.

16. Ennek nagyon sok oka lehet, ezért nem is tértem ki erre találgatásokkal (okozhatja az, hogy a fehérje szerkezete mégsem úgy alakul, ahogyan gondoljuk, ennek ellenére a töltések mégis valahogyan befolyásolják az áramokat; okozhatja a potenciálmodellek pontatlansága, vagy a szimulációk időbeli rövideége is; lehetséges az is, hogy a belógó oldalláncok mobilitása a valóságban más, és a szűrők mérete ezért máshogyan alakul). Azt gondolom, hogy túlságosan bonyolult az atomi részletességű modell ahhoz, hogy pontosan rá lehessen mutatni, mi okozza ezt a problémát. Az azonban biztos, hogy a készülékfunkció (átviteli függvény) leírásához az egyszerűbb modell csak olyan szabadsági fokokat hanyagol el, amelyek ebből a szempontból nem fontosak. Az atomi részletességű modell esetén nagy mennyiségű nem fontos szabadsági fok kerül be a szimulációs modellrendszerbe.

Végezetül még egyszer szeretném megköszönni a részletes bírálatot és az új gondolatokat is ébresztő kérdéseket.

Veszprém 2019. november 19.


Ható Zoltán

