Bírálat

Zsoldos Ibolya

„Szén nanoszerkezetek mint trivalens poligonhálózatok modellezése és mechanikai szimulációi”

című

MTA doktori értekezéséről

Zsoldos Ibolya doktori értekezésében napjaink anyagtudományának egyik kiemelkedően fontos területén, a szén nanoszerkezetek vizsgálatában elért elméleti, modellező és szimulációs módszerek kidolgozásával és alkalmazásával elért eredményeiről számol be. A témaválasztás időszerűségét azt hiszem, nem kell hosszan bizonygatni. Elég utalni a két Nobel-díjra (fullerének – 1996, grafén – 2010) és a Kavli-díjra (szén nanocsövek – 2008).

A kerek 100 oldalas disszertációban – 5 oldalnyi címlap, tartalomjegyzék, bevezetés és köszönetnyilvánítás után – három, egymással laza kapcsolatban lévő területről van szó. Először síkbeli sejtrendszerek topológiai vizsgálata, konkrétan az Aboav-törvény a téma, 10 oldalon. Ez a fejezet kb. fele-fele arányban tartalmaz irodalmi előzményeket illetve saját megállapításokat. Ezt követi a legterjedelmesebb, az elágazó szén nanocsövekkel foglalkozó fejezet, összesen 52 oldalon. Ennek első 11 oldala irodalmi összefoglalás, a többi 41 oldal saját eredményeket mutat be: szén nanocsövek különböző típusú (T-, X-, Y-, tetraéderes-, oktaéderes-) elágazásainak illetve kalickaszerű kapszulához való csatlakozásainak ún. „csempés” módszerrel való szerkesztése, továbbá Y-elágazásokból és könyökökből álló hálózatok, „nanokörök” szerkesztése és a kohézív energiáknak Brenner-potenciállal történő meghatározása. A harmadik téma a szén nanoszerkezetek molekulamechanikai vizsgálatára szokásosan használt empirikus Brenner-potenciál módosítása, és a módosított Brenner-potenciállal történő húzási szimulációs számítások elvégzése néhány szén nanoszerkezetre ((10,0) illetve (10,10) egyfalú nanocsőre, valamint (3,3) nanocsövekből álló fiktív szerkezetre, ún. „szupergyémánt”-ra) – mindez 19 oldalon. Az értekezés végén összefoglalás található a 11 tézispontba foglalt új tudományos eredményekkel (9 oldalon), legvégül pedig egy 120 tételből álló irodalomjegyzék (5 oldalon).

Mindezek alapján kijelenthető, hogy a dolgozat formai szempontból megfelel az MTA doktori értekezésektől elvárható követelményeknek. Tartalmi szempontból azonban sajnos aggályaim, kifogásaim vannak, amelyek alapján az a véleményem, hogy az értekezésben bemutatott eredmények – jelen formájukban – nem elegendők az MTA doktori cím megszerzéséhez.

Mellőzve az apróbb problémáimat, csak a fő észrevételeimet, kifogásaimat sorolom föl.

1) Az első témához, az Aboav-paraméterhez kapcsolódik az első két tézispont. Ezek alapját a Jelöltnek egy 2004-es, a Computational Materials Science folyóiratban (IF:1.424) megjelent cikke képezi. Az a tény, hogy a cikkre eddig csupán 3 független hivatkozás történt, már önmagában jelzi, hogy itt nincs szó jelentős tudományos eredményről.

Saját kifogásaim az első témában két pontban foglalhatók össze:

1a) A két tézispont közül a második egy szemléletes és hasznos, de meglehetősen triviális állítás. Az Aboav-paraméter (*a*) definíciója alapján világos, hogy az 1.1 illetve 1.2 ábrákon illusztrált egyenesek meredeksége milyen kapcsolatban is van ezzel a paraméterrel. Nagyobb *a*-hoz kisebb, kisebb *a*-hoz nagyobb meredekség tartozik. A diagram vízszintes tengelyén a hálózatban előforduló sokszögek oldalszámai állnak, a függőleges tengelyen pedig egy adott sokszög első szomszédjai oldalszámának összegei. A meredekség növekedése (negatív *a*) tehát lefordítva azt jelenti, hogy kis oldalszámú sokszögek első szomszédjai is inkább kis oldalszámúak, nagy oldalszámú sokszögek első szomszédjai pedig inkább nagy oldalszámúak: tehát a kis és nagy oldalszámú sokszögek elkülönülnek egymástól. Az ellenkező eset, a meredekség csökkenése (pozitív *a*) is lefordítható hasonló stílusban. De ezek véleményem szerint nem olyan súlyú állítások, hogy tudományos tézispontnak el lehessen fogadni.

1b) Nagyobb problémának látom az első tézispontot. Az állítás kvalitatív része, miszerint az Aboav-paraméter a korábban meghatározott intervallumnál szélesebb intervallumban vehet föl értéket természetesen igaz. A konkrétan megadott felső korlát (4-es szám) viszont azt gondolom hibás. Az értekezésben megadott definíció alapján az 1.4 ábrához tartozó Aboav-paraméterre én a 11. oldalon megadott képlettől különböző összefüggést kaptam, ami azért meglepő, mivel az 1.5 ábrához tartozó Aboav-paraméter kifejezésére a 13. oldalon megadott képletet viszont reprodukálni tudtam. Az 1.4 ábrán bemutatott esetre nekem a következő jött ki: $a = 6 - (3N^2 - 8N - 8) / (2N^2 - 20N + 56)$. Ez $N \to \infty$ esetén $6 - 3/2 = 4{,}5$-höz tart, ellentétben a Jelölt által megadott 4-es értékkel (az 1. tézisben is 4 szerepel). Sajnos a lineáris regresszióból történő számolás részletei sem az értekezésben, sem a már említett cikkben nem szerepelnek. Ez azért sajnálatos, mert az $N \to \infty$ limeszre érvényes 4,5-ös érték elemi meggondolásból is könnyen megkapható. Hacsak nem értek félre valamit, és a definíció különbözik attól, ami az értekezésben van leírva…

2) A második témakör, amely szén nanocsövek elágazásaival, kapcsolódásaival foglalkozik, összességében elfogadható szerintem. Ez a rész három alterületre bontható. Az elsőben nanocsövek elágazásainak modellezése történik különböző – ötszögekből, hatszögekből és hétszögekből álló – síkbeli motívumok, „csempék” térbeli relaxáltatásával. Az eredmények alapját két saját cikk képezi: egyik a Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering-ben jelent meg 2004-ben (IF:1.336), a másik pedig a Diamond and Related Materials-ben 2005-ben (IF:1.988). Az elsőre 24, a másodikra 18 független hivatkozás történt eddig – a Jelölt MTMT-ben megadott adatai alapján. Ez tehát egyértelműen jelzi, hogy a 2/a témakörhöz tartozó 3 tézispontban (3., 4. és 5.) új és elfogadott tudományos eredményekről van szó. A második alterület nanocsöveknek más szén nanoszerkezetekhez való csatlakoztatásáról szól (6. tézispont). Ennek alapját egy cikk képezi, ami a Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering-ben jelent meg 2007-ben (IF:1.158), és eddig 7 független hivatkozást kapott. A harmadik alterület Y-elágazásokból és könyökökből szerkesztett „nanokörök”-ről szól. Az ezekhez tartozó 3 tézispont (7., 8. és 9.) alapját egy cikk jelenti, ami a Journal of Geometry and Physics-ben jelent meg 2010-ben (IF:0.652), és amire eddig 0 független hivatkozás történt. Megjegyzem, hogy a 2/b és 2/c témakörben leírtak, tehát a 2.31 illetve a 2.32 – 2.41 ábrákon bemutatottak inkább játéknak tűnnek, nem tudok róla, hogy bármelyiknek létezne kísérleti megvalósítása. Komolyabb kifogásom az egész második témakörrel kapcsolatban, hogy a Jelölt csak akirális csövekkel foglalkozik. Természetesen a királis csöveket nehezebb kezelni, azonban a csatlakozások szempontjából nem kellett volna kihagyni a sokkal nagyobb számban előforduló királis csöveket.

3) A harmadik témakör végre „igazi” fizikai anyagtudománnyal foglalkozik: atomi erők számítása módosított Brenner-potenciál segítségével. Ennek alapját egy rangos, 4.504-es impakfaktorú folyóiratban, a Carbon-ban 2009-ben megjelent cikk képezi. Legnagyobb sajnálatomra azonban súlyos kifogásaim vannak ezzel a cikkel kapcsolatban. Talán mások is így értékelték, és ez az oka, hogy eddig csupán 3 független hivatkozást kapott.

3a) Első kifogásom: a Brenner-potenciál módosítása szerintem fizikailag értelmetlen. Brenner a levágást számítástechnikai okok miatt vezette be, hogy bizonyos távolság fölött már ne kelljen figyelembe venni a kölcsönhatást a szénatomok között. A levágó hatás kezdetének R_1=1,7 Å értéket javasolt, bőven elkerülve a potenciál minimumához tartozó R_0=1,42 Å értéket. A Jelölt viszont éppen a potenciál minimumába teszi a levágás kezdetét, nála R_1= R_0. Ezzel minden módosul, ami az egyensúlyi helyzet meghatározásával kapcsolatos. A legdurvább hatás: éppen a minimumban nem definiálható az erőállandó (a jobb- és baloldali második derivált ott nem egyforma), tehát értelmét veszti a harmonikus közelítés pont a minimum körüli kis rezgésekre.

3b) A korrekciós (levágó) függvény polinomokkal való megadása (3.18 – 3.28 képletek, melyek a 10. tézispontban is szerepelnek) $d \neq 0$ esetén elvileg hibás. Az más kérdés, hogy R_1-nek a minimumba helyezése miatt d=0-val lehetett számolni, de ez akkor is elvi hiba, különös tekintettel a 3a) megjegyzésre.

3c) A 3a) kifogást azzal lehetne lenyelni, ha azt mondjuk, hogy nem az egyensúly, hanem a szakítás környéki viselkedés érdekel bennünket. Ehhez viszont az kellene, hogy az atomi erőgörbe viselkedése a szakítási tartományban minden kétséget kizáróan jobb legyen, mint más közelítés erőgörbéje. A Jelölt Belytschko 2002-es illetve Duan 2007-es eredményeivel veti össze a saját eredményeit, és megállapítja, hogy nagyságrendileg hasonló értékeket kapott. A két említett cikkben a Brenner-potenciálban a levágást egyszerűen elhagyták. A Jelölt által használt módosítás semmivel nem tűnik megalapozottabbnak. Hiába hivatkozik kísérleti eredményekhez való illesztésre. Csupán egyetlen, és nagyon bizonytalanul felhasználható mérésre támaszkodik: Demczyk 2002-es kísérletében 18 μN maximális erőt mértek egy kb. 12,5 nm átmérőjű többfalú szén nanocsövön. Ebből gyakorlatilag lehetetlen meghatározni az egy kötésre eső maximális erő értékét. A Jelölt gondolatmenete, amiből végül 13,3 nN-t kap erre az értékre, több szempontból is hibás. A gondolatmenet a többfalú csőben lévő egyfalú csöveknek, s így a szén-szén kötések számának becslésén alapul. Egyrészt: a van der Waals távolságnak megfelelően cikk-cakk csövekre NEM 10, hanem inkább 9 a szomszédos indexek különbsége, karosszék csövekre ugyanígy NEM 6, hanem 5 a szomszédos indexek különbsége. Vagyis, ha a Jelölt ezeknek megfelelő számsorozatokkal megismételné a gondolatmenetét, akkor végül nem 13 nN fölötti, hanem 12 nN alatti értékeket kapna a maximális erőre. Másrészt viszont ennél súlyosabb hiba is van: a Jelölt úgy vette, mintha a többfalú cső az összes lehetséges egyfalú csövet tartalmazná, vagyis egy teljes sorozatot, egészen a lehetséges legkisebb átmérőig. Erre semmi garancia nincs. Az értekezés szerint az adott többfalú cső pontos szerkezete a kísérletből ismeretlen volt. Márpedig a többfalú szén nanocsövek tipikusan nincsenek teljesen kitöltve egyfalú csövekkel. Ennek következtében a maximális erő minden bizonnyal kevesebb kötésen oszlik el. A pontos szám ismeretének hiánya nagyon bizonytalanná teszi az egy kötésre eső maximális erő becslését. Megismételve: emiatt megalapozatlan arról beszélni, hogy a Jelölt által módosított potenciál jobb lenne a maximális erő szempontjából, mint az eredeti Brenner-potenciál (akár levágással, akár levágás nélkül).

3d) Az utolsó, 3.3 fejezetben a Jelölt bemutatja a (3,3) nanocsövekből felépülő „szupergyémánt” húzási szimulációjára kapott eredményeit. Nem világos azonban, hogy pontosan hogyan is történt a szimuláció. Számomra ugyanis érthetetlen a 3.6 ábrán látható szerkezetváltozás a nyújtás során. Miért szűnt meg az ábrán az eredetileg meglévő „fönt – lent” szimmetria? Az a gyanúm, hogy valami nem stimmelt a relaxáltatással. A részletek leírásának hiányában csak kétségeimet tudom kifejezni. Azt gondolom, hogy az ábrán látható teljesen aszimmetrikussá váló megnyúlás numerikus problémákra vezethető vissza. Ekkor viszont megkérdőjeleződnek a kapott eredmények.

A fent leírtak alapján az első és az utolsó témakörhöz tartozó négy tézispontot nem tartom elfogadhatónak. A maradék hét tézispont súlya szerintem nem akkora, hogy elegendő legyen az MTA doktora cím megszerzéséhez.

Végezetül megjegyeznék még egy dolgot. A habitusvizsgálat nem tartozik a bíráló feladatai közé. Mégis meglepő számomra, hogy a Jelölt független hivatkozásainak száma csupán 68, Hirsch-faktora pedig csak 4 (mindez a Jelölt MTMT-ben megadott adatai alapján). Különösen furcsa ez, mivel az értekezés végén található irodalomjegyzék alapján egyértelműen a fizika területére esik a dolgozat témája. Ott pedig jellemzően sokkal magasabbak a hivatkozási számok, különösen a szén nanoszerkezetek területén.

Összefoglalva: Zsoldos Ibolya doktori munkájának tudományos eredményeit – legnagyobb sajnálatomra – nem tartom elegendőnek az MTA doktori cím megszerzéséhez, ezért a nyilvános védés kitűzését nem javaslom. Úgy gondolom azonban, hogy a disszertáció alapul szolgálhat arra, hogy további munkával, és egy alaposan átdolgozott értekezés beadásával a Jelölt nagyobb eséllyel pályázzon az MTA doktori címre.

Budapest, 2012-02-11.

Kürti Jenő
egyetemi tanár
az MTA doktora
ELTE, Biológiai Fizika Tanszék