

Válasz opponensi bírálatra

Opponens: Vas László Mihály egyetemi tanár, az MTA doktora
BMGE, Polimertechnika Tanszék

**MTA értekezés címe: „Szén nanoszerkezetek mint trivalens poligonhálózatok
modellezése és mechanikai szimulációi”**

Szerző: Zsoldos Ibolya egyetemi docens, PhD
Széchenyi István Egyetem
Anyagtudományi és Technológiai Tanszék

Tisztelt Vas László Professzor Úr!

Köszönöm a részletes bírálatot, az alapos elmélyedést az értekezés tárgyában, az értékes észrevételeket, ellenőrzéseket és az elfogadásra vonatkozó véleményt. Az alábbiakban adom meg a válaszokat.

1. fejezethez:

Az Aboav-törvény analizálásához a bírálatban említett Chiu-féle munka fontos kiegészítés! Kapcsolódik az értekezés első fejezetének témájához. Jó lett volna, ha korábban figyelembe vettem volna én is, és használtam volna ezt a munkát, hivatkoztam volna erre a publikációra is. Bár ismertem Chiu munkásságának egy részét, általában más szakirodalmi források után dolgoztam: Weaire, Rivier, LeCaer, Mombach, Delannay, Glazier stb. munkáit folytattam. Néhányukkal személyesen is felvettem a kapcsolatot. James Glazier professzornál 3 hónapot töltöttem a Bloomingtoni Egyetemen, igaz, akkor habok szimulációjával foglalkoztunk. Ezzel együtt ebben a kérdésben figyelmesebbnek kellett volna lennem!

Az 1.4. és 1.5. ábrákkal kapcsolatos kiegészítésem: a négyszögek, illetve háromszög párok számának a növelését természetesen az eredeti hatszög alakú egység (elemi cella) méretének a megtartása mellett gondoltam. Így lehet megmutatni a szélsőértékek létezését. A két példában az a nagy különbség, hogy az 1.4. ábrán a nagy sejtek el vannak választva egymástól (négyszögekkel), az 1.5. ábrán pedig szomszédosak a nagy sejtek. Kicsit extrém esetek ezek, az 1.5. ábra azért is, mert a nagy sejtek egymásnak több élen is szomszédjai, bár ettől még trivalens marad a rendszer.

2. fejezethez:

A szén nanoszerkezetek esetében már jóval korábban szokás volt számolni az átlagos kötési energiát. Minden korábbi számolásnál a grafén és a C60 közé estek az értékek, így igazolták a stabilitásukat. Ebből a „szokásból” kiindulva végeztem én is így a stabilitások analizálását. Az egyenes szén nanocsövekkel való összehasonlítás természetesen még gazdagabb, értékeesebb analizálás lehetett volna, köszönöm ezt az észrevételt!

A kérdésre, hogy „vajon az átlagos kötési energia ismert, stabil szerkezetekre vonatkozó értékek közé esése milyen esetekben, milyen feltételek mellett garantálja a vizsgált szerkezet

stabilitását?”, a következő választ adom: Az átlagos kötési energia csak egy átlagérték, ezért a szerkezeten belül célszerű megnézni, hogy vannak-e kevésbé stabil helyek, mekkora a legkisebb kötési energia a szerkezetben, mekkora a szórás. Egyetlen kevésbé stabil hely az egyébként átlagérték szerint stabilnak látszó szerkezetet még instabillá teheti. Ilyen helyzet az általam mutatott rendszerekben biztosan nem fordult elő. Erre abból is lehet következtetni, hogy ha az átlagos kötési energia a maximális értékhez közel van (a grafén esetében tekintem maximálisnak ezt az értéket), akkor valószínűleg nem fordul elő túl gyenge kötés a szerkezetben, kis atomszám esetén pedig biztosan nem. Az átlagos kötési energiát a nanokörök esetében az elágazás környezetében lévő néhány atomra kalkuláltam, így is közel maradtam a grafénhez és a C60-hoz, ez pedig jobban alátámasztja, hogy nincs gyenge kötés a szerkezetben.

3. fejezethez:

A Brenner-formulákhoz javasolt korrekciós függvény értelmezési tartományának kezdőpontjaként azért választottam a minimumhelyet, mert ha a minimumhely jobb oldalán hagyom a kezdőpontot, akkor még ha a töréspont nem is marad meg, de a fizikai tartalommal nem magyarázható indokolatlan meredekségváltozás megmaradt volna.

Más Opponens is megjegyezte, hogy a korrekciós függvényt a második derivált illesztése nélkül definiáltam, ez valóban elvi probléma, és köszönöm, hogy Vas Professzor Úr is felhívta rá a figyelmem! Ha illeszték a második derivált szerint is, akkor matematikailag elbonyolódik a probléma a túl sok feltétel miatt, egyelőre nem látok erre jó megoldást. A második derivált problémájára csak az a mentségem, hogy a szimulációban a módosított potenciált nem az egyensúlyi helyzet környékén használtam, hanem attól távol, terhelt állapotban, és itt ez a hiba már nem lép fel.

A (3.20)-(3.28) formulákban az a_3 formulában sajnálatos elírás, hogy a jobboldalon is szerepel az a_3 paraméter. A jobboldalon a_3 helyett természetesen a_4 a helyes. A b_0 formulában pedig a_3 helyett természetesen b_3 a helyes. A számításoknál a helyes formulát használtam, a program parancsaiban a helyes formulák szerepelnek. A számítógépes futtatás azonnal kiadta volna a hibát, a 3.4 és 3.7 diagramokon mutatott futtatásokból kapott eredményekben az ilyen elírások azonnal kiadódtak volna. A számítógépes algoritmust kb. 2-3 éve újra sikeresen teszteljük gödöllői PhD hallgatóval, Pataki Tamással. Kisebb szerkezetek, kisebb elágazások viselkedését analizáljuk teljes részletességgel.

Sajnálom, hogy beleestem ebbe az elgépelési hibába, és köszönöm az észrevételezést! Kicsit furcsa helyzet elé állít bennünket az elektronikus dokumentálás lehetősége. A „másol-beilleszt”, „copy-paste” parancsok népszerű, célszerű és gyors használata mellett hajlamosak vagyunk elírásokat hagyni az elektronikus dokumentálásban. A bírálatba is belekerültek hasonló elírások:

- a 4/10. oldal alján a $b_0 = -b_1R_1 - b_2R_2^2 - b_3R_2^3$ képletben a „ b_1 ” szorzója nem „ R_1 ”, hanem „ R_2 ”, tehát akkor most már helyesen ez a képlet: $b_0 = -b_1R_2 - b_2R_2^2 - b_3R_2^3$
- az (M11)-es képletben pedig három előjel van elírva: $a_0 = 1 - a_1R_1 + a_2R_1^2 + a_3R_1^3 + a_4R_1^4$ helyett a helyes képlet: $a_0 = 1 - a_1R_1 - a_2R_1^2 - a_3R_1^3 - a_4R_1^4$

A „d” paraméter szerepeltetése a (3.20)-(3.28) formulákban szerencsétlen döntés volt. Csak a $d=0$ -nak van értelme, ezzel is számoltam, és ezt a tény megemlítettem az értekezésben.

A bizonytalanságok tisztázására most leírom - bízom benne, hogy most már helyesen - a (3.20)-(3.28) formulákat:

$$b_3 = \frac{f_T}{2(R_2 - R_T)^3} \quad (3.20)$$

$$a_4 = \frac{3f_T - 3 + 6b_3(R_2 - R_T)^2(R_T - R_1)}{(R_T - R_1)^4} \quad (3.21)$$

$$a_3 = \frac{4a_4[R_T^3 - R_1^3 - 3R_T^2(R_T - R_1)] + 3b_3(R_2 - R_T)^2}{3(R_T - R_1)^2} \quad (3.22)$$

$$b_2 = -3b_3R_T \quad (3.23)$$

$$a_2 = -3a_3R_T - 6a_4R_T^2 \quad (3.24)$$

$$a_1 = -2a_2R_1 - 3a_3R_1^2 - 4a_4R_1^3 \quad (3.25)$$

$$b_1 = -2b_2R_2 - 3b_3R_2^2 \quad (3.26)$$

$$a_0 = 1 - a_1R_1 - a_2R_1^2 - a_3R_1^3 - a_4R_1^4 \quad (3.27)$$

$$b_0 = -b_1R_2 - b_2R_2^2 - b_3R_2^3 \quad (3.28)$$

A 3. fejezethez feltett kérdés:

Kérdés: A Brenner szerinti levágófüggvény (3.4) formulájában ugyan $f_{ij}(r_{ij})$ szerepel, azonban a formula szerint a $\cos(\cdot)$ kifejezés és az R_1 , R_2 intervallumhatárok által meghatározott f_{ij} függvény maga nem függ az ij -től. Ezt a tekintett kapcsolódó atomok és azok sík-hatszöges környezetének szimmetriája magyarázhatja. Előfordul-e a disszertációban tárgyalt esetekben, hogy a kapcsolódó atompárok térbeli elsődleges környezete nem szimmetrikus, és a számításokban nem is vehető szimmetrikusnak? Ekkor módosítandó-e, és ha igen, akkor hogyan módosítandó a levágófüggvény?

Válasz: Igen, több helyen előfordult ilyen eset a húzásszimuláció során. A húzás folyamatában két szakaszt lehet elkülöníteni. Az első szakaszban a kötések és maga a szerkezet is mindenhol egyenletesen nyúlik. Amikor az első kötések elszakadnak (nálam a felső részen), akkor viszont a tönkremenetel helyénél nagyobbak a nyúlások, és emellett még azt is lehet tapasztalni, hogy a tönkremeneteltől távoli helyeken a kötések elkezdnek visszarelaxálni az eredeti hossz felé, ezért aszimmetrikus lesz a szerkezet. Ebben a második szakaszban már sok olyan hely van, amit Vas Professzor Úr a kérdésben említ. A számításaimnál a potenciál deriváltjából adódó atomi erőket minden atom esetén vektoriálisan összegeztem. A korrekciós függvényen nem módosítottam sehol. Egyelőre nem érzem, hogy az aszimmetrikus szomszédosságoknál szükség lenne a korrekciós függvény módosítására. De ezt alaposabban át kellene gondolnom, és valószínűleg konzultációra, irodalomkutatásra is szükségem lenne, hogy megtaláljam az okot és a módot, ha mégis szükség van ilyen módosításra.

A futtatás során nálam is merültek fel kérdések: pl. amikor húzunk egy ilyen komplikált szerkezetet, nagyon figyelni kell arra, hogy ne csússzanak egymáshoz túl közel az atomok, hiszen az irreális lenne. Ezt én úgy tudtam elkerülni, hogy ahol háromnál több atom is közeledik egymáshoz (az elvékonyodó csöveknél vagy a csomópontoknál volt ilyen hely), akkor R_2 -nél kisebb távolságnál ezeket is szomszédnak tekintettem a számítás során. Nem voltam biztos benne, hogyan kellene ilyenkor helyesen eljárni, ezért írtam Brennernek és néhány szerzőnek, akik végeztek molekuláris mechanikai számításokat. Senkitől nem kaptam választ erre a problémára.

A periodikus határfeltételről: végtelen hálózatot feltételeztem, és ebből vettem ki egy egységet, amely periodikusan ismétlődik: a kocka alakú elemi cellát. Csak ezen az elemi cellán számoltam. A húzást kis lépésekben végeztem, $0,01\text{\AA}$ volt egy lépés. Egy $0,01\text{\AA}$ -ös lépésnél először a kocka felső lapjánál lévő atomok függőleges koordinátáit növeltem meg $0,01\text{\AA}$ -mel. Azután relaxáltattam a szerkezetet úgy, hogy a felső és az alsó síklapnál lévő atomokat helyben hagytam, ezeket nem engedtem elmozdulni, csak a közbülső atomokat relaxáltattam. A periodikus határfeltételt úgy alkalmaztam, hogy a relaxáció minden iterációs lépése után az elemi cellát (amely a húzás közben már nem kocka) párhuzamos eltolásokkal lemásoltam 26 irányban (alul, fölül, oldalirányban, átlósan), így a kiválasztott elemi cellának minden irányban volt szomszédja. Ezekre az eltolt szomszéd cellákra csak azért volt szükség, mert így a kiválasztott elemi cella határainál lévő atomoknak mindenhol megtalálta az összes szomszédját az algoritmus.

Felvetődik a kérdés, hogy mennyire reális az, hogy a felső és alsó síklapnál nem engedem elmozdulni az atomokat a relaxációs szakaszban. Azzal, hogy egyáltalán nem engedtem relaxálni a felső és alsó síklapnál lévő atomokat, azt feltételezem, hogy itt történik a befogás, ezeknél a helyeknél van rögzítve a szerkezet.

Utólag az a véleményem a húzásszimulációról, hogy első próbálkozásra nehéz példát választottam. Nagyon sok problémával kellett foglalkoznom, és előfordultak ma még kisebb pontossággal megoldható részproblémák. A munka folytatásában igyekszünk javítani ezeket a kezdeti problémákat. A gödöllői Szent István Egyetemen Pataki Tamás PhD hallgatónak vagyok témavezetője. Szén nanocső elágazások húzásszimulációit végezzük. Két-három éves közös munka után azt mondjuk, hogy a komplikáltabb szerkezeteknél (nem egyenes csöveknél) sokat segít a húzásszimulációnak a részletes analízise. Kis lépésekben haladunk, az egyes elágazások húzását részletesen vizsgáljuk.

Nagyon köszönöm Vas László Professzor Úrnak, hogy mellékelte a korrekciós függvény ellenőrző levezetését, és hogy fáradt ezzel a hosszadalmas munkával! Köszönöm ismét a bírálattal kapcsolatos minden segítséget.

Győr, 2012. március 8.

Zsoldos Ibolya PhD
egyetemi docens, tanszékvezető
Anyagtudományi és Technológiai Tanszék
Műszaki Tudományi Kar, Széchenyi István Egyetem
9026 Győr, Egyetem tér 1., zsoldos@sze.hu