

Posudek doktorské disertační práce “On a molecular theory of water”, předložené Mgr. Janem Jirsákem

Autor posudku: Ing. Jan Hrubý, CSc., Ústav termomechaniky AV ČR, v.v.i.

Předložená práce představuje významný pokrok ve vývoji stavové rovnice vody, založené na molekulárních předpokladech. Vlastní teze jsou stručné – 29 stránek, ale poskytují dostatečné shrnutí. Podstatnou částí práce jsou přílohy – přetisky čtyř publikací v renomovaných časopisech, které obsahují podrobnější vysvětlení.

Dosažení v disertaci stanoveného cíle

V disertaci jsou na str. 11 stanoveny tyto cíle (volně přeloženo):

1. Navrhnout vhodnou funkční formu stavové rovnice, založené na tzv. primitivním referenčním modelu.
2. Probádat potenciál této rovnice pro zachycení kvalitativního obrazu kapalné vody, podle možnosti identifikovat jednotlivé interakce, způsobující pozorované chování (anomálie).
3. Použít navrženou rovnici pro reálnou vodu nebo pro jeden z realistických modelů, založených na interakčních místech, a posoudit kvantitativní výsledky rovnice.

Tyto cíle jsou dostatečně ambiciózní a byly v disertaci splněny výborným způsobem.

Rozbor a náměty k diskusi (náměty jsou vytištěny kurzívou)

Mezi cíle práce patří vystižení kvalitativních a kvantitativních charakteristik vody pomocí stavové rovnice založené na molekulárních předpokladech. Vzhledem ke své aktivitě v Českém národním komitétu IAPWS se nejprve zastavím u empirické reprezentace termodynamických vlastností vody. Ve všech oblastech podložených experimentálními daty jsou tyto vlastnosti zřejmě nejlépe (přinejmenším s nejnižší mírou nejistoty) popsány formulací IAPWS-95. Autorovi práce je tato formulace známa, přesto ji využívá jen někdy – např. na obrázku 1 na straně 18 je tepelná kapacita vypočtena pomocí IAPWS-95 a hustoty a stlačitelnosti jsou vypočteny podle Asadovy korelace. *Ačkoli se výsledky v rámci rozlišení grafů od IAPWS-95 neliší, myslím, že tato nekonzistence je přinejmenším kosmetickou vadou.*

V práci jsou popsány anomálie termodynamického chování vody. Nejznámějšími projevy jsou extrémní funkce teploty při konstantním tlaku: maximum hustoty a minima izobarické tepelné kapacity a izotermické stlačitelnosti. Autor dále diskutuje vliv tlaku na tyto anomálie. U maxima hustoty správně popisuje, že se posunuje do nižších teplot. Ty pro vysoké tlaky odpovídají stavům podchlazené vody, pro které neexistují experimentální údaje. Pokud použijeme IAPWS-95 pro extrapolaci, zjistíme, že maximum hustoty nemizí při 200MPa, ale velmi výrazné maximum se projevuje i při tlacích 300MPa. Empirická extrapolace je ale nejistá a právě v tomto ohledu by měly pomoci fyzikálně podložené stavové rovnice.

Doktorská práce vychází z modelů mezimolekulárních potenciálů vody, hojně používaných v molekulárních simulacích: SPC/E, TIP4P, TIP5P. Tyto potenciály modelují silové působení dvou molekul vody formou Lennard-Jonesova potenciálu a elektrostatickou interakcí několika

kladných a záporných nábojů, jejichž rozmístění v molekule je hlavním dělítkem různých modelů. Aby bylo možné analytické řešení, je nutné tyto modely zjednodušit. Jako u jiných poruchových postupů je interakce mezi molekulami rozdělena na referenční potenciál sil s krátkým dosahem (SSR, short-range reference potential) a potenciál sil s dlouhým dosahem, jehož efekt je reprezentován střední hodnotou (aproximace středním polem). Specifickým postupem je, že do referenčního potenciálu je zahrnuta také část elektrostatických interakcí, která reprezentuje zejména vodíkové můstky. Síly s dlouhým dosahem se potom redukují na interakci dipólů. Referenční model je dále zjednodušen až do formy tzv. primitivního referenčního modelu (zkráceně PM), který zahrnuje odpuzivý potenciál tvrdých těles a pravoúhlé potenciální jámy (square well), reprezentující vodíkové můstky (elektrostatické působení při malé vzdálenosti).

Nerozumím tomu, proč jsou disperzní síly (přitažlivá část Lennard-Jonesova potenciálu) zahrnuty v SSR (např. rovnice 2). Myslím, že úzus je zahrnout tyto síly v perturbační části, nikoli v SSR. Účinek těchto sil je ve výsledných stavových rovnicích reprezentován střední hodnotou. Disperzní síly nejsou zahrnuty v PM, což je v souladu s územ, ale PM tak není zjednodušením SSR. V textu to vede k zavedení další definice tzv. core-modelu, kterým je SSR po odečtení disperzních sil. Domnívám se, že je to zbytečné a málo přehledné.

Základem odvozených rovnic je potenciál odpuzivých sil (pseudo-hard body, PHB). kompresibilitní faktor látky interagující pouze těmito silami je byl parametrizován do závislosti dané rovnicí 13 v Ref. A. Parametry, fitované pro uvažované potenciály jsou uvedeny v Tab. 1 v Ref. A. *Je zajímavé, že zatímco parametry $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ pro modely SPCE a TIP4P jsou podobné, parametry pro TIP5P se významně liší.*

Vliv elektrostatické interakce na krátkou vzdálenost (vodíkové můstky) je zahrnut poruchovou metodou. V této souvislosti je citována poruchová teorie TPT2, odvozená v předchozí práci. *Otázkou pro mne zůstává, zda tento postup umožňuje adekvátní reprezentaci struktury kapalné vody. Domnívám se, že při nízkých teplotách (např. pod bodem varu) a nepřiliš vysokých tlacích právě vodíkové můstky diktují vzájemné polohy molekul. Zahrnutí jejich vlivu poruchovou metodou (byť podle textu přesnou) může být nedostatečné.*

Přitažlivé disperzní síly jsou zahrnuty aproximací středním polem (člen Helmholtzovy energie úměrný hustotě, Ref. A, rovnice 22), což je klasický postup, použitý již ve van der Waalově rovnici. Alternativně je použita kvadratická forma (rovnice 19, Ref. B). Jeden (lineární model) nebo dva (kvadratický model) parametry jsou určeny na základě termodynamických dat pro reálnou vodu nebo výsledků numerických simulací. *V Ref. B je zmíněno, že kvadratický člen podle literárních údajů může měnit znaménko. Takové chování lze očekávat. Kvadratický člen má v plynné fázi charakter třetího viriálního součinitele, jehož velikost je silnou funkcí teploty. To lze očekávat i u koeficientu I_1 , byť reprezentuje pouze disperzní interakce. Obávám se, že takto vyjádřená závislost na hustotě může být podstatně horší než prostá lineární (leč fyzikálně podložená) lineární aproximace. Pro zvýšení přesnosti reprezentace disperzních sil by bylo možno uvážit lomené výrazy, které byly úspěšné při modifikaci disperzního členu van der Waalovy rovnice do empirické Peng-Robinsonovy nebo Redlich-Kwong-Soave rovnice.*

Důležitou částí odvozených stavových rovnic je člen reprezentující interakci dipólů, na kterou se redukují elektrostatické síly při velkých vzdálenostech. Část Helmholtzovy energie, odpovídající působení dipólů, je reprezentována vztahem 23 v Ref A, kde Q-funkce jsou vypočteny MSA aproximací nebo složitější aproximací DD2. Jak je patrné z obrázku 2 v Ref A, rozdíl mezi oběma je obrovský – kritický tlak při aproximaci DD2 je téměř dvojnásobný. V Ref. A autor uvádí „nevýhodu“ aproximace DD2, kdy při vysokých hustotách může dojít k divergenci funkce Q2. Tato skutečnost je dále popsána v Ref. D, kde autoři uvádějí pól pro

redukovanou hustotu $\tilde{\rho} = 1.91$ (v Ref. A je označena jako y). Hustota (neredukované), při které dojde ke zmíněné divergenci, závisí na parametru K . Tento parametr patří mezi „externí“ parametry, fitované na základě experimentálních dat. V práci A byla odhadnuta hodnota $K=1.5$, v práci B je na základě reálné vody odhadnuta hodnota $K=2.4389$. Poloha divergence je přitom závislá na třetí mocnině K . Znamená oblast „extreme conditions“ v grafech 8 a 9 v práci B oblast, kde funkce $Q2$ diverguje? Stavová rovnice má základní divergenci při $\eta = 1$ (rovnice 13 ref. B). Pokud by k divergenci funkce $Q2$ docházelo při nižší hustotě, bylo by zapotřebí fyzikální vysvětlení. V této souvislosti je třeba poznamenat, že různé způsoby udávání hustoty i v rámci jedné rovnice (např. rovnice 22 a 23 v práci B), plus různost značení v různých pracích, nepřispívá k přehlednosti.

V práci B jsou některé parametry modelu odhadnuty tak, aby výsledná stavová rovnice reprodukovala hustotu a tlak na mezi sytosti simulované TIP4P vody. V této práci jsou parametry klasifikovány do dvou skupin: 10 parametrů primitivního modelu a 6 parametrů externích. Fitována byla stavová rovnice 23, která je rovnicí 22 „ošizenou“ o člen odpovídající interakci dipólů. *Není mi jasné, proč nebyla fitována celá rovnice. S ohledem na vliv interakce dipólů, demonstrováný na obrázku 2 Ref A, se to jeví jako chybné. Jistě je vhodné porovnat vliv členu, ale přednost by měla mít rovnice úplná – pokud je fyzikálně podložena.*

Fitovací procedura ukázala, že je sice možné reprodukovat fitované vlastnosti, ale vlastnosti, které nebyly předmětem fitu, jsou předpovězeny jen semikvantitativně.

Ačkoli aplikace rovnice na simulovaná data daných modelových potenciálů je důležitá pro porozumění a verifikaci stavové rovnice, jako nejdůležitější považuji její použití pro reálnou vodu. Takové použití není, bohužel, v práci obsaženo.

Výhodou fyzikálně podloženého modelu by měla být zejména možnost spolehlivé extrapolace do oblastí nedosažitelných experimentálními metodami. Zajímavá by byla zejména extrapolace do oblasti podchlazené vody při vysokém tlaku (přes 100MPa). V této oblasti je předpovídán tzv. druhý kritický bod vody. Pod kritickou teplotou by měly (ko)existovat dvě kapalné fáze o různé hustotě. Existence kritického bodu poskytuje alternativní vysvětlení pozorovaných anomálií vody. Výpočty pomocí stavových rovnic, uvedených v práci, nenasvědčují existenci druhého kritického bodu. V tomto bodě by izotermická stlačitelnost a tepelná kapacita měly divergovat, zatímco (jak autor uvádí na straně 19) minimum izotermické stlačitelnosti, předpověděné primitivními modely, se při velmi vysokých tlacích ztrácí. Může být druhý kritický bod lokalizován v oblasti záporných tlaků? Lze z aplikace primitivního modelu usoudit na možnost existence dvou kapalných fází?

V závěru na straně 26 autor uvádí zajímavé kritické zhodnocení současného stavu a řadu podnětů pro další práci.

Formální stránka práce

Práce je uspořádána přehledně a je napsána dobrou angličtinou. To platí i o časopiseckých publikacích, včleněných do práce jako přílohy. Práce navazuje na řadu předchozích prací školitele s jinými spoluautory. Někdy je obtížné rozlišit originální přínos autora od rekapitulace současného stavu.

Závěr

Shledávám doktorskou práci předloženou Mgr. Janem Jirsákem za originální dílo, odpovídající věcným a formálním požadavkům. Na základě výše uvedeného rozboru **doporučuji práci k obhajobě.**

V Praze dne 25.6.2008

Ing. Jan Hrubý, CSc.