

Jerzy Górecki, prof. dr hab.
Instytut Chemii Fizycznej PAN
Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa
jgorecki@ichf.edu.pl

Warszawa 20-08-2015

**Recenzja rozprawy doktorskiej magistra inżyniera Sławomira
Pieprzyka pt.:
Metody kontroli temperatury oraz wyznaczenie własności
termodynamicznych układu miękkich sfer w symulacjach dynamiki
molekularnej.**

Rozprawa mgr inż. Sławomira Pieprzyka pt.: "Metody kontroli temperatury oraz wyznaczenie własności termodynamicznych układu miękkich sfer w symulacjach dynamiki molekularnej" napisana pod kierunkiem profesora IFM PAN dr hab. Arkadiusza Brańki przedstawia wyniki badań w zakresie fizyki statystycznej płynów. Praca obejmuje dwa rozłączne zagadnienia. Pierwszym jest zaprezentowanie nowej metody kontroli temperatury w symulacji wykonywanych techniką dynamiki molekularnej w taki sposób, aby wyniki symulacji reprezentowały zespół kanoniczny. Drugim zagadnieniem jest wyprowadzenie zależności analitycznych opisujących wybrane wielkości termodynamiczne układu miękkich sfer i obliczenie wartości tych wielkości dla wybranych potencjałów oddziaływania w szerokim zakresie gęstości układu.

Struktura rozprawy jest typowa dla prac doktorskich. Autor rozpoczyna ją kilkunastuściowym wprowadzeniem do tematyki. Następnie, w rozdziale 2, na około 20 stronach opisuje metodę dynamiki molekularnej ze szczególnym uwzględnieniem algorytmów symulacji układów w zespole kanonicznym. Szkoda, że omawiając algorytmy numerycznego rozwiązywania równań ruchu autor rozprawy nie wspomniał o metodach typu predyktor-korektor opracowanych specjalnie dla symulacji mikroskopowych. Wyniki własne autora zostały opisane w rozdziałach 3 i 4.

Rozdział 3 opisuje nową realizację termostatu. Wyniki zawarte w tym rozdziale zostały przeniesione z publikacji *Galilean-invariant Nose-Hoover-type thermostats*, której autorami są S. Pieprzyk, D. M. Heyes, Sz. Maćkowiak oraz A. C. Brańka (Physical Review E 91 (2015) artykuł numer 033312 (13 stron)). W rozdziale 3 autor omawia nowy deterministyczny termostat konfiguracyjny (NHBTf) będący uogólnieniem termostatu typu Braga i Travis'a (NHBT). Zostało udowodnione (dodatek B.2), że zaproponowany termostat zachowuje całkowity pęd oraz całkowity moment pędu układu rzeczywistego oraz energię układu rozszerzonego, co stanowi jego przewagę nad

termostatem Nose-Hoovera (NH) nie zachowującym ani pędu ani momentu pędu, gdy wielkości te początkowo są różne od zera. Z kolei oryginalny termostat Braga-Travis'a nie zachowuje momentu pędu, więc jego zastosowanie do symulacji układów skończonych budzi wątpliwości. Kolejną ważną cechą termostatu zaproponowanego przez autora jest niezmienniczość równań ruchu ze względu na transformację Galileusza. Na podstawie analizy termostatu kinetycznego NHBTv (Allen and Schmid) oraz konfiguracyjnego NHBTf autor proponuje uogólniony termostat, w którym sprzężenie realizowane jest zarówno w przestrzeni położeń jak i pędów. Koncepcja ta nie jest jednak rozwijana w rozprawie. W dalszej części rozdziału przedstawiono wyniki symulacji numerycznych porównujących termostaty NH, NHBT, NHBTv, NHBTf. Obliczenia wykonano zarówno dla układów z periodycznymi warunkami brzegowymi, jak też dla małych izolowanych klastrów cząstek oddziałujących potencjałem Lenarda-Jonesa. Okazuje się, że podstawowe wielkości jak radialna funkcja dystrybucyjna, (rys. 3.5), średnie kwadratowe przemieszczenie (rys. 3.6a), funkcja autokorelacji prędkości (rys. 3.6b) oraz funkcja autokorelacji pozadiagonalnych składowych tensora ciśnienia (rys. 3.6c) wydają się nie zależeć od wyboru termostatu. W moim odczuciu lepszą ilustracją wyników z rys. 3.5 i 3.6 byłoby przedstawienie rezultatów uzyskanych przy użyciu jednego z termostatów (np. wprowadzonego przez autora NHBTf) oraz różnic pomiędzy tym wynikiem, a uzyskanymi przy wykorzystaniu termostatów pozostałych. Na zamieszczonych przez autora wykresach różnice wydają się mniejsze niż grubość linii wykresu. Ciekawe wyniki zawiera rozdział 3.2.4 przedstawiający zastosowanie termostatów dla symulacji układu nierównowagowego z ustaloną prędkością ścinania. W tym przypadku termostaty NHBT i NHBTf nie doprowadzają do niefizycznego zachowania lepkości jako funkcji prędkości ścinania wymuszanego przez inne testowane termostaty (NH, NHBTv). Interesującym, aczkolwiek w moim odczuciu niedostatecznie omówionym przez autora wynikiem, jest rozbieżność temperatur rotacyjnej i wibracyjnej termostatowanego klastra. Definicja temperatury poprzez funkcje fazowe będąca podstawą do konstrukcji termostatu obowiązuje w granicy termodynamicznej, więc być może symulowane klastry są po prostu za małe? Dziwi mnie też, że autor rozprawy nie podjął próby weryfikacji istnienia maksimum ciepła właściwego jako funkcji temperatury dla klastra złożonego z 13 cząstek, które przedstawiono na wykresie 3.16. Auto podaje wiele wyników dla niskich temperatur natomiast żadnego dla najbardziej interesującego zakresu temperatur, w którym metoda Monte-Carlo takie maksimum przewiduje. Reasumując, w rozdziale 3 autor przedstawił przekonujące argumenty za tym, że zaproponowany przez niego termostat konfiguracyjny działa wiarygodniej, niż wcześniej opisane w literaturze metody symulacji układu kanonicznego. Brakuje mi jednak analizy złożoności obliczeniowej rozpatrywanych termostatów, a w szczególności odpowiedzi na pytanie jak zmienia się ona z liczbą cząstek w symulowanym układzie.

Rozdział 4 poświęcony jest własnościom termodynamicznym układu miękkich sfer. Zasadnicze wyniki tego rozdziału pochodzą z publikacji *Thermodynamic properties and entropy scaling law for diffusivity in soft spheres*, której autorami są S. Pieprzyk, D. M. Heyes oraz A. C. Brańka (Physical Review E 90 (2014) artykuł numer 012106 (16 stron)). W rozumieniu autora miękkie sfery to cząstki oddziałujące potencjałem, którego zależność od odległości opisuje funkcja potęgowa z ujemnym wykładnikiem (r^{-n} , $n > 3$). W Rozdziale 4 autor pokazuje, że analityczne wyrażenia na podstawowe

wielkości termodynamiczne układu miękkich sfer mogą być policzone przy zastosowaniu metody transformacji Laplace'a. Parametrami występującymi we wzorach są: liczba cząstek, gęstość, wielkość Z oznaczająca ciśnienie skalowane przez temperaturę i gęstość układu oraz pochodna wielkości Z po gęstości. Na podstawie otrzymanych wzorów autor dyskutuje graniczne przypadki twardych sfer oraz granicy bardzo miękkiego oddziaływania i dla tych przypadków podaje proste wyrażenia na podstawowe wielkości termodynamiczne. Aby policzyć wartość Z oraz jej pochodną autor przeprowadza symulacje dla układów złożonych z kilku tysięcy cząstek oddziałujących wybranym potencjałem w szerokim zakresie gęstości układu. Na tej podstawie dokonuje aproksymacji wielomianowej, a otrzymany wielomian wykorzystuje do obliczenia wielkości termodynamicznych. Zastosowano wielomian aproksymacyjny 8, a w wybranych przypadkach 12 stopnia. Autor pisze, że oszacowanie współczynników wielomianu opierało się na wynikach symulacji dla od 16 do 33 różnych gęstości dla każdego z rozpatrywanych potencjałów. Wydaje się, że przy takim nakładzie obliczeniowym można by efektywniej przeprowadzić obliczenia, jeżeli aproksymacja byłaby oparta o wielomiany Czebyszewa. W moim odczuciu najciekawszymi wynikami analizy zmian wielkości termodynamicznych jest zaobserwowanie globalnego minimum ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu jako funkcji gęstości. Minimum to obserwowane jest w niewielkim zakresie potęg opisujących potencjał i znika, gdy wartość n jest większa niż 20. Innym ciekawym wynikiem zawartym w rozdziale 4 jest analiza fenomenologicznych kryteriów krzepnięcia płynu i jakościowa analiza jego miękkości. Układów cząstek oddziałujących potencjałem, którego zależność od odległości opisuje funkcja potęgowa z ujemnym wykładnikiem był zawsze interesujący jako model referencyjny w stosunku do układów z bardziej skomplikowanymi oddziaływaniami. Wyniki przedstawione w rozprawie znacznie naszą wiedzę poszerzają.

Rozprawę kończy czterostronicowe podsumowanie wyników. Techniczne szczegóły wykonywanych obliczeń i dowody własności omówionych w rozprawie zawarto w 3 dodatkach. Większości informacji tam umieszczonej opublikowano w dodatkach do wymienionych powyżej prac z *Physical Review*. Rozprawę uzupełnia bibliografia (107 pozycji), spis tabel i spis ilustracji.

W mojej ocenie wyniki zawarte w rozprawie są wartościowe i cenne dla dalszego rozwoju komputerowej fizyki statystycznej. Pokazują one, że mgr inż. Sławomira Pieprzyka opanował warsztat badawczy oraz techniki symulacyjne oparte o dynamikę molekularną.

W zakończeniu recenzji kilka uwag:

Rozdziały 3 i 4 dotyczą słabo związanych ze sobą zagadnień. Nie jest dla mnie jasne dlaczego autor wybrał taką, a nie odwrotną kolejność ich prezentacji. Własności termodynamiczne płynu miękkich sfer wydają się problemem zamkniętym, podczas gdy lektura rozdziału o nowym termostacie nasuwa pytania, wymagające dodatkowych symulacji i głębszej analizy wyników.

Rozprawa napisana jest w języku polskim, ale terminy proponowane przez autora wydają się dosłownym tłumaczeniem określeń angielskich i, w moim odczuciu brzmią dziwnie.

Autor zastąpił angielskie określenie pair polskim przymiotnikiem parowy (np. termostat parowy). Dla mnie parowy/a może być silnik, żelazko lub lokomotywa (np. produkcji Zakładów Cegielskiego w Poznaniu), natomiast poprawniejszym polskim tłumaczeniem byłby przymiotnik dwucząsteczkowy. Wobec tego nie termostat parowy, a termostat oparty o relacje dwucząsteczkowe. Podobnie zamiast parowy addytywny potencjał (C.2) użyłbym określenia addytywny potencjał dwucząsteczkowy.

Nie podoba mi się też określenie potencjał odwrotnie potęgowy. W moim rozumieniu odwrotną potęgą jest odpowiednia funkcja pierwiastkowa, ale nie o to tu chodzi. Poprawnym określeniem byłoby potencjał, którego zależność od odległości opisuje funkcja potęgowa z ujemnym wykładnikiem. Może trochę długo, ale chyba poprawniej.

Wiadomo, że pracy doktorskiej nie da się napisać w sposób doskonały, definiując wszystkie występujące symbole oraz bez omyłek drukarskich. Tekst przygotowany przez autora daje pewnie nadzieje na porządek, gdyż na początku pracy umieszczono listę używanych symboli. Niestety, w miarę lektury rozprawy okazuje się, że symboli niezdefiniowanych w tekście nie ma również na liście (np. wektory z daszkiem, r z indeksem $\{i, j\}$, α , p z indeksem $\{i\}$, α , $\langle I \rangle$ we wzorze 3.42, gęstość przestrzeni fazowej we wzorze (4.5))

Pozwalam sobie też wymienić kilka omyłek we wzorach, głównie dlatego, aby zademonstrować, że recenzent uważnie przejrzał tekst:

- czytelność wzoru (3.20) poprawiłaby się gdyby relacja (3.24) była przed nim podana,
- równanie (3.32) różni się znakiem prawej strony od swego odpowiednika w publikacji [20]; która forma jest poprawna?
- nie ma wyjaśnienia znaczenia symboli na rysunku 3.4
- opis periodycznych warunków brzegowych (A.2) jest niejasny bez ilustracji, definicja funkcji round() jest błędna, wzory (A.20) i (A.21) bez dodatkowego komentarza wydają się sprzeczne.

Kończąc recenzję stwierdzam, że rozprawa doktorska magister mgr inż. Sławomira Pieprzyka odpowiada warunkom określonym w artykule 13 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dziennik Ustaw 2014, poz. 1852). Wnioskuje o dopuszczenie mgr inż. Sławomira Pieprzyka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jerzy Górecki

