

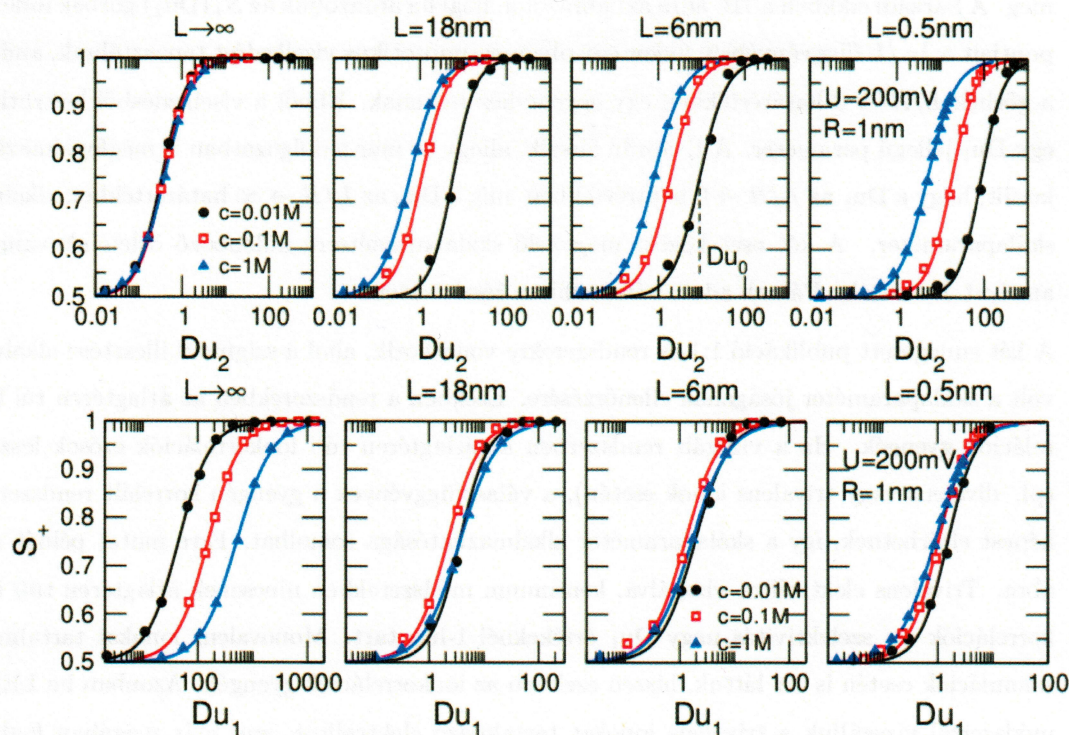
Válasz Dr. Szőri Milán egyetemi docens bírálóira

Fertig Dávid

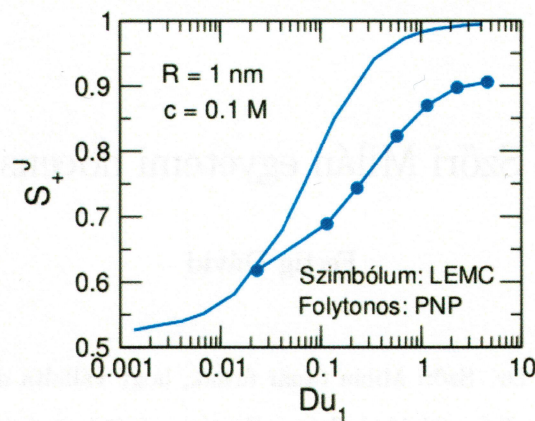
Szeretném megköszönni Dr. Szőri Milán tanár úrnak, hogy vállalta dolgozatom elő- és végleges bírálatát. Külön köszönöm a disszertáció részletes véleményezését és az építő jellegű, hasznos kérdéseit. A „coarse-graining” kifejezés dolgozatban maradásáért elnézést kérek, köszönöm, hogy felhívta rá a figyelmem.

A kérdésekre a bírálatban megfogalmazott sorrendben reflektálnék. Az első két kérdésre együtt válaszolnék:

1. Definiálhatóak-e olyan matematikai kritériumok, amelyek alapján el lehet dönteni egy paramétról, hogy az megfelelő vagy jó skálaparaméter? Esetleg ki lehet jelölni egy tartományt, ahol egy adott skálaparaméter jól viselkedik?
2. A kationok szelektivitása (S_+) a Du_1 , valamint a Du_2 függvényében szigmoid függvényre hasonlít (2.4.7. ábra, 41. oldal). Sor került-e ilyen illesztésre, illetve az illesztett paraméterek segítségével új skálaparaméter sejtés megfogalmazására?



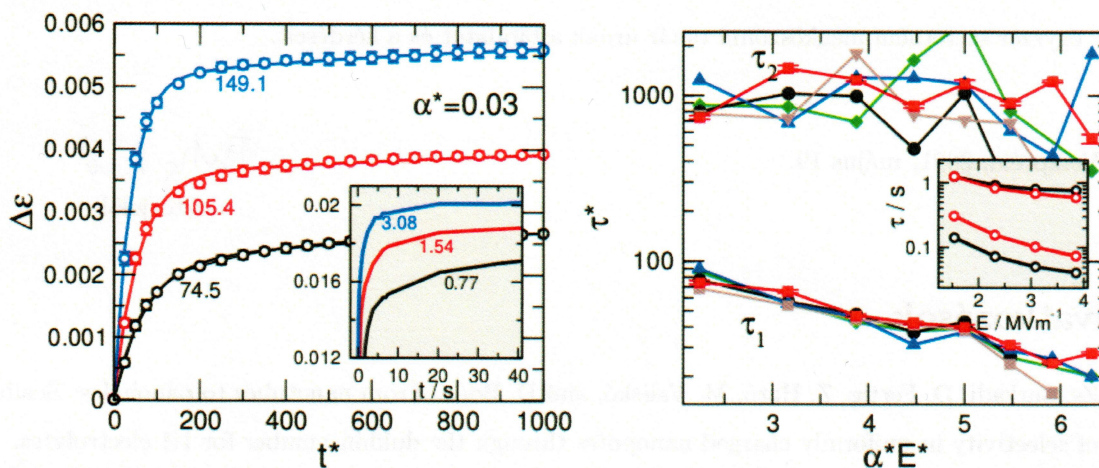
1. ábra. Szelektivitások, Du_2 (felső sor) és Du_1 függvényében, különböző pórushosszakra, több különböző koncentrációjú elektrolitra. Forrás: [1]



2. ábra. A részecskeáramokra vonatkoztatott szelektivitás, mint Du_1 függvénye, 3:1-es elektrolitra. Az LEMC eredményeket szimbólumokkal, a PNP eredményeket folytonos vonallal jelölöm. $c = 0.1$ M, $R = 1$ nm, $L = 6$ nm. Az x-tengely logarimtikus skálán van.

Azt találtuk, hogy annak eldöntésére, hogy egy mérőszám jó skálaparaméter-e, egy szigmoid illesztése, és az abból származó inflexiós pont jól használható. A dolgozat elkészülte után sok eredmény született egyenletesen töltött, szelektív [1] és bipoláris, egyenirányító nanopórusra [2] is, amelyeket azóta publikáltunk. Ezekben a publikációkban széleskörűen illesztettünk szigmoid görbéket az eredményeinkre (a szigmoid $f(x) = 0.5 + 0.5/(1 + e^{-k(x-x_0)})$ alakban írható fel, ahol $x = \lg(Du_i)$ és x_0 az inflexiós pont helye), és megmutattuk, hogy az inflexiós pontok egybeesése egy jó kritérium arra vonatkozólag, hogy a skálaparaméter jól viselkedik-e. Ezeket mutatom be az 1. ábrán, Du_1 és Du_2 függvényében, amelyeken illesztett szigmoidokat mutatunk meg. A Sarkadi cikkben a 7B. ábra azt ábrázolja, hogyha ábrázoljuk az $S_+(Du_2)$ görbék inflexiós pontjait a λ_D/L függvényében, akkor egy olyan aszimptotikus viselkedést tapasztalunk, amiben a görbék $L/R \rightarrow 0$ határértékben egy egyeneshez tartanak. Ebből a viselkedésből levezethető egy Du_1 jellegű paraméter. A 1. ábrán látszik, ahogy az már a dolgozatban is megfogalmazásra került, hogy a Du_1 az $L/R \rightarrow 0$ határértékben, míg a Du_2 az $L/R \rightarrow \infty$ határértékben alkalmas skálaparaméter. A két eset között megfelelő skálaparaméterre különböző ötleteink vannak, amelyet Jedlovsky Pálnak adott válaszütemben részleteztem.

A két emlegetett publikáció 1:1-es rendszerekre vonatkozik, ahol a szigmoid illesztése alkalmas volt a skálaparaméter jóságának ellenőrzésére. Ezekben a rendszerekben az átlagtéren túl korrelációk gyengék. Ha a vizsgált rendszerben az átlagtéren túli ionkorrelációk erősek lesznek (pl. divalens vagy trivalens ionok esetén), a válaszfüggvények a gyengén korrelált rendszerhez képest eltérhetnek, így a skálaparaméter alkalmazhatósága romolhat. Erre mutat példát a 2. ábra. Trivalens elektrolitot vizsgálva, kontinuum módszerekben nincsenek átlagtéren túli ionkorrelációk - a szelektivitás nagy Du_1 értékeknél 1-hez tart. Monovalens ionokat tartalmazó szimulációk esetén is ezt láttuk, hiszen ezekben az ionkorrelációk gyengék. Azonban ha LEMC módszerrel vizsgáljuk a trivalens ionokat tartalmazó elektrolitot, ami már magában foglalja ezeket az átlagtéren túli ionkorrelációkat, látható, hogy nagy Du_1 esetén más értékhez tart a szelektivitás (~ 0.9). Összefoglalva: a skálázhatóságtól akkor tapasztalunk jelentősebb eltérést,



3. ábra. Dielektromos korrekció időfüggése különböző elektromos terek mellett (bal panel), és a dielektromos korrekcióra illesztett biexponenciálisokból származó időállandók (jobb panel).

ha az átlagtéren túli korrelációk erősek.

3. Az elektorreológiai fluidum szimulációk esetében a biexponenciális illesztéssel két időállandó (τ_1 és τ_2) került meghatározásra, különböző mennyiségekből ($u^{\text{dip}}(t^*)$, $D^*(t^*)$ és $\Delta\epsilon(t^*)$). Lehet-e a másik két illesztési paraméterhez is fizikai értelmet rendelni? Mi mondható el a bemutatott exponenciális függvények illesztésének jószágáról? Megállapítható-e, hogy melyik időállandó meghatározás a robosztusabb? Mekkora ezen illesztett paraméterek hibája?

Amennyiben az exponenciális illesztést $\Delta\epsilon = A(1 - e^{-t/\tau_1}) + B(1 - e^{-t/\tau_2})$ formában keressük, akkor az $A+B$ paraméter egyértelmű fizikai jelentéssel bír. Az A és a B paraméterekhez tartozó fizikai jelentéseket külön nem vizsgáltuk.

A dolgozatban valóban nem közöltünk hibákat, ez egy hiányosság volt, köszönöm a bírálónak, hogy felhívta rá a figyelmem. Mindazonáltal a dielektromos korrekció vizsgálatából írt közlemény javított és visszaküldött változatában már számolunk hibákat [3]. A különböző mennyiségek hibáit a periódusokban kapott értékek varianciájából számítjuk minden időpillanatban (ezt mutatja az 3. ábra bal panele), az időállandók hibáit pedig a Levenberg-Marquardt módszerrel becsültük. A hibák szimbólumon belül vannak, mind időfüggés, mind időállandó becslése esetén. Ez azonban nem magyarázza τ_2 nagy szórását (3. ábra jobb panele).

Amennyiben robosztusság alatt azt értjük, hogy az illesztett paraméterek mennyiben függenek a szimulációs körülményektől (pl. periódushossz, periódusszám) akkor azt látjuk, hogy τ_2 robosztussága kisebb mint τ_1 -é, τ_2 értéke ugyanis jobban függ attól, hogy milyen hosszúságú egy vizsgált periódus. Ezeknek a részletes analízisére nem térünk ki, hosszabb és több periódusra lenne szükség, ám ez időigényes. Így egy periódus hosszát rögzített értéken tartottuk (5000 t^* időegység). Kvalitatív következtetések levonására ez az ábra így is alkalmas.

Még egyszer szeretném megköszönni tanár úrnak a bírálatot és a kérdéseit.

Veszprém, 2021. május 19.

Fertig Dávid
doktorjelölt

Hivatkozások

- [1] Zs. Sarkadi, D. Fertig, Z. Ható, M. Valiskó, and D. Boda. From nanotubes to nanoholes: Scaling of selectivity in uniformly charged nanopores through the dukhin number for 1:1 electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 154(15):154704, 2021.
- [2] D. Fertig, Zs. Sarkadi, M. Valiskó, and D. Boda. Scaling for rectification of bipolar nanopores as a function of a modified dukhin number: the case of 1:1 electrolytes. *Mol. Sim.*, 2021. benyújtott publikáció.
- [3] D. Fertig, D. Boda, and I. Szalai. The induced permittivity increment of electrorheological fluids in an applied electric field in association with chain formation: A brownian dynamics simulation study. *Phys. Rev. E*, 2021. benyújtott publikáció.