

dc_31_10

MTA DOKTORA ÉRTEKEZÉS

**SZÉN NANOSZERKEZETEK MINT TRIVALENS
POLIGONHÁLÓZATOK MODELLEZÉSE ÉS MECHANIKAI
SZIMULÁCIÓI**

Zsoldos Ibolya

Széchenyi István Egyetem
Anyagismereti és Járműgyártási Tanszék

Győr, 2010

Tartalomjegyzék

Bevezetés	3
Köszönetnyilvánítás	5
1. Síkbeli sejtrendszerek topológiai tulajdonságai	6
1.1. Síkbeli sejtrendszerek topológiai vizsgálatainak előzményei	6
1.2. Trivalens sejtrendszerek topológiai tulajdonságai	10
2. Szén nanocső elágazások rendszere	16
2.1. Szén nanocső elágazások modellezésének előzményei	16
2.1.1. Szén nanocsöves szerkezetek	16
2.1.2. Szén nanocsövek mechanikai tulajdonságai	19
2.1.3. Szén nanocsövek elektromos tulajdonságai	21
2.2. Szén nanocső elágazások származtatása síkbeli trivalens sejtrendszerekből	27
2.2.1. A legjellemzőbb elágazások modelljeinek szerkesztése	31
2.3. Szén nanocsövek csatlakoztatása szén nanostruktúrákhoz	48
2.4. Szén nanocső Y-elágazások hálózatai	54
2.4.1. Kétágú nanokörök	54
2.4.2. Három- és többágú nanokörök	60
2.4.3. A nanokörök stabilitása	63
3. Szén nanoszerkezetek mechanikai vizsgálatai	68
3.1. Szén nanoszerkezetek mechanikai vizsgálatainak előzményei	68
3.2. Atomi erők számítása a módosított Brenner-potenciál segítségével	74
3.3. Az atomi erőszámítás módosított módszerének alkalmazása szén nanocső hálózat modelljén, húzásszimuláció	82
4. Összefoglalás, új tudományos eredmények	87
4.1.Új tudományos eredmények	93
Hivatkozások	96

Bevezetés

A szén nanoszerkezetek kutatása több mint két évtizede kiemelt területet képez a nanotechnológia anyagai között. A kiemelt jelentőséget elsősorban a grafén és a szén nanocsövek különleges tulajdonságai indokolják. A grafén a szénatomok közötti sp^2 -es kémiai kötéseknek köszönhetően a legerősebb anyag a szilárd testek körében. A szén nanocsövek szilárdsága megközelíti a grafénre meghatározott elméleti értéket, és ez a tulajdonság rendkívüli rugalmassággal párosul. Elsősorban ezeknek köszönhetően ma az egyik legfontosabb felhasználási terület a kompozit szerkezeti anyagok adalékaként való alkalmazás.

Az elektromos tulajdonságok vizsgálata az egyik legizgalmasabb kutatási terület, hiszen a különböző szén nanoszerkezetek a legérdekesebb elektromos viselkedést mutatják. A szén nanocsövek heterogén elágazásai között találták meg a nanoelektronika alapeszközeit. Viszonylag korán sikerült mérni, hogy egy cikkcakk és egy karosszék típusú ágból álló szén nanocső könyök egyenirányító diaódként képes viselkedni. Az aszimmetrikus áramfeszültség karakterisztikák megtalálásával bebizonyosodott, hogy a szén nanocső Y-elágazások alkalmasak nemcsak nanoméretű kapcsolók, hanem nanoméretű logikai áramkörök alapelemeinek a kialakítására is. A szén nanocső elágazásokkal párhuzamosan ma a grafén nanoszalagok alaktól függő elektromos viselkedésének vizsgálata is sok kutató érdeklődését kelti fel.

Mind a mechanikai, mind pedig az elektromos viselkedés tanulmányozása a szén nanoszerkezetek esetében nagymértékben támaszkodik elméleti kutatási eredményekre. A különböző számításoknak, analíziseknek és szimulációknak az alapja minden esetben a szerkezet néhány száz vagy ezer atomból álló modellje, amelynek az elkészítése nehézkes és hosszadalmas. A modellezés jelentőségét hangsúlyozza az is, hogy folyamatosan újabb szén nanoszerkezetek létezésére és előnyeire hívják fel a figyelmet, amelyek esetében a szerkezetet első alkalommal döntően modellek segítségével mutatják meg.

Ebben a munkában szén nanoszerkezetek modellezési és szimulációs módszereivel elért kutatási eredményeimről van szó. A kidolgozott új modellező módszereknek az alapja az, hogy a szén nanoszerkezetek görbült felületekre illesztett trivalens poligonhálózatok, és ezért a poligonhálózatok topológiai tudásanyaga jó kiindulást jelent a modellezéshez. Az új módszerek segítségével a szén nanocső elágazások fajtáit sikerült rendszerezni, új térbeli

dc_31_10

elágazások szerkezeteit, valamint a szén nanocső Y-elágazások alapkapsolásaiból szerkesztett nanokörök halmazát sikerült definiálni. Mechanikai terhelésvizsgálatok közül a húzásszimulációnak készítettem el az algoritmusát. A kidolgozást megelőzően az atomi erők számításához a szakirodalomban található matematikai formulák korrekcióját és kísérleti eredményekhez való illesztését végeztem el. Az új formulák segítségével kialakított új húzásszimulációs algoritmusnak a jelentősége az, hogy nehezen kivitelezhető, költséges, vagy nem kivitelezhető vizsgálatokat lehet vele kiváltani.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom a gödöllői Szent István Egyetemen a Gépipari Technológiai Intézet kollektívájának azért, hogy több mint egy évtizeden keresztül kitartottak a kutatói munkásságom elfogadásában és segítésében.

Köszönettel tartozom a győri Széchenyi István Egyetemen az Anyagismereti és Járműgyártási Tanszék kollektívájának is a megtisztelő befogadásért, az értékes támogatásokért, segítségért, konzultációkért és az intenzív motivációért.

Személy szerint is meg kell említenem néhány munkatársat, akik a kidolgozás során a legértékesebb konzultációkkal és biztatással járultak hozzá a munkámhoz.

A Szent István Egyetemről hálával tartozom Szász András tanszékvezető egyetemi magántanárnak a sikeres szakmai indításért és a sok biztatásért, Janik József egyetemi tanárnak, Szendrő Péter egyetemi tanárnak, Pálinkás István intézetigazgatónak a folyamatos szakmai konzultációkért és biztatásért, Kakuk Gyula egyetemi adjunktusnak, aki tanítványként is értékes diszkussziókkal tudott segíteni.

A Széchenyi István Egyetemről köszönettel tartozom Réti Tamás egyetemi tanárnak a hosszú évek óta nyújtott folyamatos szakmai konzultációkért és biztatásért, Czinege Imre egyetemi tanárnak a konzultációkért, támogatásért és a nagyon sokat érő motivációért.

Nem hagyhatom említés nélkül László István egyetemi tanár szakmai példamutatását és a diszkussziókat, őt a BME Elméleti Fizika Tanszékén kerestem fel.

Végül köszönetet mondok családomnak és a társamnak is a kitartásukért.

1. SÍKBELI SEJTRENDSZEREK TOPOLÓGIAI TULAJDONSÁGAI

1.1. Síkbeli sejtrendszerek topológiai vizsgálatainak előzményei

Síkbeli sejtrendszerek topológiai vizsgálatainak az eredete az, hogy a legkülönbözőbb területeken előforduló anyagok hasonló mintázatokat mutatnak: pl. a fémötvözetek csiszolatainak szemcseszerkezete, a fémüvegek atomos szerkezete, a porkohászati termékek síkmetszetei, darabolt anyagok (pl. szecska), parafa, tüzihorganyzott felületek, mágneses folyadékok, habok, geológiai struktúrák, a Bénard-Marangoni hővezetés szerkezete, repedésmintázatok, egyes biológiai szövetek. A felsorolt anyagok és az alakító erők különbözősége ellenére hasonló geometriai mintázat jellemző rájuk: a síkmetszeteiken vagy a felületükön hasonló poligonszerkezet figyelhető meg, ahol a poligonok hálózata rések és átfedések nélkül tölti ki a síkot. Ezeket a poligonokat sejteknek, a mintázatot sejtrendszernek is nevezik. A legtöbb megfigyelt mintázat esetében teljesül az a feltétel, hogy egy csúcsban mindig 3 él találkozik, és ezeket a mintázatokat a szakirodalom trivalens sejtrendszereknek nevezi.

Topológiai vizsgálatok céljára az alábbi mennyiségeket definiálták:

- adott poligon, illetve sejt oldaléleinek száma, azaz a koordinációs szám: n
- az átlagos oldalélszám a sejtrendszerben: $\langle n \rangle$
- az élek száma a sejtrendszerben: E
- a csúcsok száma a sejtrendszerben: V
- a sejtek száma a rendszerben: F
- az n -élű poligonok aránya a rendszerben: $P(n)$
- adott n -oldalú poligon közvetlen szomszédjainak az átlagos oldalélszáma: $m(n)$

Teoretikus vizsgálatok és kísérleti megfigyelések azt jelzik, hogy a síkbeli sejtrendszerek szerkezete nem teljesen véletlenszerű. Számos topológiai törvény igazolását megtaláljuk a szakirodalomban. Ezek közül a leglényegesebbek az Euler-törvény, a Weaire-törvény és az Aboav-törvény.

Euler az élek, a csúcsok és a sejtek száma közötti egyértelmű összefüggést bizonyította (Weaire 1984):

$$F - E + V = 1 \tag{1.1}$$

Megmutatta a tételnek a következményét is, amely szerint trivalens sejttrendszerek esetében az átlagos oldalélszám mindig 6, azaz:

$$\langle n \rangle = 6 \quad (1.2)$$

Weaire ugyancsak egyértelmű összefüggést bizonyított különböző topológiai mennyiségek átlagai között (Weaire 1984):

$$\langle nm(n) \rangle = \langle n^2 \rangle = \langle n \rangle^2 + \mu_2 \quad (1.3)$$

Ebben az összefüggésben a baloldali tagnál $nm(n)$ egy adott sejt közvetlen szomszédjainak, vagyis az első koordinációs szférának az oldalélszámát jelenti, tehát $\langle nm(n) \rangle$ az ilyen lokális környezeteknek, vagyis az első koordinációs szféráknak a rendszerre vonatkozó átlaga.

μ_2 az oldalélszám szórásnégyzete: $\mu_2 = \sum_{i \geq 3} (\langle n \rangle - i)^2 P(i)$ szintén rendszerspecifikus állandó.

Az Euler- és a Weaire-törvény minden poligonhálózat esetében pontosan teljesül. Nem feltétel, hogy egy csúcsban mindig 3 él találkozzon, viszont feltétel, hogy a sejttrendszer homogén legyen, azaz valamilyen módon minden sejtnek minden szomszédja adott legyen.

Aboav törvénye adott sejt koordinációs száma (n) és az első koordinációs szférájának az átlagos oldalélszáma ($m(n)$) között állapít meg összefüggést (Aboav 1980, 1983):

$$m(n) = 6 - a + \frac{6a + \mu_2}{n} \quad (1.4)$$

Az 'a' paramétert úgy nevezte meg, mint a rendszerre jellemző paramétert.

Az összefüggést kísérleti úton állapította meg, és jó közelítéssel igaznak találta szappanhabok és kerámia csiszolatok mintázatain. Hasonlóan jó közelítést állapítottak meg más anyagok mintázatainak tanulmányozásával, pl. biológiai szöveteken (Mombach 1990, 1992, 1993), a Bénard-Marangoni hővezetési struktúrákon (Cerisier 1996), DLCA struktúrákon (Ernshaw 1994), random Voronoi hálózatokon (Boots 1982, 1985, Zsoldos 1999), mágneses folyadékok mintázatain (Elias 1997), a ferromágneses Ising modell segítségével generált mintázatokon (Delannay 1992, Caer 1991), kerámiák repedésmintázatain (Korneta 1998) és parafa mintázatokon (Pina 1996).

Aboav összefüggését próbálták levezetni elméleti úton a maximum entrópia elvek alkalmazásával (Edwards 1994), azonban ennek a levezetésnek a kritikája is megtalálható a szakirodalomban (Chiu 1995).

A formulát egy rendkívül egyszerű levezetéssel gyorsan megkapjuk. Ehhez az $nm(n)$ kifejezés tartalmi jelentését kell meggondolnunk: $nm(n)$ egy adott sejt közvetlen szomszédjainak, vagyis az első koordinációs szférának az oldalélszámát jelenti. Mivel elméletileg a közvetlen

szomszédok között többféle poligon sok variációban előfordulhat, ezért $nm(n)$ egy statisztikus változónak tekinthető. Tételezzünk fel erre a statisztikus változóra egy lineáris becslést:

$$nm(n) \approx An + B,$$

Vegyük mindkét oldal átlagát és alkalmazzuk a Weaire-formulát:

$$\langle nm(n) \rangle \approx \langle An + B \rangle = A\langle n \rangle + B = \langle n \rangle^2 + \mu_2$$

$$\text{innen: } B = \langle n \rangle^2 + \mu_2 - A\langle n \rangle$$

Ha az 'A' paramétert alkalmasan választjuk: $A = \langle n \rangle - \alpha$, akkor

$$nm(n) \approx (\langle n \rangle - \alpha)n + \langle n \rangle \alpha + \mu_2 \quad (1.5)$$

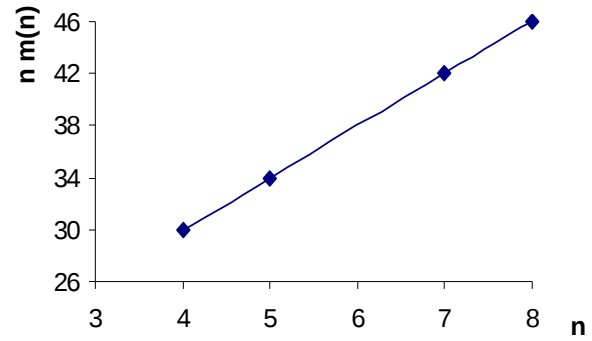
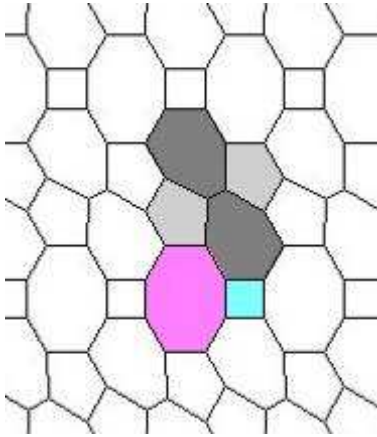
Hogyha ' n '-nel osztjuk mindkét oldalt és figyelembe vesszük, hogy trivalens rendszerek esetében $\langle n \rangle = 6$, akkor visszkapjuk az (1.4) Aboav-formulát, amelyet többnyire a lineáris (1.5) alakban szokás vizsgálni.

Az Aboav-törvény érvényességénél ugyanazok a korlátok, amelyek az Euler- és a Weaire-törvénynél feltételként szerepeltek, hiszen az (1.5) formula levezetésénél a Weaire-törvényt és az Euler-törvény következményét használtuk ki. Tehát az Aboav-törvény esetében sem feltétel az, hogy a rendszer trivalens legyen. Elméleti kalkulációk szerint az (1.5) lineáris formula jobb közelítést ad trivalens mintázatok esetében, mint általános rendszereknél (Zsoldos 2004).

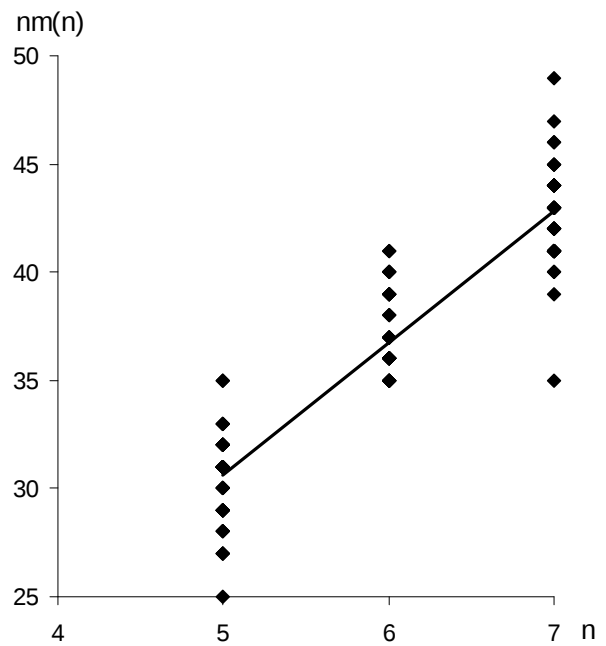
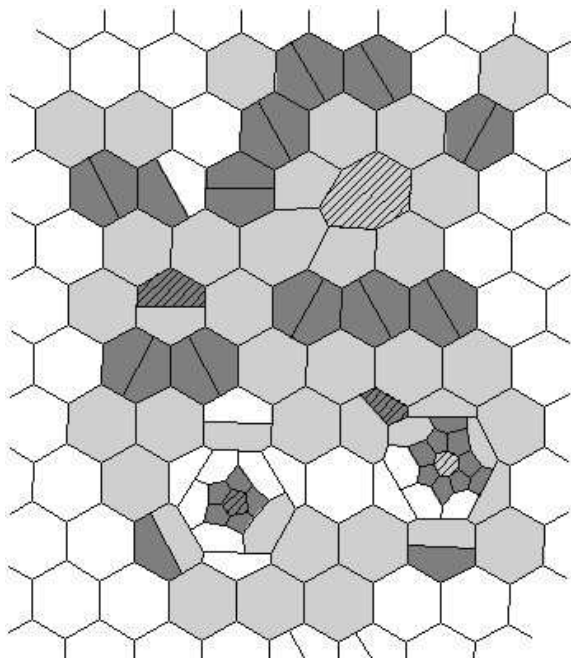
A topológiai törvények (1.1-1.4) megfelelő változatai a háromdimenziós sejtrendszerek esetében is ismeretesek és bizonyítottak (Fortes 1995, Zsoldos 2001).

Már Aboav is rámutatott arra, hogy az összefüggés egyes esetekben lehet pontos, 1.1. ábra, de az esetek többségében csak jó közelítéssel érvényes. A közelítés minden vizsgált esetben jó, a szakirodalomban található számításokban a közelítés korrelációs koefficiense minden esetben közel állt 1-hez. Az 1.2. ábrán egy rendkívül inhomogén mintázatot mutatok. Csak öt-, hat- és hétszögekből áll a rendszer, de mind a három fajta poligon esetén sokféle szomszédosság (koordinációs szféra) előfordul, ennek ellenére a korrelációs koefficiens még itt is 0,92. Próbálkoztak azzal is, hogy az (1.5) formula helyett a lineáristól eltérő közelítéseket alkalmaztak (Réti 2005, Hilhorst 2006) és megmutatták, hogy egyes esetekben jobb közelítésekhez lehet így jutni.

Vizsgálataim eredményeként arra a megállapításra jutottam, hogy Aboav eredeti formulája - mivel a tartalmi jelentés egyértelműen megfogalmazható - a legalkalmasabb a sejtrendszerek topológiai jellemzésére, amelyet a következő fejezetben mutatok meg.



1.1. ábra Baloldal: Aboav trivalens periodikus mintázata 4,5,7,8-szögekből: a sötétebb sejtek alkotnak egy elemi cellát. Jobboldal: Az Aboav-törvény pontosan igaz.

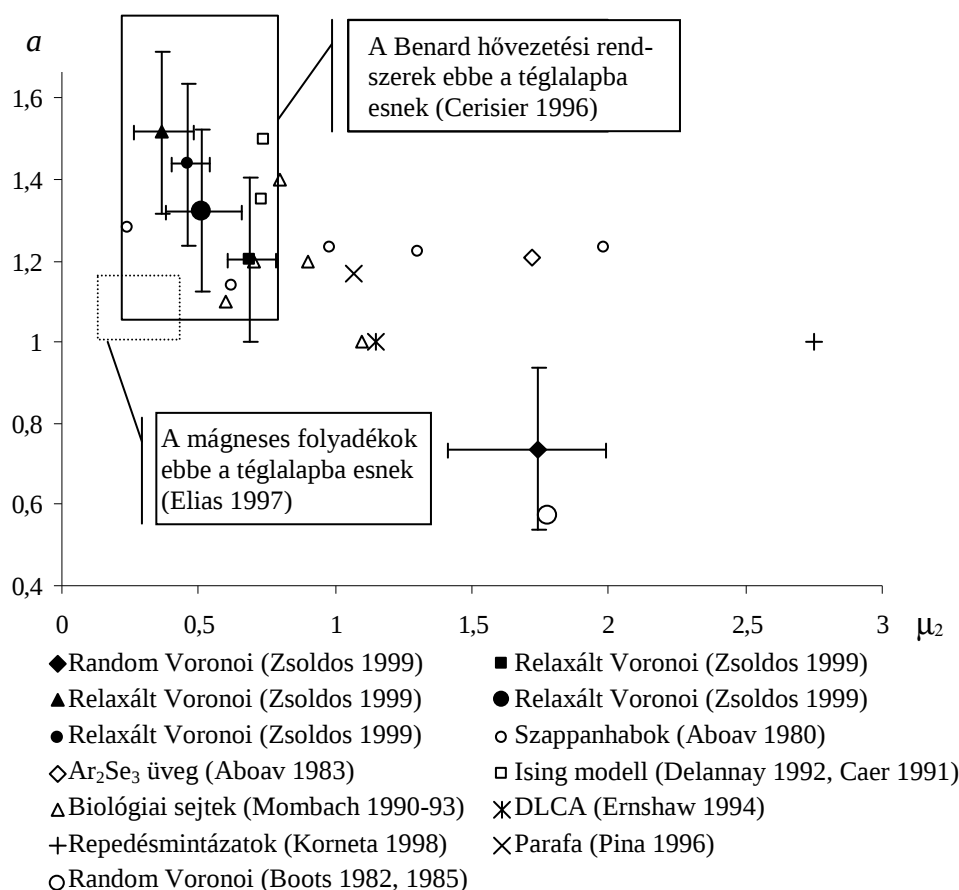


1.2. ábra Baloldal: öt, hat és hétszögekből álló trivalens periodikus mintázat egy elemi cellája. A vonalkázott sejtek környezete csak ötszögekből, vagy csak hétszögekből áll. Jobboldal: az $nm(n)$ értékek szórása viszonylag nagy.

1.2. Trivalens sejtszrendszerek topológiai tulajdonságai (Zsoldos 2004a)

Ebben a fejezetben megmutatom, hogy az Aboav-törvényben szereplő ' α ' paraméter (Aboav-paraméter) elméletileg széles skálán vehet fel értékeket, továbbá szemléletes tartalmi jelentése van, amely szerint alkalmazható a sejtszrendszerek egyfajta topológiai tulajdonságának a megfogalmazására: jellemző sejtkapcsolódások jelenlétére a sejtszrendszerben.

Az állítás bizonyítása előtt az 1.3. ábrán mutatom az Aboav-paraméternek a szakirodalom szerint korábban meghatározott értékeit. Kizárólag trivalens mintázatokat vizsgáltak, és az ' α ' paraméter értékei 0,5 és 1,8 közé estek. Azt lehet még megfigyelni, hogy a kisebb értékek nagyobb szórás esetén (random rendszerek), a nagyobb értékek pedig kisebb szórás esetén, relaxált rendszereknél fordulnak elő.



1.3.ábra Az Aboav-paraméter szakirodalom alapján meghatározott értékei

Az első bekezdésben megfogalmazott állítás bizonyításához elemezzük az (1.5) lineáris formulát. Ebben a formulában az Aboav-paraméter az iránytangensben szerepel, amely az egyenes meredekségével van kapcsolatban. Az egyenes meredekségét azonban a sejtek kapcsolódásai határozzák meg, a következőképpen:

- Az egyenes meredeksége akkor nagy, ha a kis koordinációs számú sejtek (kis n) közvetlen szomszédjai ugyancsak kis koordinációs számú sejtek, valamint a nagy koordinációs számú sejtek közvetlen szomszédjai ugyancsak nagy koordinációs számú sejtek.
- Az egyenes meredeksége akkor kicsi, ha a kis koordinációs számú sejtek közvetlen szomszédjai nagy koordinációs számú sejtek, valamint a nagy koordinációs számú sejtek közvetlen szomszédjai kis koordinációs számú sejtek.

Az Aboav-paraméter maximális és minimális értékeinek meghatározásához megszerkesztettem azokat a mintázatokat, ahol a fenti tulajdonságok a legerősebben vannak jelen. Csak a trivalens mintázatok esetére mutatom a maximális és a minimális értékeket.

Az 1.4. ábrán egy trivalens periodikus mintázat egy elemi celláját látjuk, az elemi cella a pontvonallal rajzolt hatszög. A hatszög oldaléleihez 6×5 db négyszög, a csúcsokhoz egy-egy kis hatszög van illesztve. Jelöljük N -nel az oldalélszámot a középben kiadódó sejtre (az ábrán $N=36$), amelynek szomszédjai mindenhol: $N-6$ db négyszög és 6 db hatszög. A lineáris regresszióból számolt ' α ' érték:

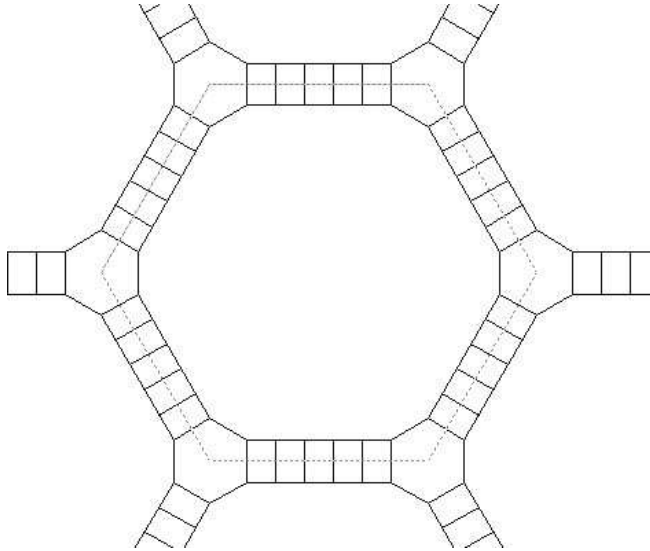
$$\alpha = 6 - 2 \frac{(N^2 - 4N - 24)}{(N-4)(N-6)}$$

Növeljük gondolatban N értékét az egymás melletti négyszögek számának növelésével. ' α ' értéke eközben monoton növekszik, és ha N értékét minden határon túl növeljük, akkor:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \alpha = 4.$$

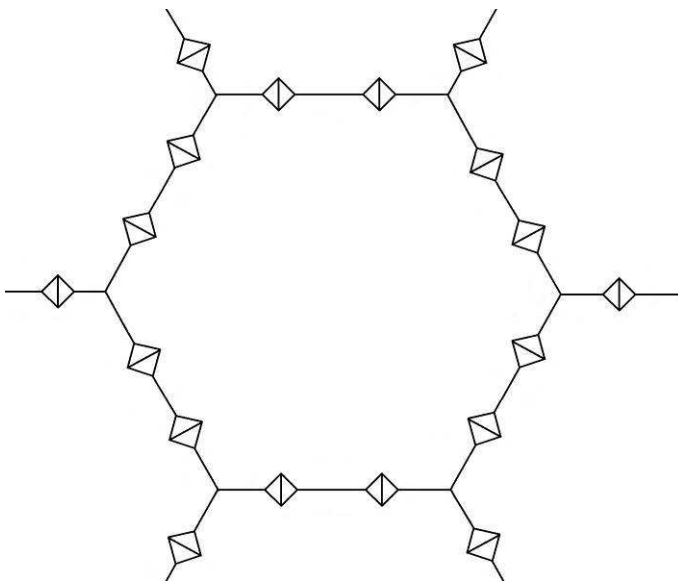
Az ' α ' paraméter felső korlátja síkbeli trivalens rendszereknél tehát 4.

Megjegyzem, hogy ugyanez a határérték adódik akkor is, ha a hatszög alakú elemi cella helyett pl. háromszöges vagy négyszöges elemi cellákból álló periodikus poligonhálózathoz generálunk mintázatot az 1.4. ábrához hasonlóan, tehát az elemi cella éleihez illesztett kis oldalélszámú négyszögekkel választjuk szét a középben kiadódó nagy oldalélszámú poligonokat.



1.4. ábra Trivalens periodikus mintázat, az elemi cellát szaggatott vonal határolja. Az egymás melletti négyszögek számát a szaggatott vonalak mentén minden határon túl növelhetjük.

Korábbi vizsgálatoknál megmutatták, hogy az α/μ_2 mennyiségnek az aszimptotikus korlátja $-1/6$ (Delannay 1994, Caer 1995). Ennek alapján sejteni lehet, hogy mivel a szórásnak, μ_2 -nek nincs alsó korlátja, ezért az ' α ' paraméternek sem szabad, hogy legyen alsó korlátja. Az állítás bizonyításához az 1.5. ábrán látható mintázatot célszerű felhasználni. Az elemi cella most is egy hatszög. A hatszög oldaléleire háromszög-párokat illesztünk, ezzel a hatszög oldalszámát megnöveljük. (Az ábrán minden élre két-két háromszög-pár van illesztve.)



1.5. ábra Trivalens periodikus mintázat, az elemi cella a hatszög. A háromszög-párok számát a hatszög kerülete mentén minden határon túl növelhetjük.

Jelöljük most az egy oldalra illesztett háromszög-párok számát N -nel ($N=2$ az 1.5. ábrán). Ekkor az eredetileg hatszöges alakzat, a nagy sejt oldalélszáma megnövekedett $6(3N+1)$ -re.

Mivel ebben a rendszerben csak kétféle poligon található, az 'α' paraméter most könnyen felírható a regressziós egyenes meredekségéből:

$$\alpha = \frac{-36N^2 - 12N - 1}{6N + 1}$$

Növeljük gondolatban N értékét az egy élre illesztett háromszög-párok számának a növelésével. 'α' értéke eközben monoton csökken, és ha N értékét minden határon túl növeljük, akkor a:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \alpha = -\infty$$

határértéket kapjuk. Az 'α' paraméternek tehát nincs alsó korlátja a síkbeli trivalens poligonmintázatok halmazában.

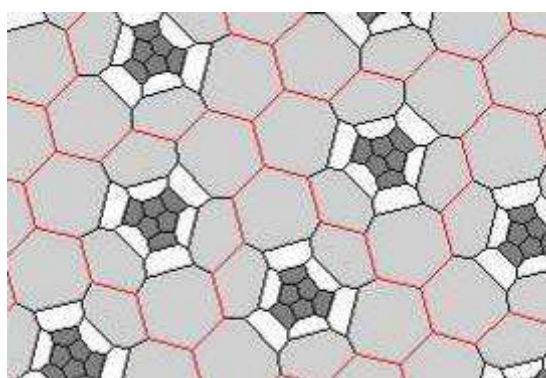
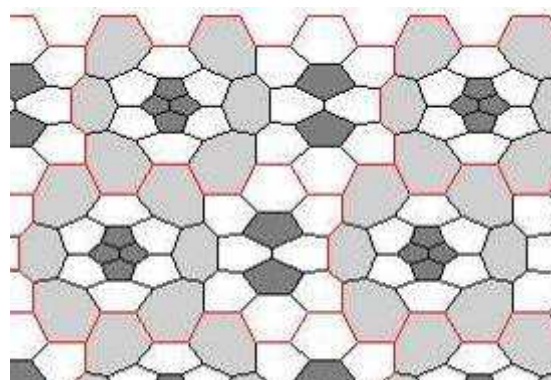
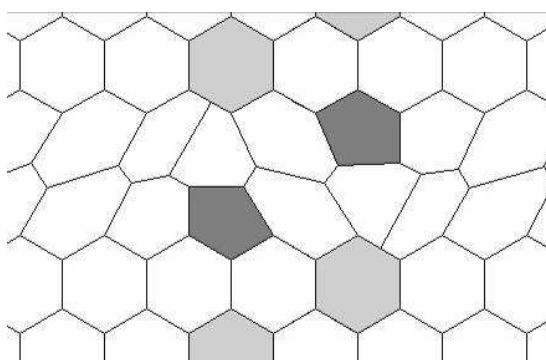
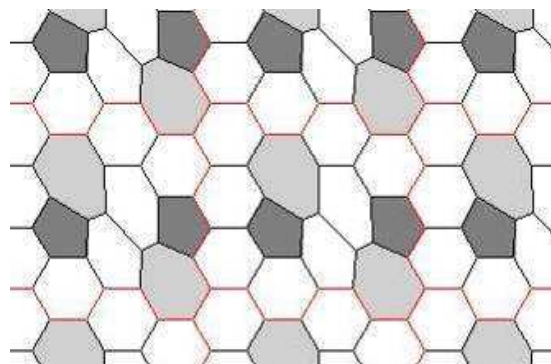
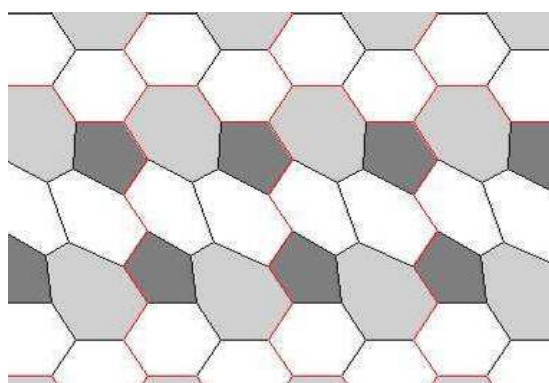
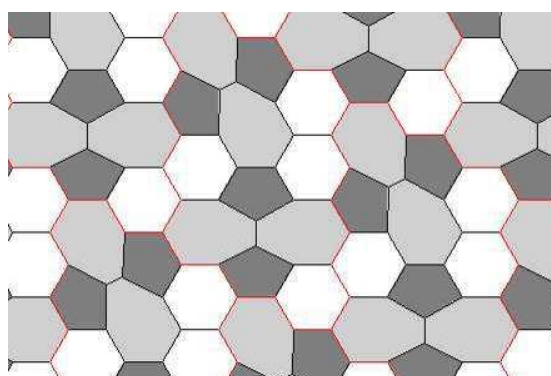
Az 1.4. és az 1.5. ábra mintázatait összehasonlítva láthatjuk, hogy az Aboav-paraméterre akkor kapunk szélsőértékeket, amikor a legnagyobb poligonok oldalélszáma és ezzel együtt az átlagos koordinációs szám körüli szórás minden határon túl nő. A különbség a sejt kapcsolódásokban mutatkozik: az 1.4. ábra mintázatán a nagy poligonok szét vannak választva kis poligonokkal (négyzetekkel) és nem szomszédjai egymásnak, amíg az 1.5. ábra mintázatán a nagy poligonok éppen egymásnak a szomszédjai.

Az Aboav-paraméter tartalmi jelentését olyan trivalens mintázatoknál mutatom, ahol csak ötszögekből, hatszögekből és hétszögekből áll a rendszer. A tartalmi jelentés vizsgálatánál is az (1.5) egyenes meredekségét kell értelmezni:

- Kis 'α' érték esetén az (1.5) egyenes meredeksége nagy, a kis koordinációs számú sejtek szomszédjai kis koordinációs számú sejtek, a nagy koordinációs számú sejtek szomszédjai pedig nagy koordinációs számú sejtek. Vagyis a sejtek koordinációs szám szerint külön csoportokba válnak szét.
- Nagy 'α' érték esetén (az (1.5) egyenes meredeksége kicsi) a kis koordinációs számú sejtek szomszédjai nagy koordinációs számú sejtek, a nagy koordinációs számú sejtek szomszédjai pedig kis koordinációs számú sejtek. Vagyis a különböző koordinációs számú sejtek egymás mellett váltakozva helyezkednek el.

A fenti tulajdonság pontosan a leírtak szerint jelenik meg a rendszerekben, ha az (1.5) egyenes körül az $nm(n)$ értékek szórása kicsi. Az 1.6. ábrán $5 \leq n \leq 7$ trivalens sejtrendszerekre mutatom a tartalmi jelentést. Az a. ábrától az f. ábra felé haladva 'α' értéke folyamatosan növekszik. A legkisebb értéknél (1.6.a.ábra) a kis és a nagy koordinációs számú sejtek egymástól elkülönülő csoportokba rendeződnek, a csoportokat átlagos koordinációs számú sejtek választják szét. Az 1.6.b. ábrán az elkülönült csoportok mérete (sejtszám) már kisebb,

‘ α ’ értéke pedig nagyobb. Az 1.6.c. ábrán a kis és nagy koordinációs számú sejtek sem egymással sem önmagukkal nem szomszédosak, $\alpha=0$. Az 1.6.d. ábrától kezdve a sejtszerkezetben kezd kialakulni a kicsi-nagy koordinációs számú szomszédosság, ‘ α ’ értéke már pozitív. Az 1.6.e, f. ábrákon ez a tendencia erősödik, a váltakozó koordinációs számú sejtekből láncok illetve hálós szerkezet alakul ki, és ‘ α ’ értéke is megnő. Az öt-, hat- és hétszögekből álló rendszereknél az 1.6.a és az 1.6.f ábrán mutatott ‘ α ’ értékek a minimumot és a maximumot jelentik, tehát az ilyen rendszereknél $-4 \leq \alpha \leq 2,5$.

a: $\alpha = -4$ b: $\alpha = -2$ c: $\alpha = 0$ d: $\alpha = 1$ e: $\alpha = 2$ f: $\alpha = 2,5$

1.6. ábra Különböző ‘ α ’ értékek esetén más-más sejtkapcsolódások jellemzik a sejtszerkezetet

dc_31_10

Megfigyelhetjük, hogy $\alpha \leq 0$ esetén a kis és nagy koordinációs számú sejtek elkülönülten, vagy elkülönült csoportokban helyezkednek el, $\alpha > 0$ esetén azonban váltakozó sejtkapcsolatok jellemzik a rendszert.

Ha az (1.5) egyenes körül az $nm(n)$ értékek szórása nagy, akkor ezek a tulajdonságok nem mutatkoznak ennyire tisztán. Azt mondhatjuk, hogy a tartalmi jelentés megfogalmazása statisztikailag igaz, vagyis átlagértékekre mutatható ki. Pl. az 1.2. ábrán mutatott rendszer nagy szórású rendszer. Kb. ugyanannyi kis-kis és nagy-nagy koordinációs számú sejtkapcsolat van, mint amennyi kicsi-nagy kapcsolat, és ennek megfelelően $\alpha = -0.09$, tehát ' α ' közel áll nullához.

2. SZÉN NANOCső ELÁGAZÁSOK RENDSZERE

2.1. Szén nanocső elágazások modellezésének előzményei

2.1.1. Szén nanocsöves szerkezetek

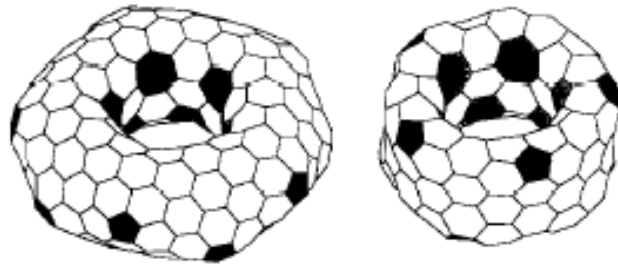
Az egyenes szén nanocsövek felfedezésük óta (Iijima 1991) a nanoanyagok kutatásának középpontjában állnak elsősorban kivételes mechanikai (Treacy 1996) és elektromos tulajdonságaik (Saito 1992, Mintmire 1992) miatt. Az egyenes szén nanocsöveknek két alapvető csoportja van: egyfalú és többfalú nanocsövek.

Az egyenes, egyfalú szén nanocső – szerkezetét tekintve – egyetlen grafitréteg (grafén) hengerré tekerésével nyert alakzat. A többfalú szén nanocső több, koncentrikusan egymásba helyezett, egyfalú csőből épül fel. Az egyfalú szén nanocsövek a grafitsík feltekerésének orientációjától függően három csoportba sorolhatók: karosszék, cikkcakk és királis nanocsövek, (Kürti 2007).

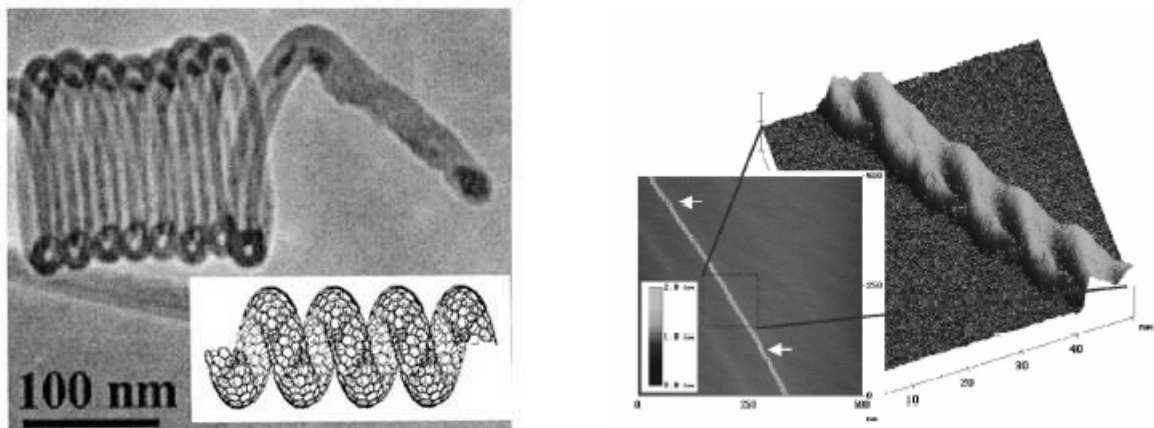
A szerkezetet a feltekerési vektor segítségével definiálják. A feltekerési vektor a grafén hatszögmintázatára jellemző, egymással 60^0 -os szöget bezáró egységvektorokkal értelmezett koordinátákat jelenti (Biró 2003).

Az egyenes szén nanocsövek felfedezése után nem sokkal megmutatták, hogy ha öt- és hétszögek is bekerülnek a hatszöges szerkezetbe, akkor újabb szén nanostruktúrák is előfordulhatnak, 2.1-2.4.ábra. Sikertült bizonyítani, hogy léteznek szén nanocső könyökök (Dunlap 1992), Y-elágazások (Chernozatonskii 1992, Andriotis 2001a), amelyeknek az előfordulását, különböző szimmetrikus és aszimmetrikus fajtáit kísérleti úton először magyar kutatók igazolták (Biró 2002, Osváth 2002), szintén magyar kísérletekkel figyelték meg az egyfalú (Biró 2000a) és a többfalú (Amelinck 1994) nanocső tekercsüket és kettős spirálokat (Biró 2000b, Su 2002, Ding 2003), találtak továbbá X- és T- elágazásokat (Menon 1997, Terrones 2002, Ponomareva 2003, Menon 2003). Modellezéssel mutatták meg a tóruszok (Ihara 1993, 1995) szénatomokból álló szerkezetét.

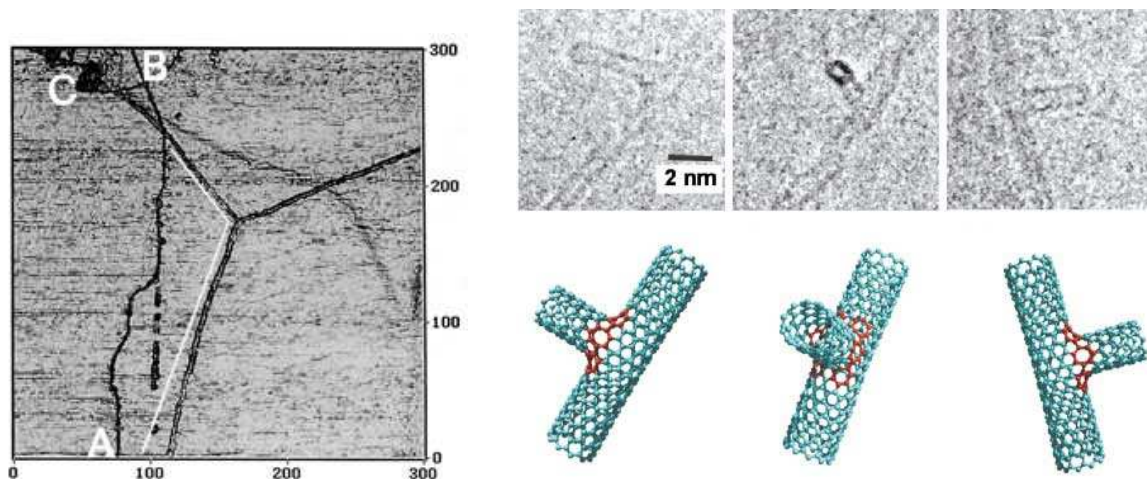
Az egyenes szén nanocsövekhez hasonlóan feltérképezték az öt-, hat- és hétszögekből álló különböző síkbeli poligonmintázatok feltekerési módjait és tulajdonságait is. Az öt-, hat- és hétszögekből álló ún. haeckelite vagy azulenoid egységekből álló csőszerkezetek változatos alakzatokat vehetnek fel (Terrones 2000, László 2001, Biró 2002b, Lambin 2003, László 2004).



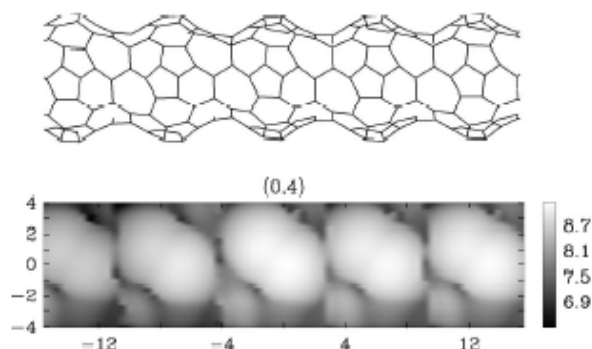
2.1. ábra Nanocső tórusz modellek (Ihara 1995)



2.2. ábra Bal: Többfalú szén nanocső spirál TEM felvétele és modellje (Biró 2003), Jobb: Szén nanocső "duplaspirálról" készült STM felvétel (Biró 2002b)



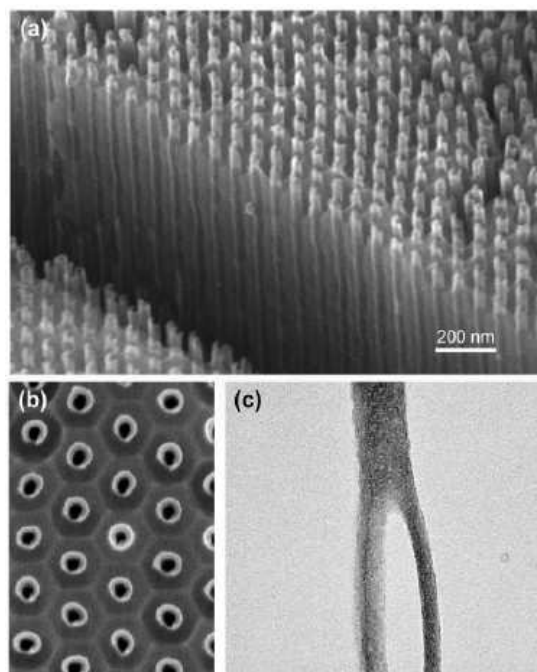
2.3. ábra Bal: egyfalú Y elágazásról készített alagútmikroszkópos felvétel (Biró 2002a), Jobb: T-elágazások HRTEM felvételei és modelljei (Terrones 2002)



2.4. ábra Haeckelite szerkezet modellje és számolt STM képe (Lambin 2003)

A szén nanocsövek előállításánál – elsősorban az érdekes elektromos viselkedés miatt – az elágazások készítése és vizsgálata az egyik legizgalmasabb feladat. Célzottan nanocső elágazások sokaságának előállítási módjait keresték. Alumínium hordozón CVD eljárással többfalú szén nanocső Y-elágazások tömbökbe rendezett sokaságát sikerült előállítani már 1999-ben, 2.5. ábra (Li 1999).

Az elágazások készítésének egy lehetséges módjaként mutatták a szén nanocsövek kémiai reakciókkal történő összekapcsolását. A nanocsövek előállításánál szükségszerű tisztítás során a felnyitott nanocső végeken különböző, oxigéntartalmú funkciós csoportok jönnek létre (Zhang 2000). Ezeknek a funkciós csoportoknak és a nanocső paláston létrehozott funkciós csoportoknak a kémiai reakcióival hoznak létre különböző T, Y, X formájú elágazásokat (Kónya 2002). Az Y-elágazások tömeges, olcsó előállítási módszereinek vizsgálata az utóbbi években intenzíven megindult. Y-elágazások véletlen rendszerét sikerült növesztetni aeroszolos technikával, szénnel reagens gázok és hidrogéngáz magas hőmérsékletű közegében, katalizátor-prekurzorként fémsókat alkalmazva, víz befecskendezéssel (Heyning 2005). Alumíniumoxid hordozón molibdénnel ötvözött vas nanoszemcséket mint katalizátort alkalmazva CVD eljárással ugyancsak Y-elágazásokban gazdag mintát sikerült előállítani (Choi 2005). Y-elágazások sokaságát tartalmazó mintát mutattak a plazmával fokozott CVD módszerek eredményei (AuBuchon 2006). Fa struktúrájú Y-elágazások rendszerét nyerték ferrocén és benzéndiklorid keverékének speciális kezeléséből (Yao 2007). Legutóbb a metán katalizátor nélküli, mikrohullámmal kiváltott bomlásával szintén Y-elágazások tömegét sikerült kimutatni (Fu 2009).



2.5. ábra a,b: Alumínium hordozón CVD eljárással növesztett Y-elágazások SEM felvételei, c: a tömbből kiemelt Y-elágazás TEM felvétele (Li 1999)

2.1.2. Szén nanocsövek mechanikai tulajdonságai

Két rendkívüli módon érdekes mechanikai tulajdonságot kell kiemelni az egyenes szén nanocsövek esetében, az extrém magas szilárdságot, amely szokatlanul nagymértékű rugalmassággal párosul.

Az egyenes szén nanocsövek szakítószilárdságát néhányszor 10 és 300 GPa közötti értékre becsülik (Treacy 1996, Belytschko 2002, Duan 2007), amelyet nagyságrendileg mérésekkel is sikerült igazolni (Demczyk 2002, Yu 2000a-b). Mivel ennek a tulajdonságnak a tárgyalását a 3. fejezetben külön részletezem, ezért itt csak érintőlegesen említtem meg.

Az egyenes szén nanocsövek rugalmassági modulusát mind elméleti úton, mind pedig mérési eredményekből 1-1,2 TPa értékre becsülik (Liu 1998, Lorie 1998, Ryoo 2007).

Az eddigi kutatási eredmények azt mutatják, hogy a szén nanocsövek rendkívüli mechanikai tulajdonságaik miatt különleges tulajdonságú kompozitok és újszerű eszközök, pl. szenzorok létrehozását teszik lehetővé.

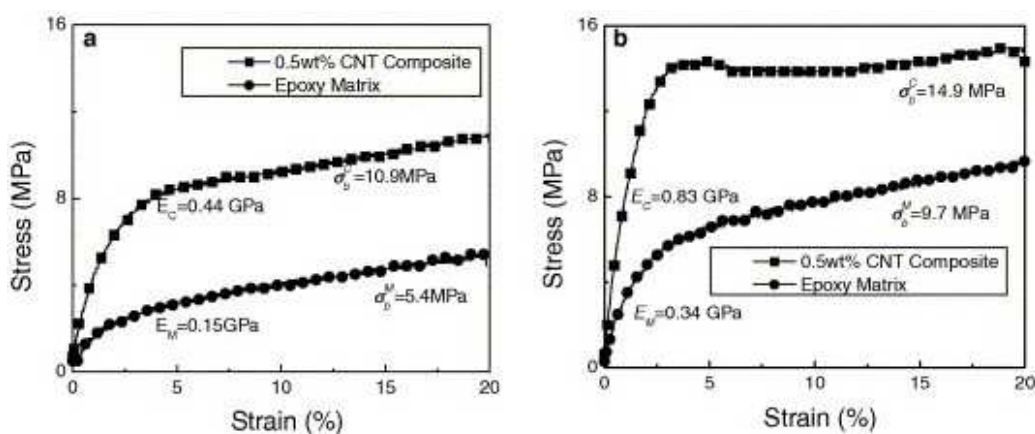
Elsősorban a két említett rendkívüli tulajdonság miatt használják a szén nanocsöveket különböző kompozitok adalékaként.

A műanyag kompozitokkal kapcsolatos eredményekről hasznos összefoglalás található 2004-ig bezárólag (Andrews 2004). A 2.1. táblázatból röviden összefoglalva azt lehet látni, hogy a műanyag mátrixoknak 1-5%-nyi szén nanocső adalékkal mind a rugalmassági modulusát, mind pedig a szilárdságát jelentősen, 25-200%-kal sikerült megnövelni.

2.1. táblázat Szén nanocsövekkel adalékolt műanyag kompozitok kísérleteinek eredményei 2004-ig (Andrews 2004)

CNT	Matrix	Conc. (%)	Loading	Modulus	Yield stress	Strength	Toughness	Max. strain
MWNT	None	100	Tensile ^a	910 GPa		150 GPa		
MWNT	None	100	Tensile ^b	270–950 GPa		11–200 GPa		12%
MWNT	PAN	1.8 vol.%	Tensile	+36%	+46%	+31%	+80%	
SWNT	PVA	60 wt.%	Tensile	80 GPa		1.8 GPa	570 J/g	~100%
MWNT	PS	5 wt.%	DMA (25 °C)	+49% (aligned) + 10% (random)				
MWNT	PE-B ^c		AFM ^c					
MWNT	UHMWPE	1 wt.%	Tensile	+25%	+48%	+25%	+150%	+60 to +140%
SWNT	PAN	4 wt.%	AFM ^d	~ +100%				
CNF	PMMA	5 wt.%	Tensile	+50%		+200% ^e		-37.5%
MWNT	PMEMA	1 wt.%	DMA	+200%				

Az azóta eltelt időszakban inkább a hatékonyságon sikerült javítani, amely azt jelenti, hogy egészen kis mennyiségű szén nanocső adalékkal is határozott eredményeket sikerül elérni. Szintén összefoglaló munkában fogalmazták meg, hogy az évek elteltével mindig kevesebb szén nanocső adalékkal sikerül ugyanazt a mértékű javulást elérni a műanyag kompozitok szilárdsági tulajdonságaiban (Coleman 2006). A 2.6. ábrán arra látunk példát, hogy már 0,5 tömegszázalék szén nanocső esetében is kb. kétszeresére javítható az epoxigyanta mátrix szilárdsága (Ci 2006).



2.6. ábra Kis mennyiségű szén nanocső adalékkal elért szilárdságjavítás (Ci 2006)

A szilárdsági és rugalmassági tulajdonságok javítása mellett (esetenként azoknak a rovására) más különleges célokkal kapcsolatosan is sikerült jó eredményeket elérni, pl. a hőtágulási (fröccsöntési technológiáknál a zsugorodási) tulajdonságokban (Chae 2005), elektrokémiai korrózióállósági tulajdonságokban (Zeng 2009).

A műanyag kompozitok elektromos vezetőképessége a szén nanocső adalék arányával erősen változik. A változás jellege olyan, hogy a nanocső arányának egy küszöbértékénél ugrásszerűen megnő a vezetőképesség. Ez a nagyságrend még nem teszi kimondottan elektromos vezetővé a műanyagokat, inkább csak az elektrosztatikus feltöltődési tulajdonságot javítja pozitív irányban. Példaképpen: polisztirol mátrixnak kb. 0,5 súlyszázalék szén nanocső adalék mellett a vezetőképessége ugrásszerűen, legalább 10 nagyságrendet növekszik (Chang 2006).

Nagyon érdekes alkalmazása a szén nanocsöveknek az AFM mikroszkópok tűjeként való felhasználás. Ezt a lehetőséget a szén nanocsövek ideális tulajdonságai tették lehetővé, a kis átmérő, kedvező hossz-átmérő arány, nagy rugalmassági modulus, nagy szilárdság, jól definiált szerkezet, erős kémiai stabilitás. A kísérleteket megelőző kalkulációk (László 1999) után konkrét alkalmazásokkal lehet találkozni (Hafner 2001, Lee 2005, Buchoux 2009).

2.1.3. Szén nanocsövek elektromos tulajdonságai

Az egyik legizgalmasabb feladat a szén nanoszerkezetek elektromos tulajdonságainak a vizsgálata, ugyanis a különböző szerkezetek a legváltozatosabb elektromos viselkedést mutatják. Egyes félvezető eszközök részeként már ma is alkalmaznak szén nanocsöveket, és azt becsülik, hogy a jövőben a nanoelektronika eszközeit a legnagyobb valószínűséggel szén nanostruktúrákkal fogják megvalósítani.

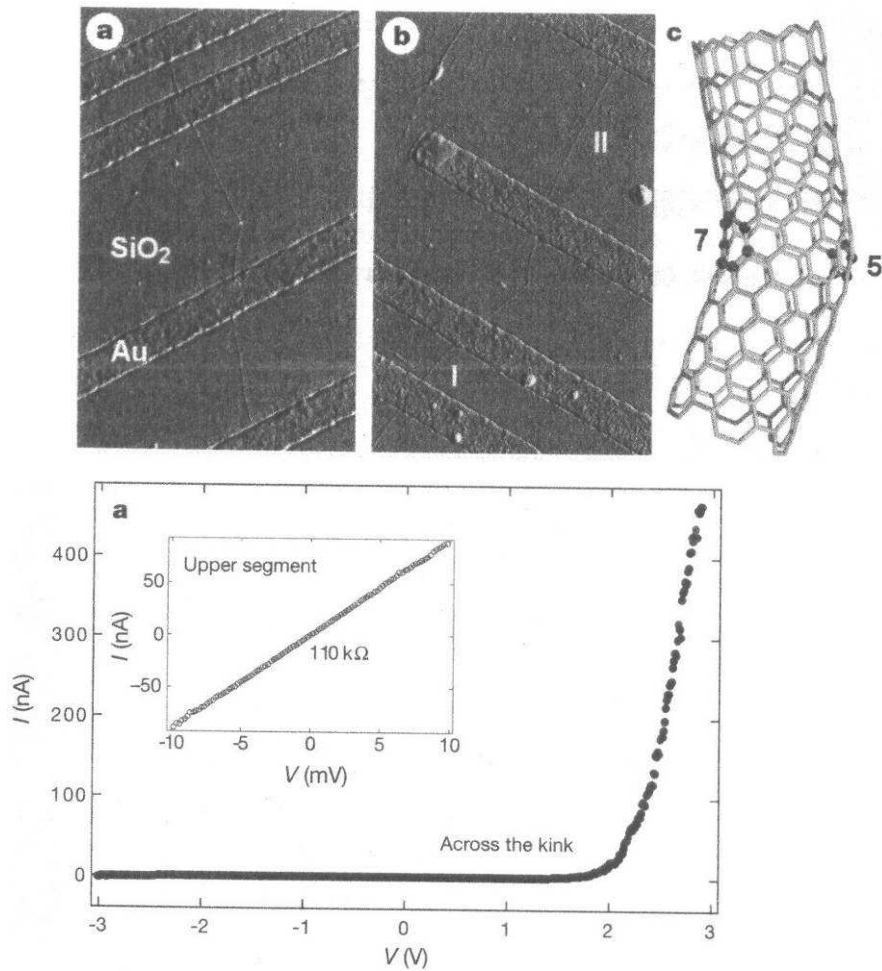
A változatos elektromos viselkedésnek az alapja az, hogy a szén nanocsövek feltekerésének orientációja egyértelműen befolyásolja az egyfalú nanocső elektromos tulajdonságait: minden karosszék konfigurációjú nanocső fémes viselkedésű, a cikkcakk nanocsövek közül azonban csak minden harmadik ilyen, a többiek félvezető tulajdonsággal rendelkeznek (Saito 1992). A királis nanocsövek esetén a kiralitás mértéke határozza meg a viselkedést (Xinghui 2004).

Elektromos viselkedés szempontjából eltérő nanocsövek csatlakozásai között keresik intenzíven a félvezető eszközök új, nanoméretű családjának az alapelemeit.

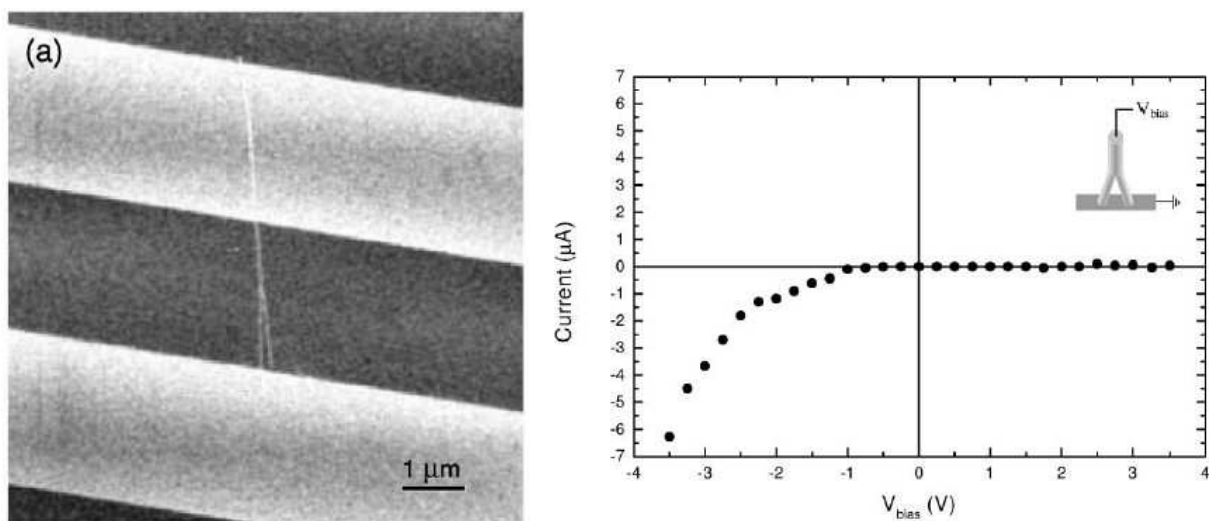
Viszonylag korán sikerült mérni, hogy adott szén nanocső könyök, amely egy cikkcakk és egy karosszék típusú ágból áll, egyenirányító diaódaként képes viselkedni (Yao 1999), 2.7.ábra. Az ábrán fent az a. és b. részen a szilíciumdioxid felületen az arany elektródák közé kifeszített nanocső könyök látható, a c. rész a nanocső könyök szerkezeti modelljét, az alsó rész a mért karakterisztikát mutatja.

Szén nanocső Y-elágazásokon is egyenirányító jelleget mértek és számoltak az első próbálkozásokkal (Papadopoulos 2000), 2.8. ábra. Az ábra bal oldali részén az arany elektródák közé kifeszített Y- elágazás SEM felvétele látható, a jobb oldali rész a mért karakterisztikát mutatja.

Adott szén nanocső vagy nanocső elágazás áram-feszültség diagramjának elméleti úton történő meghatározására a kvantumfizikai alapokon nyugvó Green-függvényes módszert dolgozták ki. A módszert először egyenes nanocsöveken mutatták meg (Andriotis 2001b), azután alkalmazták különböző szén nanocső Y-elágazásokon.



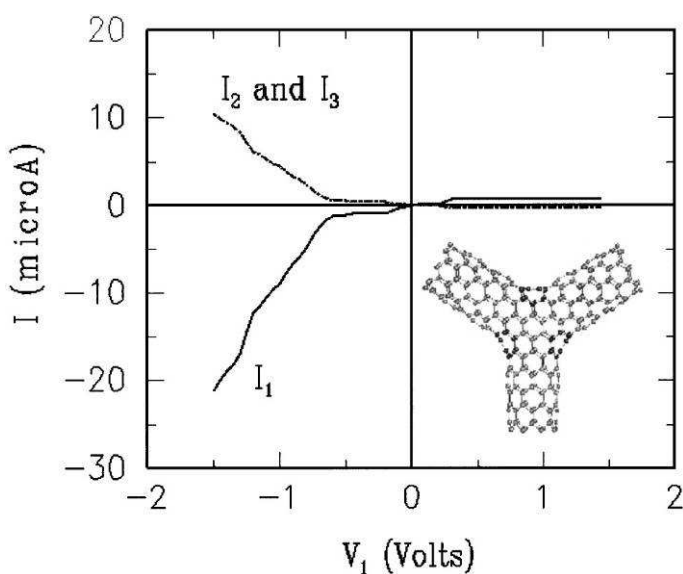
2.7. ábra Különböző típusú ágakból álló szén nanocső könyök esetében diódaszerű viselkedést mértek (Yao 1999)



2.8. ábra A 2.5. ábrán látható Y-elágazás karakterisztikus diagramjának a mérése (Papadopoulos 2000)

Az Y-elágazások esetében a Green-függvényes módszer eredményeként először – az első kísérletekkel (Papadopoulos 2000) összhangban – azt kapták, hogy a vizsgált Y-elágazásoknak is egyenirányító jellegű karakterisztikája van (Andriotis 2001c), 2.9.ábra.

Később hasonló számításokkal megmutatták, hogy léteznek olyan Y-elágazások, ahol az áram-feszültség karakterisztika már aszimmetriát mutat (Andriotis 2002, Ponomareva 2003).

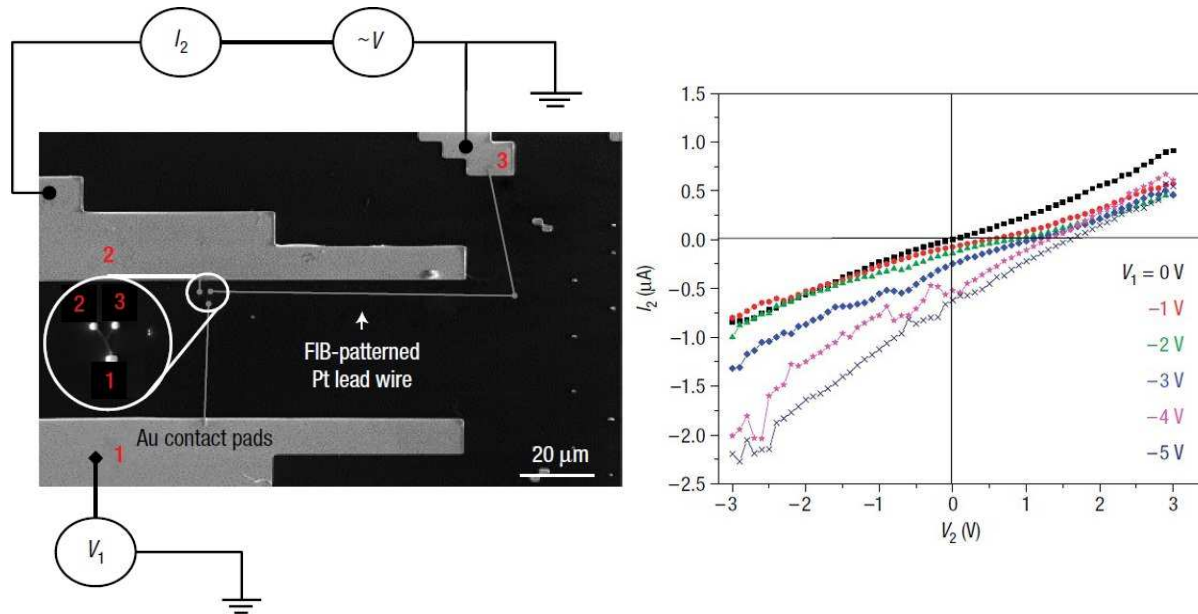


2.9. ábra A modellel mutatott Y-elágazás Green-függvényekkel számolt I-U karakterisztikája egyenirányító jelleget mutat (Andriotis 2001c)

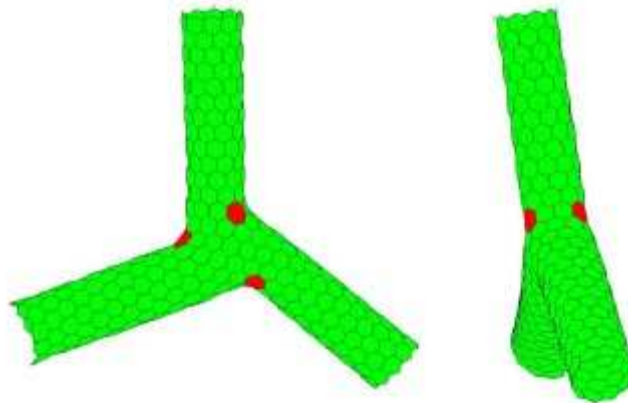
Végül mérésekkel is igazolták az Y-elágazások esetében az aszimmetrikus áram-feszültség görbét (Bandaru 2005), 2.10.ábra. Az ábra bal oldalán a mérés felülnézetben, elvi rajzzal látható, ahol az Y-elágazás 1, 2, 3 számokkal jelölt ágai arany elektródák közé vannak fektetve. A jobb oldali rész a mért görbéket mutatja.

Az aszimmetrikus áram-feszültség karakterisztikák megtalálásával bebizonyosodott, hogy a szén nanocső Y-elágazások alkalmasak nemcsak nanoméretű kapcsolók, hanem nanoméretű logikai áramkörök alapelemeinek a kialakítására is.

Az eddig ismertetett Y-elágazások karosszék és cikkcakk típusú nanocsövek csatlakozásaiból álltak. Tetszőleges kiralítású Y-elágazás modelljének létrehozásához általános módszert dolgoztak ki (László 2007), 2.11. ábra, az alakra vonatkozó matematikai analízist alkalmaztak a szénatomok Descartes-koordinátáinak a meghatározására (Graovac 2008).



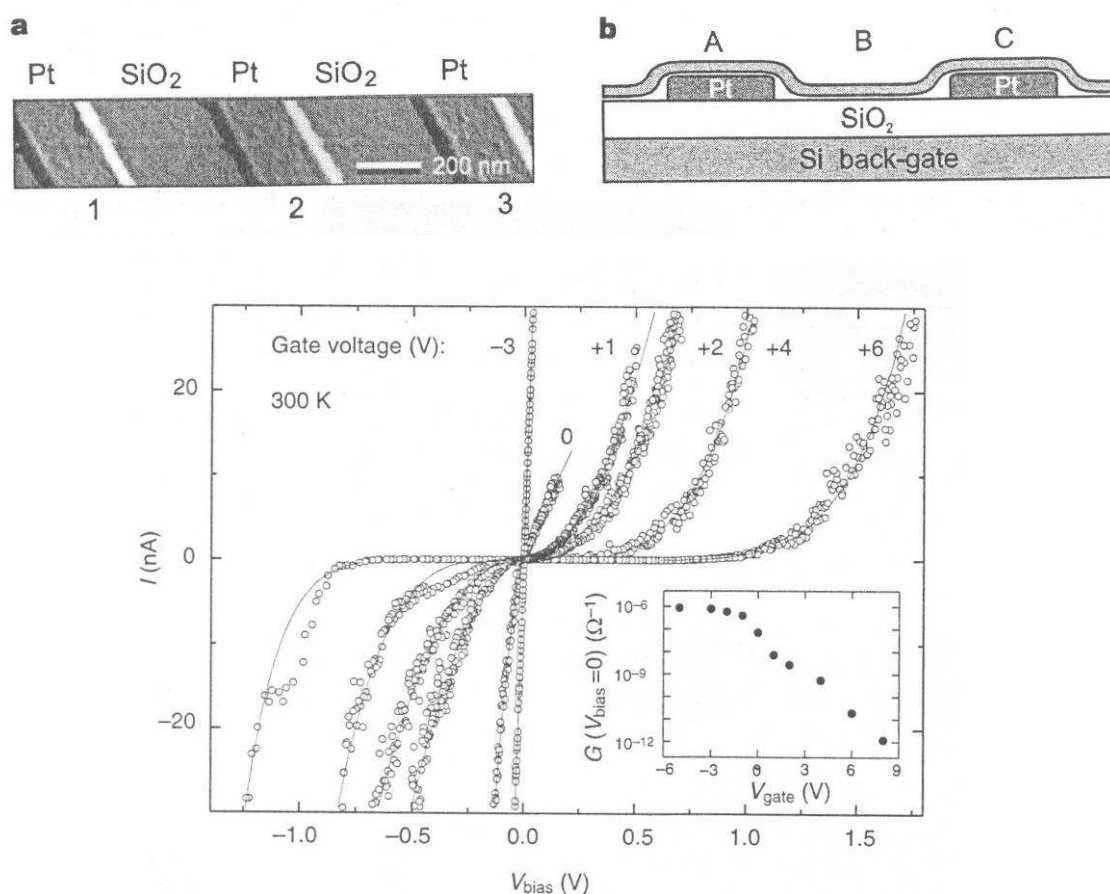
2.10. ábra Első alkalommal mérték szimmetrikus I-V karakterisztikát szén nanocső Y-elágazáson (Bandaru 2005)



2.11. ábra (10,0), (10,1) és (10,2) típusú nanocsövekből álló Y-elágazás modellje példa a tetszőleges kiralítású elágazások előállítására szolgáló algoritmus alkalmazására (László 2007)

A félvezető technika szempontjából elsősorban a szén nanocső elágazások alkalmazási lehetőségei merültek fel, mint önálló, nanoméretű félvezető elemek lehetséges szerkezetei, ezzel párhuzamosan azonban már régóta lehet találkozni a gyakorlatban olyan félvezető eszközökkel, amelyek részegységként tartalmaznak egyes nanocsöveket, pl. (Tans 1998), 2.12. ábra. A szén nanocső részegységeket tartalmazó félvezető eszközöknek és a nanocső

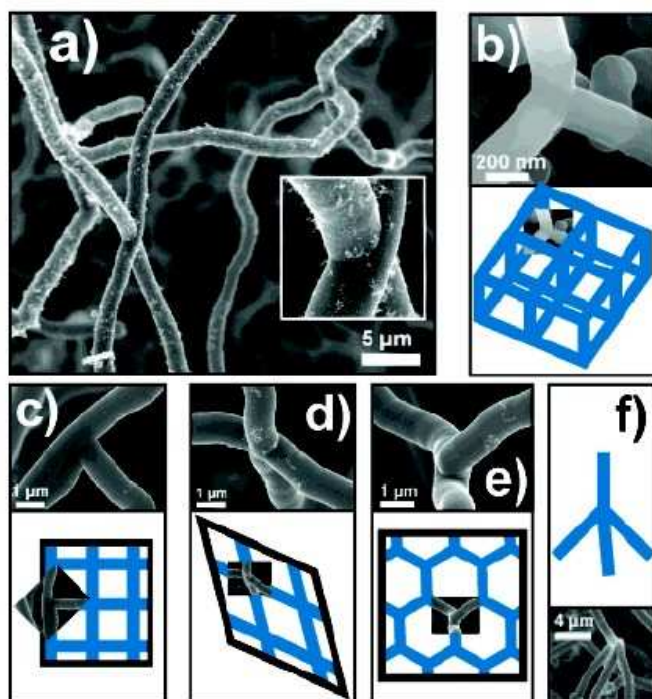
elágazásoknak egy értékes ismeretanyagát tartalmazó hasznos szakirodalmi összefoglalás Wei cikke (Wei 2008).



2.12. ábra Tranzisztorok részeként már régóta alkalmaznak egyes szén nanocsöveket (Tans 1998)

A szén nanocső elágazások irodalmában meg kell még említeni, hogy egyre több esetben találkoznak térbeli és háromnál több nanocsőből álló úgynevezett „multiterminal” elágazásokkal a szén nanocsövek előállításakor. A 2.13. ábrán a különböző elágazásokról készült SEM felvételek között látunk ilyeneket, pl. az ábra 'a' és az 'f' részén (Romo-Herrera 2007). Egyre több szerző számol be hasonló kísérleti tapasztalatokról (Ting 2004, Graner 2007, Liu 2007, Devaux 2009).

A háromnál több nanocsőből álló térbeli csatlakozások elektromos viselkedését egyelőre elméleti úton, számításokkal becsülik. A négy nanocsőből álló tetraédes elágazások elektromos viselkedését a sávszerkezet, a DOS (density of state) diagramok számításával mutatták meg (Nakada 2009).



2.13. ábra Különböző szén nanocső elágazások SEM felvételei között szerepelnek térbeli és háromnál több nanocsőből álló elágazások is (Romo-Herrera 2007)

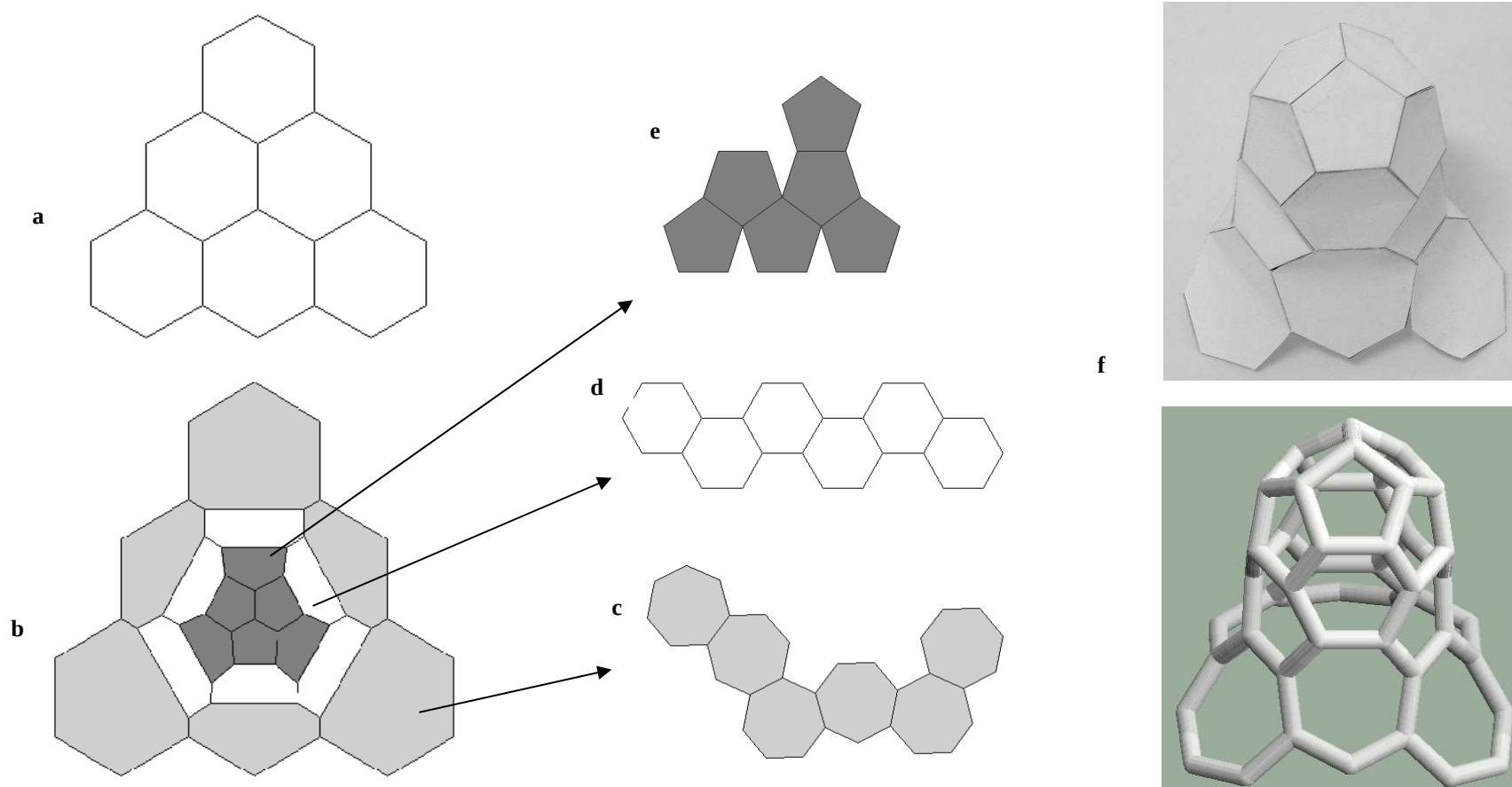
2.2. Szén nanocső elágazások származtatása síkbeli trivalens sejtrendszerekből (Zsoldos 2004b, 2005)

Ebben a fejezetben szén nanocső elágazások modelljeinek a síkbeli sejtrendszerekből való származtatására mutatok módszert, amellyel a szén nanocső elágazások egy rendszerét is definiálom. Az öt-, hat- és hétszögekből álló trivalens sejtrendszerekből indulok ki, és olyan nanocső elágazásmodellek szerkesztését mutatom, amelyeknél szintén öt-, hat- és hétszögek fordulnak elő a szerkezetben. Cikkcakk és karosszék típusú nanocsövek elágazásaival foglalkozom.

A módszer szempontjából a sejtrendszerek topológiai tulajdonságai közül a szén nanocső elágazások esetében az Aboav-paraméter tartalmi jelentése érdekes. Az 1.2. fejezet azzal zárult, hogy az Aboav-paraméter tartalmi jelentését fogalmazta meg. Az 1.6. ábra az öt-, hat- és hétszögekből álló trivalens sejtrendszerek esetében az Aboav-paraméter értékeit mutatja a rendszerre jellemző különböző sejtkapcsolódások esetében. Ha 'a' értéke kicsi (negatív), akkor a rendszerben az ötszögek és hétszögek külön csoportokba válnak szét, ha azonban 'a' értéke nagy, akkor az ötszög-hétszög sejtkapcsolódások dominálnak a rendszerben. A nanocső csatlakozások esetében az első eset jellemző, hiszen itt az ötszögek a csövek lezárásához (félgömb alakzat), a hétszögek pedig a csatlakozáshoz (nyeregfelület) kerülnek.

A nanocső elágazások síkbeli sejtrendszerekből való származtatásához az $a = -4$ szélsőérték esetéből indulok ki. Az 1.6.a. ábrán látható mintázat egy speciális csempe párhuzamos eltolásaiból jött létre. Ezt a csempét A1-gyel fogom jelölni. A 2.14.a-b ábrán külön kirajzoltam az A1 típusú csempét. A csempét a hatszöges méhsejt mintázat 6 db összekapcsolódó hatszögéből alakítottam ki, 2.14.a. ábra. Maximális számú, 6-6 db ötszöget és hétszöget választottam szét, az ötszögek csoportját körülvevő hétszögek közé hatszögek (6 db) kerültek, 2.14.b. ábra.

Az A1 csempével történő síklefedés esetében természetesen nem szerepelnek szabályos ötszögek, hatszögek és hétszögek. Ha azonban síklefedés helyett térbeli felületre való pakolást engedünk meg, akkor az A1 csempén bemutatott sejtkapcsolódásokat megépíthetjük azonos (vagy közel azonos) élhosszúságú sokszögekből is. Másképpen fogalmazva: ha az A1 csempén a csúcspontok helyébe szénatomokat képzelünk, és a mintázatot relaxáltatjuk, akkor térbeli felületté alakul. A relaxáció alatt azt értem, hogy a szénatomokból álló szerkezet számára kiszámítjuk az egyensúlyi helyzetet, a kémiai kötések energiáját leíró potenciálfüggvény minimalizálásának módszerével. Ebben a fejezetben szereplő modellek esetében a relaxációt egy kereskedelmi szoftver, a Desktop Molecular Modeller (DTMM) segítségével végeztem el. A kiadódó felület (2.16.f ábra) három részből áll:



2.14. ábra a: 6 db hatszögből alakítjuk ki az A1 típusú csempét. b: A1 típusú csempe. Az ötszögeket feketével, a hétszögeket szürkével jelöltem, a hatszögeket fehérén hagytam. c: a kiterített hétszöges gyűrű szabályos hétszögekből, d: a kiterített hatszöges gyűrű szabályos hatszögekből, e: a kiterített fél dodekaéder, szabályos ötszögekből, f: a kiadódó felület egy karosszék típusú, lezárt végű csőcsatlakozás: fent papírmódel, lent a DTMM rendszerrel relaxáltatott szerkezet.

- A szabályos hétszögekből álló gyűrű, 2.14.c ábra,
- A szabályos hatszögekből álló gyűrű, amely egy karosszék típusú nanocső palástjának egyetlen gyűrűje, 2.14.d ábra,
- A szabályos ötszögekből álló, a csövet lezáró fél dodekaéder, 2.14.e ábra.

A hétszöges gyűrű és az ötszöges csővég közé tetszőleges számú hatszöges gyűrűt tehetünk, és ilyen módon egy karosszék típusú szén nanocső csatlakozást hozunk létre 2.14.f ábra

A 2.15. ábrán mutatom a cikkcakk típusú nanocső létrehozásához használható csempét. Ezt a csempét B1-gyel fogom jelölni. A csempét a hatszöges méhsejtmintázat 7 db összekapcsolódó hatszögéből alakítottam ki, 2.15.a-b ábra. Itt is a lehető legtöbb, azaz 6 db összekapcsolódó ötszöget különítettem el, de azok most a középén lévő hatszög köré vannak rendezve.

Térbeli felületen történő pakolást megengedve a B1 csempe sejtkapcsolódásait is megépíthetjük szabályos sokszögekből. A kiadódó felület (2.15.f ábra) 3 részből áll:

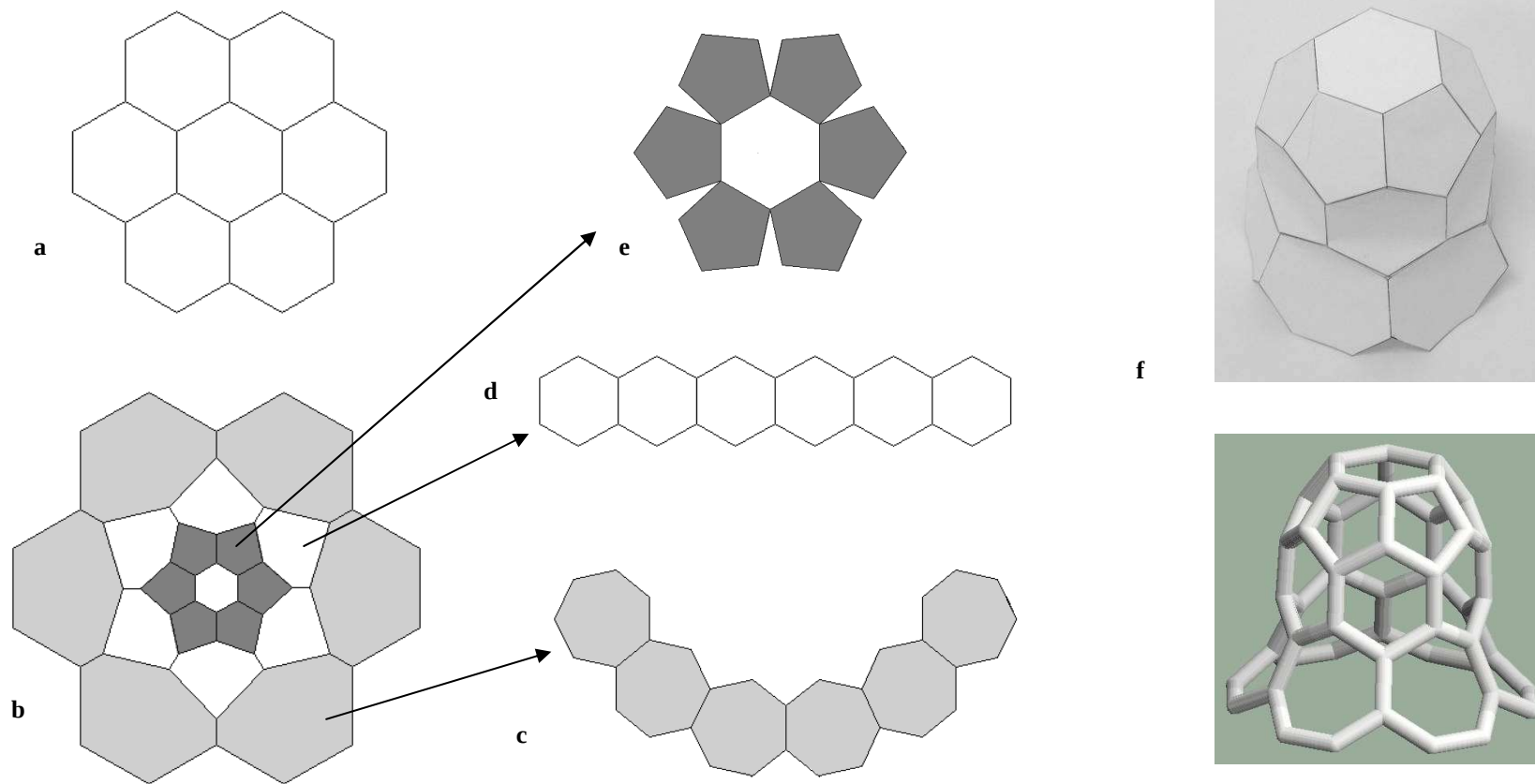
- A szabályos hétszögekből álló gyűrű 2.15.c ábra,
- A 6 db szabályos hatszögből álló gyűrű egy cikkcakk típusú nanocső palástjának egyetlen gyűrűje 2.15.d ábra,
- A középső hatszög a szomszédos ötszögekkel félgömbszerű alakzatot képez 2.15. e ábra.

Ebben az esetben is tetszőleges számú hatszöges gyűrűt lehet építeni a hétszöges gyűrű és a félgömb közé, és ilyen módon egy cikkcakk típusú nanocső csatlakozást hozunk létre, 2.15.f ábra.

Figyelembe véve azt, hogy az A1, B1 csempéket a hatszöges méhsejt mintázat néhány sejtjéből alakítjuk ki, azt mondhatjuk, hogy bármely mintázaton az A1 vagy B1 csempék kontúrvonalával megegyező kontúrvonalú alakzat (a 2.14.a vagy a 2.15.a ábráknak megfelelően elrendezésű 6 vagy 7 db hatszög) helyettesíthető karosszék vagy cikkcakk típusú nanocső csatlakozással.

A tartalom részletes ismertetése nélkül szeretném megjegyezni, hogy különböző mintázatoknak, szerkezeteknek a csempés pakolásokkal való vizsgálataihoz rendkívül értékes irodalmi háttér tartozik, például a kvázikristályoknak a csempés pakolással értelmezett elméletei (Penrose 1979), a fullerének mint poliéderes alakzatok topológiai tanulmányozásának módszere a Schlägel-diagrammal (Deza 2000, Réti 2005), vagy Escher térkitöltő lefedéseinek művészeti, grafikai megjelenítései (Senechal 1986).

A fejezet további részében részletesen mutatom a legjellemzőbb elágazások (T, Y, X, tetraéderes és oktaéderes elágazások) szerkesztését az A1 és B1 típusú csempékből vagy azok módosulataiból.



2.15. ábra a: 7 db hatszögből alakítjuk ki a B1 típusú csempét. b: A B1 típusú csempe. Az ötszögeket feketével, a hétszögeket szürkével jelöltem, a hatszögeket fehérén hagytam. c: A kiterített hétszöges gyűrű szabályos hétszögekből, d: a kiterített hatszöges gyűrű szabályos hatszögekből, e: a középső hatszög köré épülő kiterített félgömbszerű alakzat szabályos sokszögekből, f: a kiadódó háromdimenziós felület egy cikkcakk típusú lezárt végű csőcsatlakozás: fent papírmódel, lent a DTMM rendszerrel relaxáltatott szerkezet.

2.2.1. A legjellemzőbb elágazások modelljeinek szerkesztése

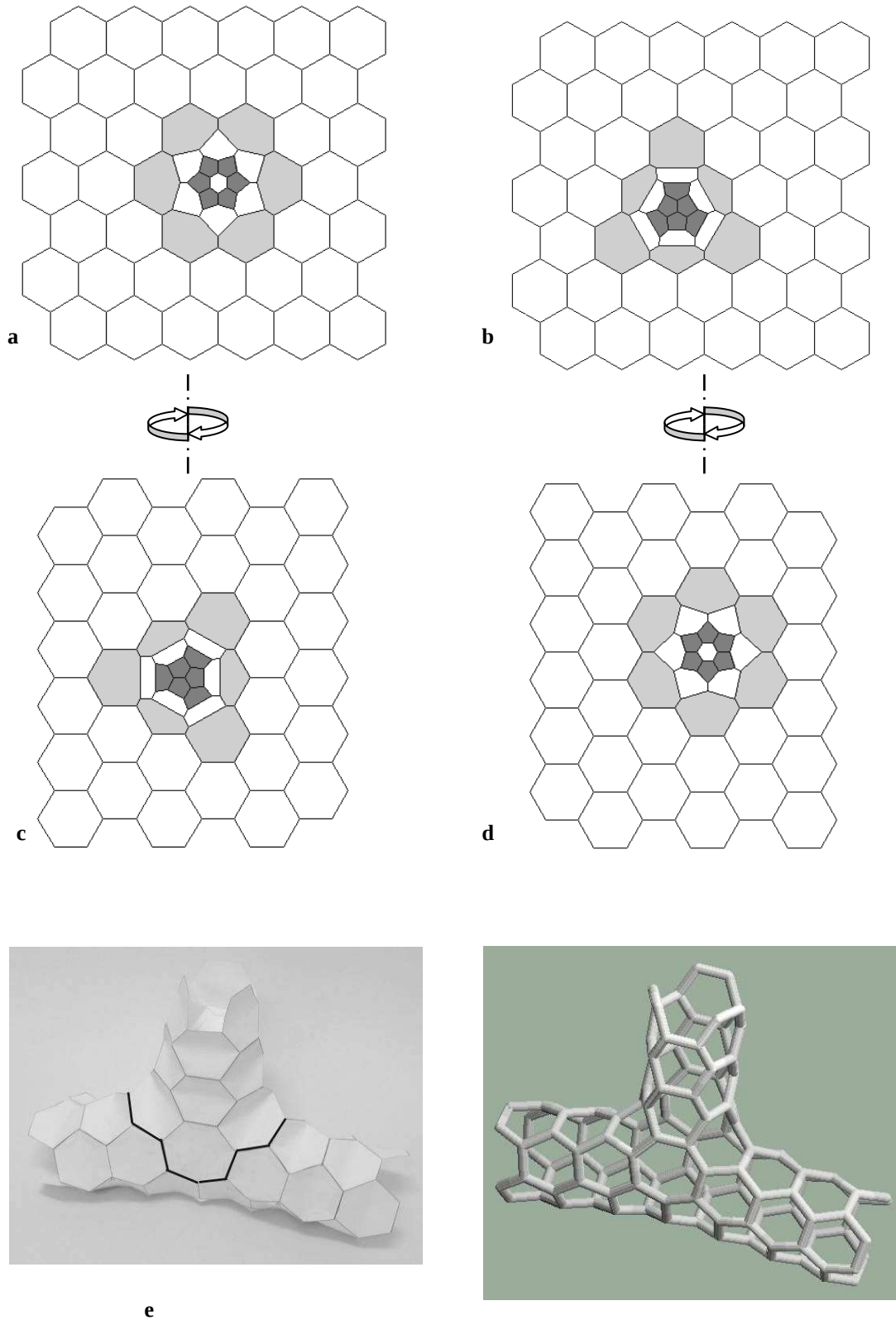
T-elágazások:

A 2.16. a-d ábrákon a síkbeli hatszögmintázat néhány tucat hatszögből álló részét (alaplíntázat) mutatom. Mind a négy esetben elhelyeztem az aplíntázatban egy A1 vagy egy B1 típusú csempét. Ha az aplíntázatot függőleges tengely körül feltekerjük, majd a csúcspontokba szénatomokat képzelve relaxáltatjuk a szerkezetet, T-elágazásokat kapunk. A feltekerés irányától és a csempe típusától függően négy eset lehetséges:

- Ha az aplíntázatot cikkcakk rendszerben tekerjük fel és a B1 csempe szerint szerkesztjük az elágazást, akkor a kiadódó T-elágazás mindhárom nanocsöve cikkcakk típusú. Az ilyen elágazást T_{BBB} jellel jelöltem, 2.16.a ábra.
- Ha az aplíntázatot cikkcakk rendszerben tekerjük fel és az A1 csempe szerint szerkesztjük az elágazást, akkor a kiadódó T-elágazás azonos tengelyű nanocsövei cikkcakk típusúak, azonban a belőlük induló ág karosszék típusú. Az ilyen elágazást T_{BAB} jellel jelöltem, 2.16.b ábra.
- Ha az aplíntázatot karosszék rendszerben tekerjük fel és az A1 csempe szerint szerkesztjük az elágazást, akkor a kiadódó T-elágazás mindhárom nanocsöve karosszék típusú. Az ilyen elágazást T_{AAA} jellel jelöltem, 2.16.c ábra.
- Ha az aplíntázatot karosszék rendszerben tekerjük fel és a B1 csempe szerint szerkesztjük az elágazást, akkor a kiadódó T-elágazás azonos tengelyű csövei karosszék típusúak, azonban a belőlük induló ág cikkcakk típusú. Az ilyen T elágazást T_{ABA} jellel jelöltük, 2.16.d ábra.

A 2.16.e ábrán a T_{BBB} típusú elágazás térbeli képét mutatom. Az elágazást nyitott csővégekkel, az ötszöges félgömbszerű lezárások nélkül modellezem. A későbbiekben minden csőcsatlakozást nyitott csővéggel szemléltetek.

A csempék segítségével kialakított modelleket a 2.16. ábrától kezdődően a DTMM (Desktop Molecular Modeller) molekuláris modellező felületen is mutatom. Ebben a rendszerben a kiindulás a síkbeli csempés modelleknek megfelelő alakzatból készített táblázat, ahol a síkmodell csomópontjainak a koordinátáit kell megadni, a csomópontok mellett a szomszédosságot is definiálni kell. Egy relaxációs eljárást lehet futtatni, amely után a minimális energiájú egyensúlyi rendszert, tehát a kialakult térbeli alakzatot kapjuk.



2.16. ábra a-d: T-elágazások szerkesztése, a feltekerés tengelye minden esetben függőleges. a: Mintázat T_{BBB} típusú elágazás szerkesztéséhez, b: Mintázat T_{BAB} típusú elágazás szerkesztéséhez, c: Mintázat T_{AAA} típusú elágazás szerkesztéséhez, d: Mintázat T_{ABA} típusú elágazás szerkesztéséhez, e: T_{BBB} elágazás, bal: papírmódel, jobb: DTMM módel.

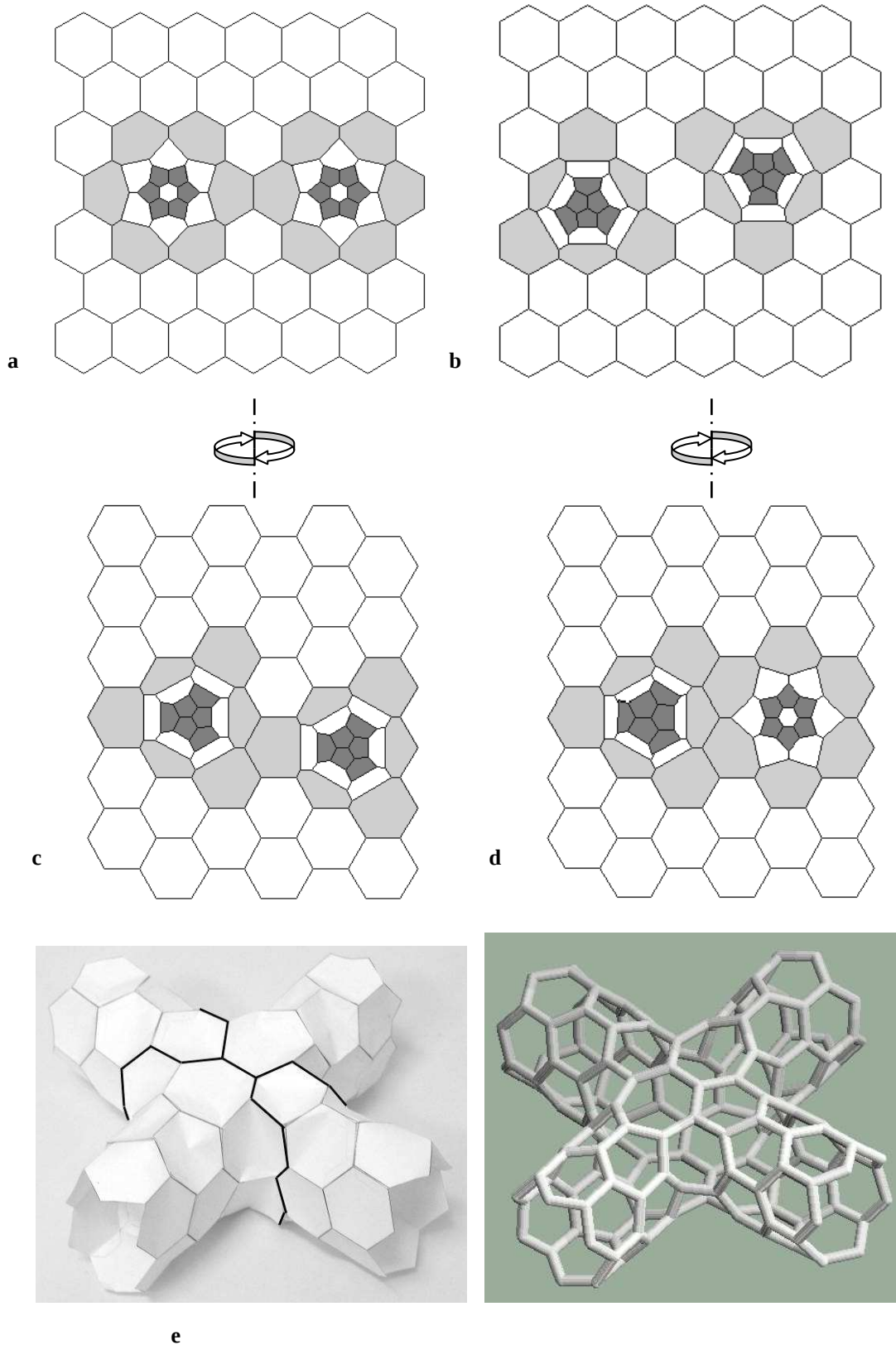
X-elágazások

A 2.17. a-c ábrákon ismét a síkbeli hatszögmintázat néhány tucat hatszögből álló részét (alpmintázat) mutatom. Most két-két db A1 vagy B1 típusú csempét helyeztem el mind a négy esetben az alpmintázatban. Ha az alpmintázatot feltekerjük függőleges tengely körül, azután a csúcspontokba szénatomokat képzelve relaxáltatjuk a szerkezetet, X-elágazásokat kapunk. A feltekerés irányától és a csempe típusától függően három alapesetet mutatok:

- Ha az alpmintázatot cikkcakk rendszerben tekerjük fel és a B1 csempe szerint szerkesztjük az elágazásokat, akkor a kiadódó X-elágazásnak mind a négy nanocsöve cikkcakk típusú. Az ilyen elágazást X_{BBBB} jellel jelöltem, 2.17.a ábra. Ha az alpmintázatot karosszék rendszerben tekerjük fel és az A1 csempe szerint szerkesztjük az elágazásokat, akkor a kiadódó X-elágazás minden csöve karosszék típusú. Az ilyen elágazást X_{AAAA} jellel jelöltem, 2.17.c ábra. Ebben az esetben tehát azonos típusú csövekből álló X-elágazásokat kapunk.
- Ha az alpmintázatot cikkcakk rendszerben tekerjük fel és az A1 csempe szerint szerkesztjük az elágazásokat (vagy fordítva), akkor a kiadódó X-elágazásban a szemközti csövek azonos, de a szomszédos csövek ellenkező típusúak. Az ilyen elágazást X_{BAAB} jellel jelöltem, 2.17.b ábra. Ebben az esetben tehát két-két azonos típusú csőből álló X-elágazást kapunk.
- Ha az alpmintázatot karosszék rendszerben tekerjük fel, egy-egy A1 és B1 csempe szerint szerkesztjük az elágazásokat, akkor a kiadódó X-elágazásban három cső azonos, de a negyedik cső ellenkező típusú. Az ilyen elágazást X_{AAAB} jellel jelöltem, 2.17.d ábra. Ennek az esetnek a másik változata is megszerkeszthető hasonló módon: amikor az alpmintázat cikkcakk típusú, és egy-egy A1 és B1 csempe szerint szerkesztjük az elágazásokat, akkor természetesen ismét három azonos típusú cső kerül az elágazásba, amelyek itt cikkcakk típusúak lesznek.

A 2.17.d ábrán az X_{BBBB} típusú elágazás térbeli képét mutatom. Ez az X-elágazás szimmetrikus, a csőtengelyek merőlegesek egymásra. Meg kell jegyezni, hogy a többi esetben ez a tulajdonság kis mértékben sérül, az A1 csempe háromszögszerű alakja miatt ugyanis nem teljesülhet a pontos szimmetria és a csőtengelyek sem lesznek pontosan merőlegesek.

dc_31_10



2.17. ábra a-c: X elágazások szerkesztése, a feltekerés tengelye minden esetben függőleges. a: Mintázat X_{BBBB} típusú elágazás szerkesztéséhez, b: Mintázat X_{BAAB} típusú elágazás szerkesztéséhez, c: Mintázat X_{AAAA} típusú elágazás szerkesztéséhez, d: X_{AAAB} elágazás, bal: papír modell, jobb: DTMM modell.

További elágazások szerkesztéséhez az A1 és B1 csempék célszerűen kialakított módosulataira lesz szükség. A módosított csempék definiálásának az alapja az, hogy ha a külső hétszöges gyűrű sejtkapcsolódásain változtatunk, akkor a karosszék, illetve cikkcakk típusú csövek továbbra is megszerkeszthetők.

A 2.18. ábra felső részén mutatom a B1 csempe két módosulátát. Ha a külső hétszöges gyűrűben minden második hétszöget hatszögre változtatunk, megkapjuk a B2 csempét. Ha a B2 csempe külső gyűrűjéből elhagyunk 2 hatszöget és 1 hétszöget, megkapjuk a B3 csempét. Hasonlóan, a 2.19. ábra felső részén mutatom az A1 csempe két módosulátát. Ha a külső hétszöges gyűrűben minden második hétszöget hatszögre változtatunk, megkapjuk az A2 csempét. Ha az A2 csempén még egy hétszöget hatszögre változtatunk, megkapjuk az A3 csempét.

A csempék módosításánál a hatszöges gyűrűk és az ötszöges tartományok változatlanul hagyása fontos, mert ezek adják a cső alakot. A hétszöges gyűrűnek van szerepe a nanocső csatlakoztatásában. Természetesen a külső hétszöges gyűrűknek nagyon sokféle módosítása lehetséges. Általában a következő módosításokkal lehet új csempetípust definiálni:

- Adott hétszög (vagy hétszögek) oldalélszámának a csökkentése, azaz hétszög helyettesítése hatszöggel a gyűrűben.
- Adott hétszög (vagy hétszögek), vagy már annak (azoknak) hatszöggel való helyettesítésének az elhagyása a külső gyűrűből.

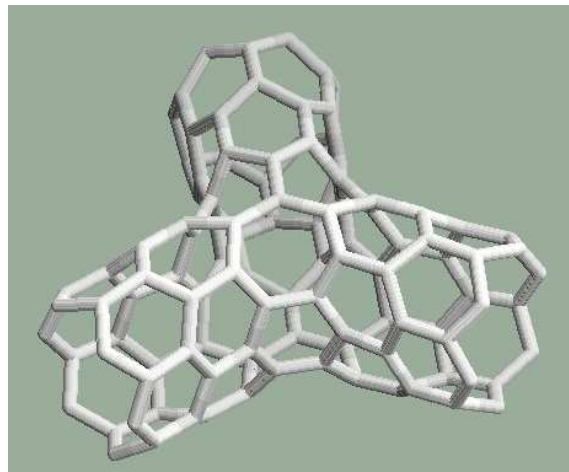
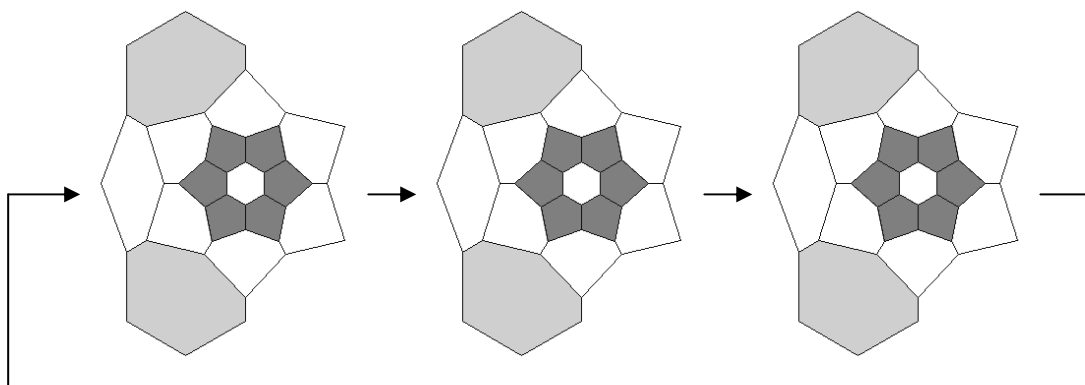
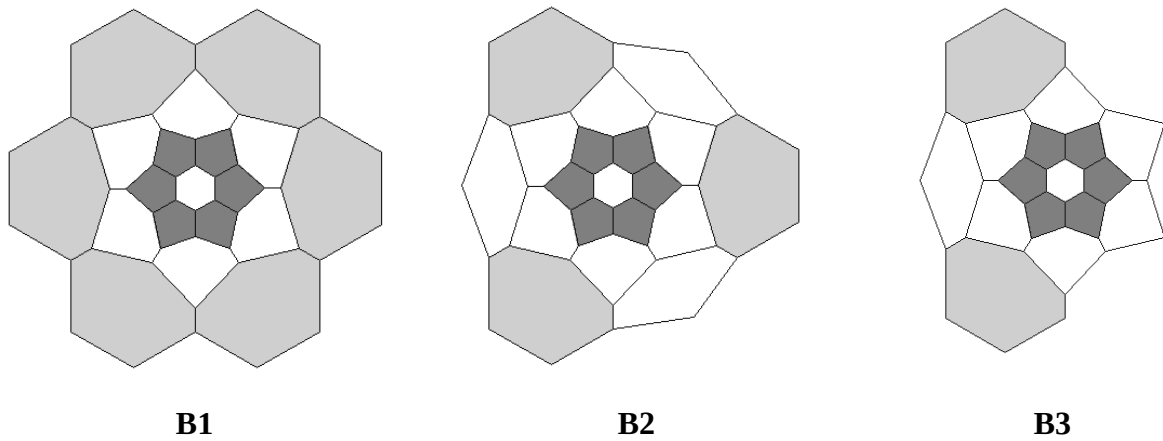
Y elágazások

3 db B3 típusú csempéből tudunk szerkeszteni olyan Y elágazást, amelynek mind a három ága cikkcakk típusú. A 2.18. ábra középső részén látszik a csempékkel való szerkesztés menete. Hogyha a nyilakkal jelzett éleket egymáshoz illesztjük, akkor a csempék kontúrvonalán lévő többi él is illeszkedni fog. Az ábra alsó része a papírmoddelt és a molekuláris modellt mutatja. A papírmoddellen vastag vonallal a csempék kontúrvonalai vannak kihúzva.

3 db A3 típusú csempéből tudunk szerkeszteni olyan Y elágazást, amelynek mind a három ága karosszék típusú. Ha a 2.19. ábra középső részén a nyilakkal jelzett éleket egymáshoz illesztjük, akkor a többi él úgy fog illeszkedni, hogy a kiadódó rést egy-egy hatszöggel kell kitölteni mindkét oldalon. Az ábra alsó részén a papírmoddellen vastag vonallal vannak kihúzva a csempék kontúrvonalai és a hatszöggel kitöltött rés.

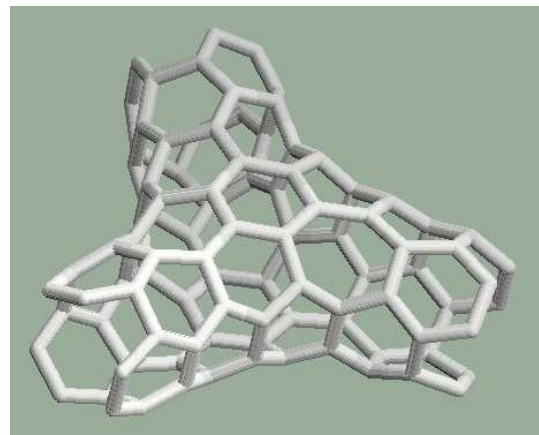
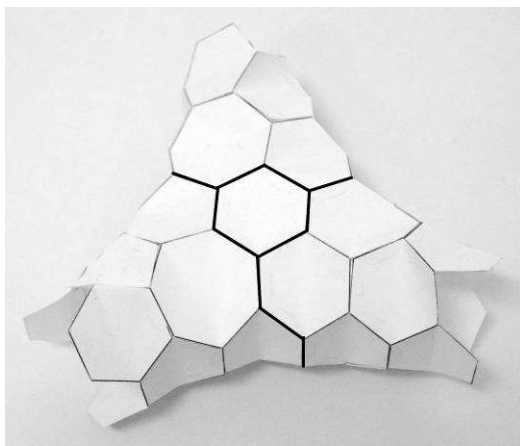
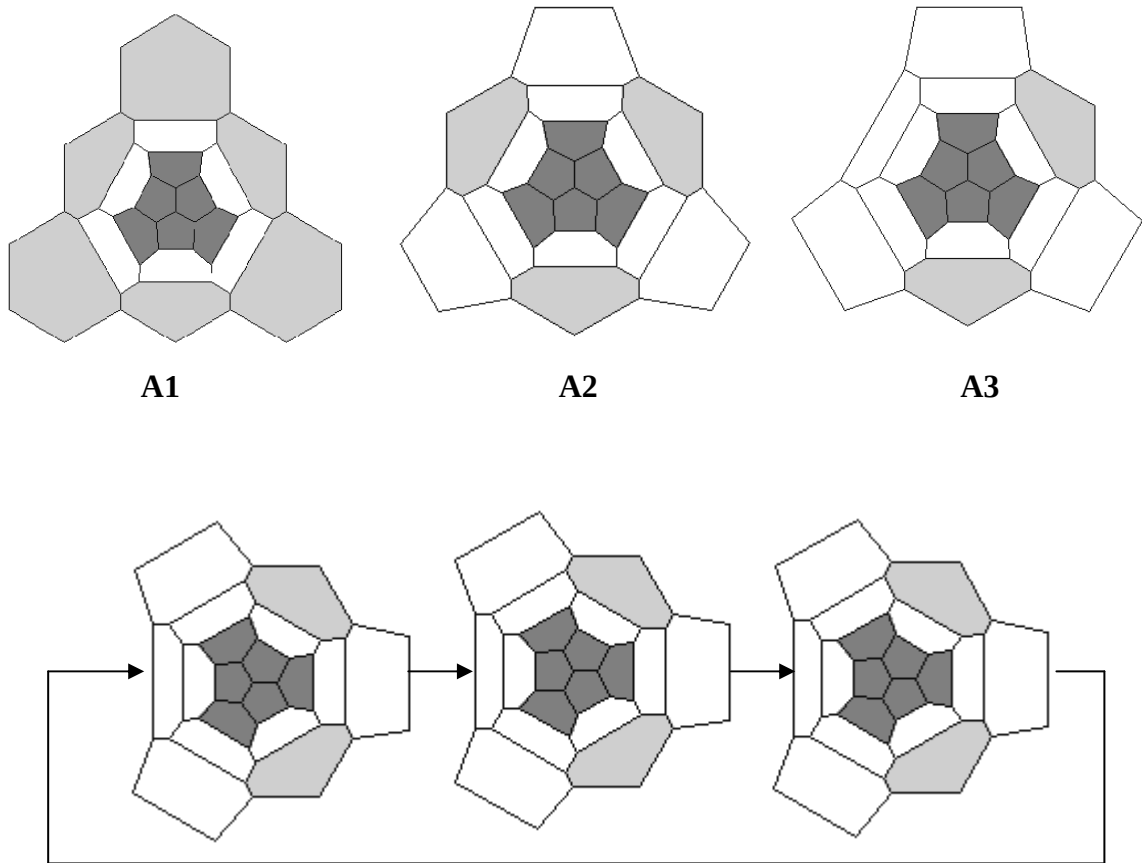
.

dc_31_10



2.18. ábra Fent: A B1 csempén 3 db hétszöget hatszöggé módosítunk, így nyerjük a B2 csempét. A B2 csempe külső gyűrűjéből elhagyunk egy hétszöget és két hatszöget, így nyerjük a B3 csempét. Középen: Cikkcakk típusú Y elágazás szerkesztése 3 db B3 típusú csempéből. Lent: Y_{BBB} elágazás, bal: papírmmodell, jobb DTMM modell.

dc_31_10

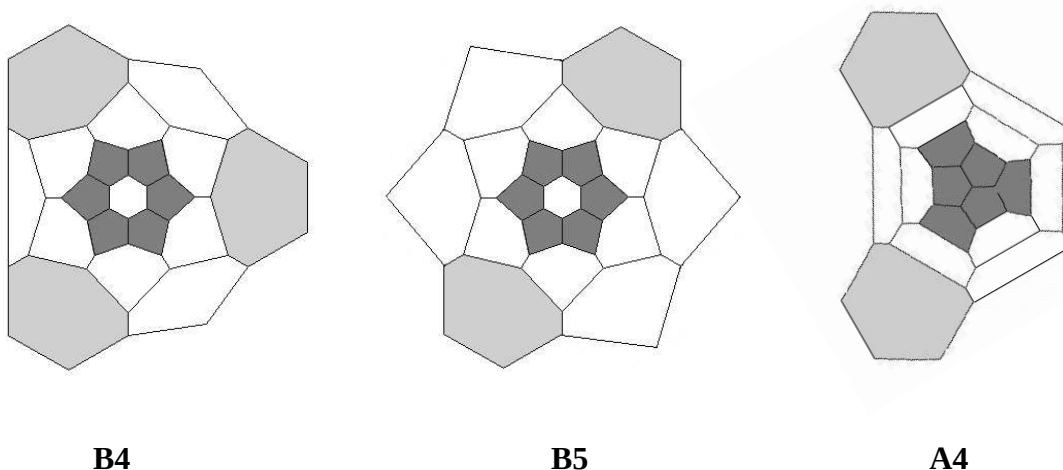


2.19. ábra Fent: Az A1 csempén 3 db hétszöget hatszöggé módosítunk, így nyerjük az A2 csempét. Az A2 csempén még egy hétszöget hatszöggé módosítunk, így nyerjük az A3 csempét. Középen: Karosszék típusú Y_{AAA} elágazás szerkesztése 3 db A3 típusú csempe kapcsolódásaiból. Lent: Az Y_{AAA} elágazás, bal: papírmódel, jobb: DTMM módel.

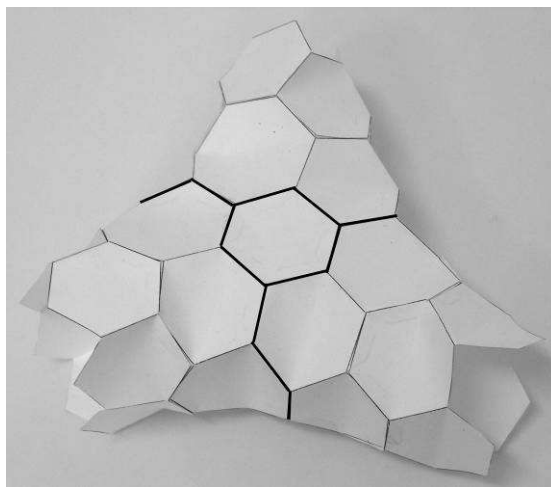
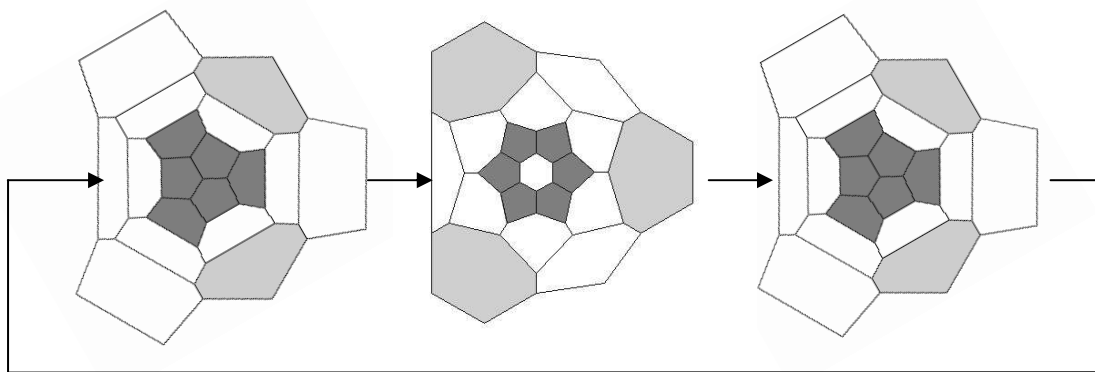
Az eddig mutatott szerkesztések között előfordulnak olyanok, amelyeknél az elágazás azonos típusú csövekből készül, továbbá olyanok, amelyeknél eltérő típusú csövek is megjelennek. Az előzőeket homogén, az utóbbiakat heterogén elágazásoknak nevezem. Homogén elágazások például a csak karosszék típusú csőből álló T-elágazás (2.16.c, e ábra), a csak cikkcakk típusú csőből álló X-elágazás (2.17. a, e ábra), vagy a csak karosszék típusú csőből álló Y-elágazás (2.19. ábra). Inhomogén elágazás például a két cikkcakk és egy karosszék típusú csőből álló T-elágazás (2.16.b ábra), valamint a három karosszék és egy cikkcakk típusú csőből álló X-elágazás (2.17.d ábra).

A heterogén Y-elágazások szerkesztése többféle módon történhet. Kétféle csempés elrendezési módszerrel javaslom a különböző megoldások keresését.

Az egyik fajta elrendezéshez azonos kontúrvonallal rendelkező A és B típusú csempéket kell keresni. Vegyük észre például a B2 és az A3 csempe közötti hasonlóságot. Ahhoz, hogy a két csempe kontúrvonala teljesen megegyezzen, csak egy kis módosítást kell elvégezni: a B2 csempén az egyik külső hatszöget ötszögre kell változtatni, és így kapjuk a B4 csempét, 2.20. ábra. Ekkor azonban az A3 és a B4 csempék közül tetszőleges választással megépíthetjük a heterogén Y-elágazást. A 2.19. ábra középső részével azonos módon kell elvégezni a szerkesztést. Példaképpen két A2 és egy B4 csempéből szerkesztett heterogén Y-elágazást mutatok a 2.21. ábrán.



2.20. ábra A B4 csempét a B2 csempéből kapjuk úgy, hogy egy külső hatszöget ötszögre módosítunk. A B5 csempét a B1 csempéből kapjuk úgy, hogy a külső hétszöges gyűrűben 4 db hétszöget hatszögekre cserélünk. Az A4 csempét az A1 csempéből kapjuk úgy, hogy egy hétszöget elhagyunk és három hétszöget hatszögre cserélünk.



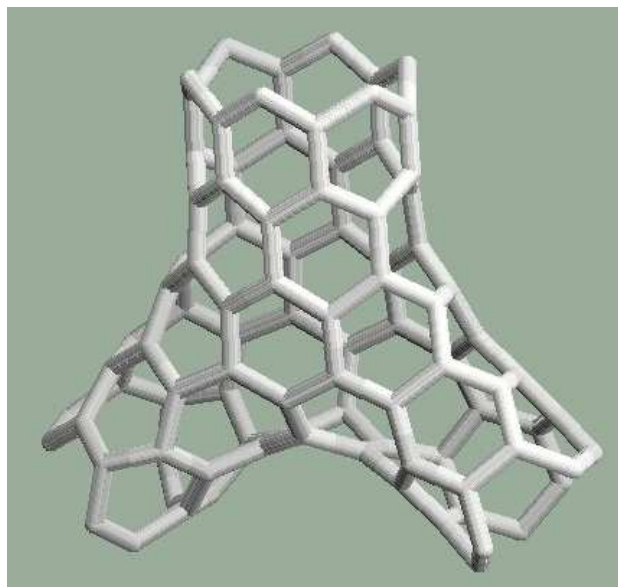
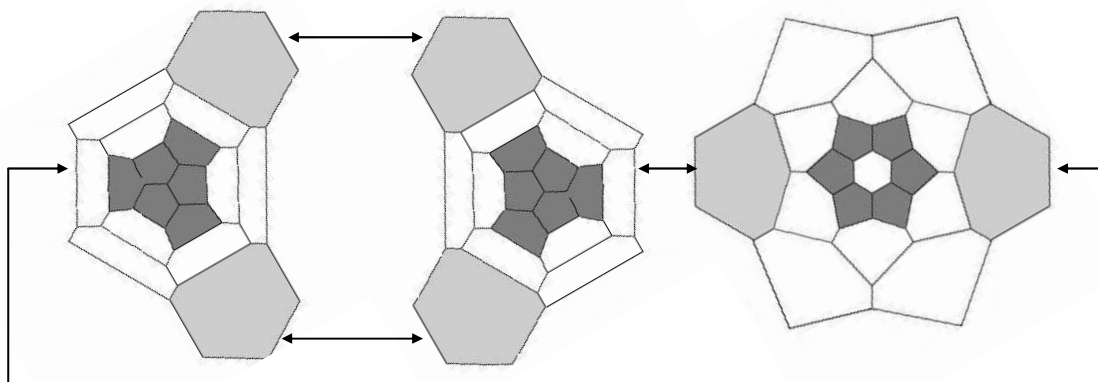
2.21. ábra Kettő A3 és egy B4 csempéből szerkesztett Y_{ABA} elágazás. Fent a szerkesztés menete, lent a megszerkesztett papírmodell

Az azonos kontúrvonallal rendelkező csempékből való szerkesztés azért előnyös, mert ebben a szerkezetben bármelyik csatlakozó nanocső helyettesíthető ellentétes típusú nanocsővel.

A különböző kontúrvonallal rendelkező csempékből való szerkesztéshez meg kell keresni azokat a csempe-párokat, amelyek kiegészíthetik egymást egy adott elágazás létrehozásához, tehát a kontúrvonalak jól illeszthetők egymáshoz. Példaképpen választom a 2.20. ábrán szereplő B5 és az A4 típusú csempéket. A B5 típusú csempe a B1 típusú csempe módosításával készült úgy, hogy a külső hétszöges gyűrűben két szemközti hétszög megmaradt, a további négy db hétszög hatszögre változott. Az A4 típusú csempe az A1 típusú csempe módosításával készült. Itt szintén két darab hétszöget kellett változatlanul hagyni a külső hétszöges gyűrűben. Ezek olyan hétszögek, amelyeknek 4 szabad oldaléle van, azaz 4

oldalélük esik a csempe kontúrvonalára. A harmadik ilyen hétszög el van hagyva az A1 csempéből. Végül a másik három hétszög hatszögre módosult. Hogyha kettő darab A4 és egy B5 típusú csempét a 2.22. ábrának megfelelő módon helyezünk egymás mellé, akkor a relaxációs eljárás után kialakuló alakzat egy heterogén Y-elágazás, amely két karosszék és egy cikkcakk típusú nanocsőből áll.

Ha a szerkesztés során a nyilakkal jelzett éleket egymáshoz illesztjük, akkor a csempék kontúrvonalainak többi éle is illeszkedni fog, úgy, hogy három helyen egy-egy hatszöggel kell kitölteni a kiadódó réseket.



2.22. ábra Fent: Heterogén Y-elágazás szerkesztése két A4 és egy B5 csempe segítségével. A csempék kontúrvonalainál a nyíllal jelzett éleket kell illeszteni. Lent: A heterogén Y-elágazás DTMM modellje.

Tetraéderes elágazások

A tetraéderes elágazások négy nanocsőből álló csatlakozások. A csövek tengelyei a csatlakozás középpontjából (a csomópontból) a tér négy irányába mutatnak, úgy, ahogyan a tetraéder súlypontjából a négy csúcspont felé mutató egyenesek. Az A2 és a B2 csempéket használjuk a szerkesztéshez. Észre lehet venni, hogy ennek a két csempének a kontúrvonalai teljesen megegyeznek.

A 2.23. ábrán 4 db A2 csempét illesztünk össze úgy, hogy a csempék szélén lévő hatszögek páronként egy-egy közös élen osztoznak minden csempeillesztésnél. A szabályos sokszögekből való szerkesztés, vagy a relaxációs eljárás után kiadódó felület négy karosszék típusú elágazásból áll. A csatlakozás négy oldalán keletkező réseket 4x3db hatszöggel kell lefedni. A papírmoddellen vastag vonallal látszanak a csempék kontúrvonalai és a rések közé illesztett hatszög hármassok. Ehhez a tetraéderes elágazáshoz a $TETRA_{AAAA}$ jelölést használom.

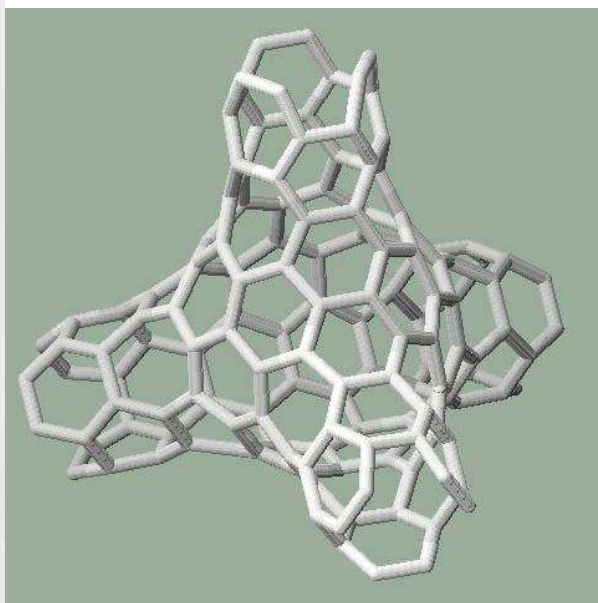
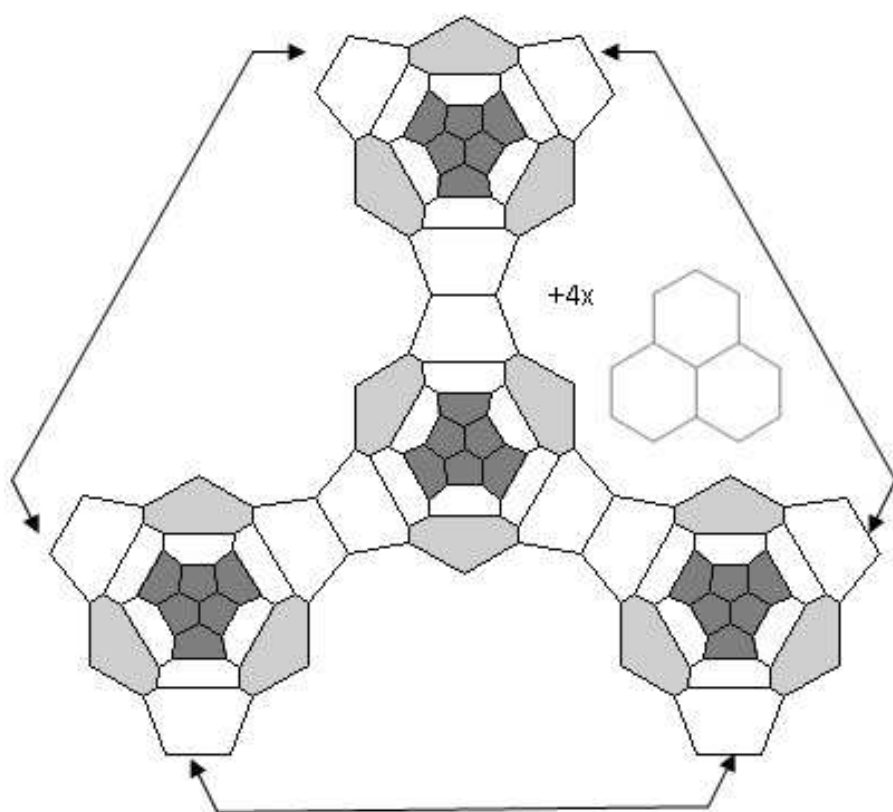
Hasonló módon szerkesztjük a cikkcakk típusú tetraéderes elágazást.

A 2.24. ábrán 4 db B2 csempét illesztünk össze úgy, hogy most a csempék szélén lévő hatszögek osztoznak páronként egy-egy közös élen minden csempeillesztésnél. A szabályos sokszögekből való szerkesztés, vagy a relaxációs eljárás után kiadódó felület négy cikkcakk típusú nanocsőből áll. A csatlakozás négy oldalán keletkező réseket itt is 4x3db hatszöggel kell lefedni. Ehhez a tetraéderes elágazáshoz a $TETRA_{BBBB}$ jelölést használom.

Végül, mivel az A2 és B2 csempék kontúrvonala megegyezik, ezért a belőlük szerkesztett elágazásoknál bármelyik nanocső helyére az ellentétes típusú párja beilleszthető. A 2.25. ábrán lévő nanocső elágazást a 2.24. ábrán látható $TETRA_{BBBB}$ elágazás módosításával hoztam létre úgy, hogy egy cikkcakk típusú nanocsövet helyettesítettem egy karosszék típusúval. A rések kitöltéséhez a 4x3db hatszögre itt ugyanúgy szükség van.

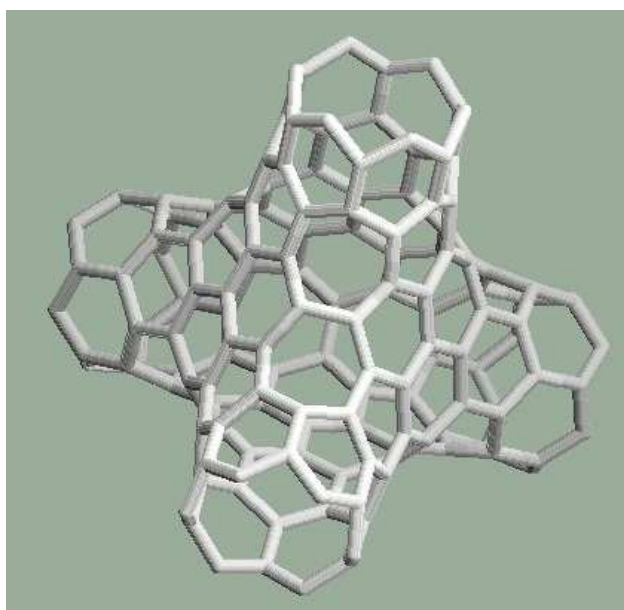
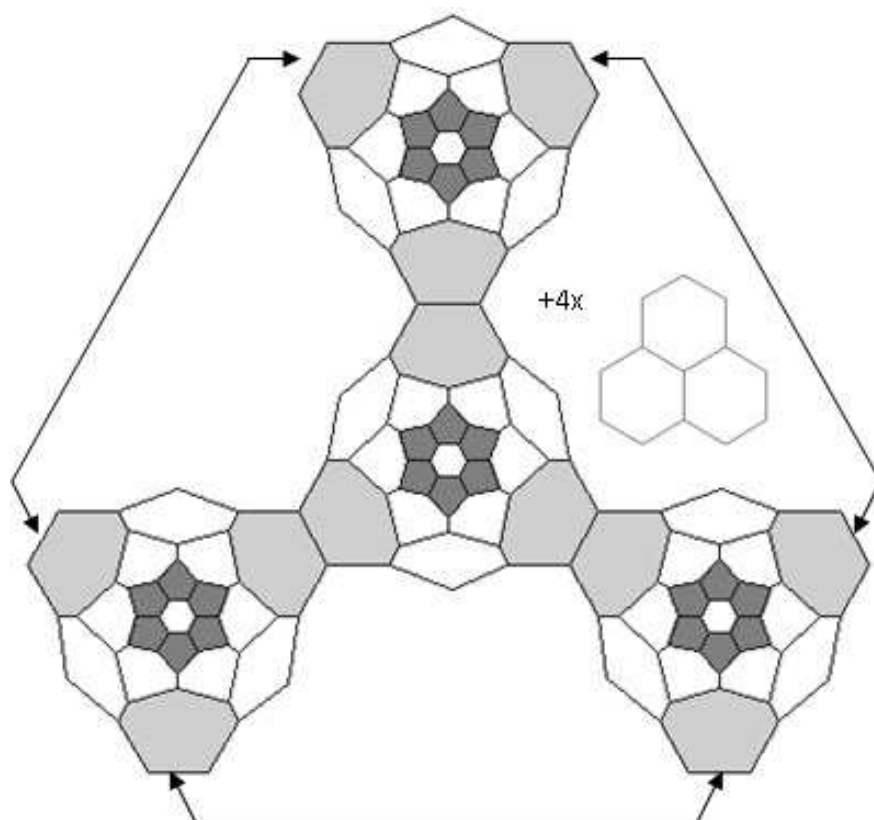
Ilyen módon tetszőleges cikkcakk és karosszék kombinációkból álló heterogén tetraéderes elágazás megszerkeszthető.

dc_31_10



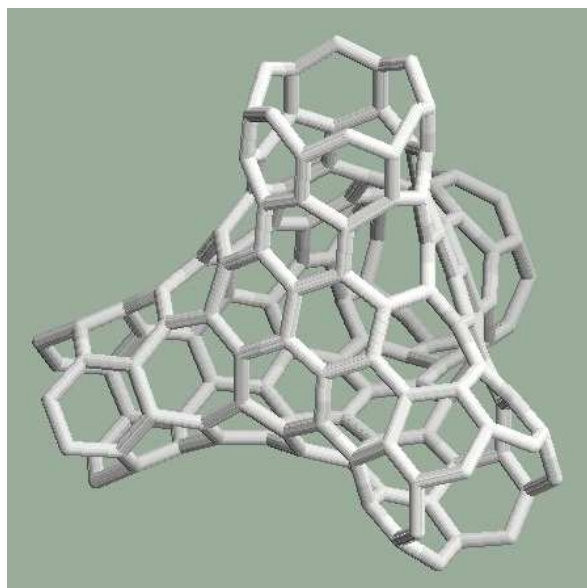
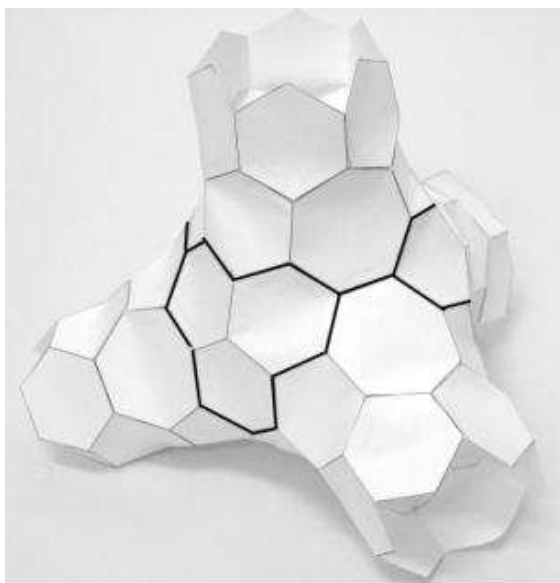
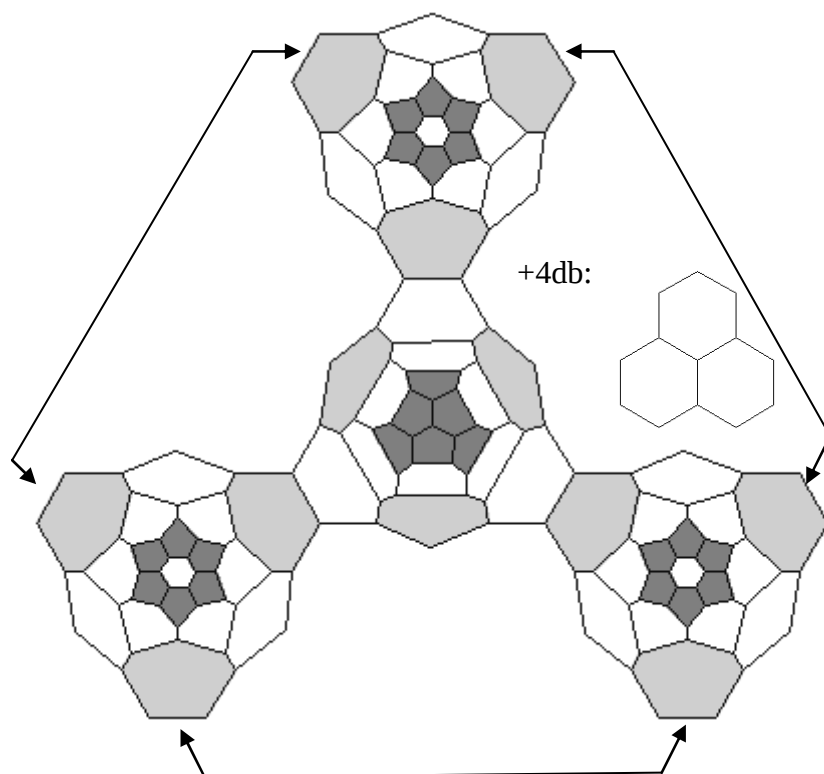
2.23. ábra Fent: a négy db A2 csempe illesztésének módja, lent: a Tetra_{AAAA} tetraéderezs elágazás papírmmodellje és DTMM modellje.

dc_31_10



2.24. ábra Fent: a négy db B2 csempe illesztésének módja, lent: a Tetra_{BBB} tetraéderez elágazás DTMM modellje.

dc_31_10



2.25. ábra Fent: három db B2 és egy A2 típusú csempe illesztésének módja, lent: a Tetra_{BBBA} tetraéderes elágazás papírmmodellje és DTMM modellje.

Négynél több nanocsőből álló elágazások

Négynél több nanocsőből álló elágazások szerkesztése is megoldható alkalmasan választott csempék segítségével. Ezt a kategóriát most már csak egy további példával mutatom.

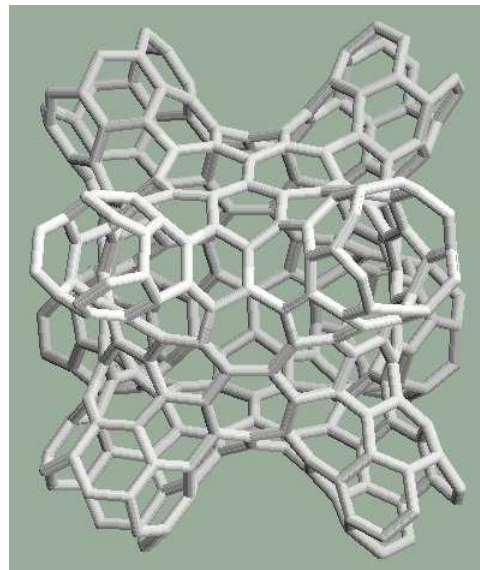
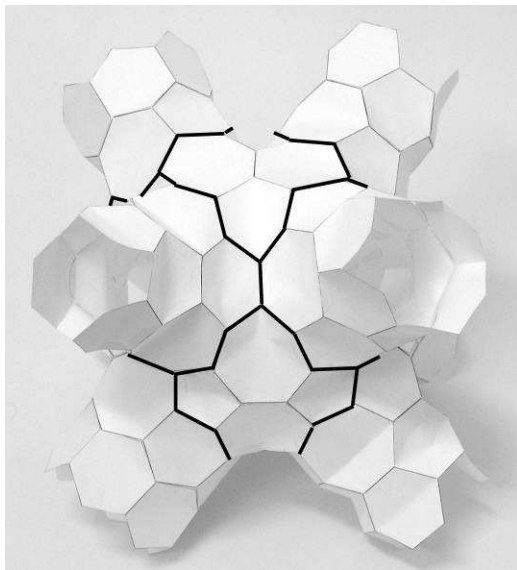
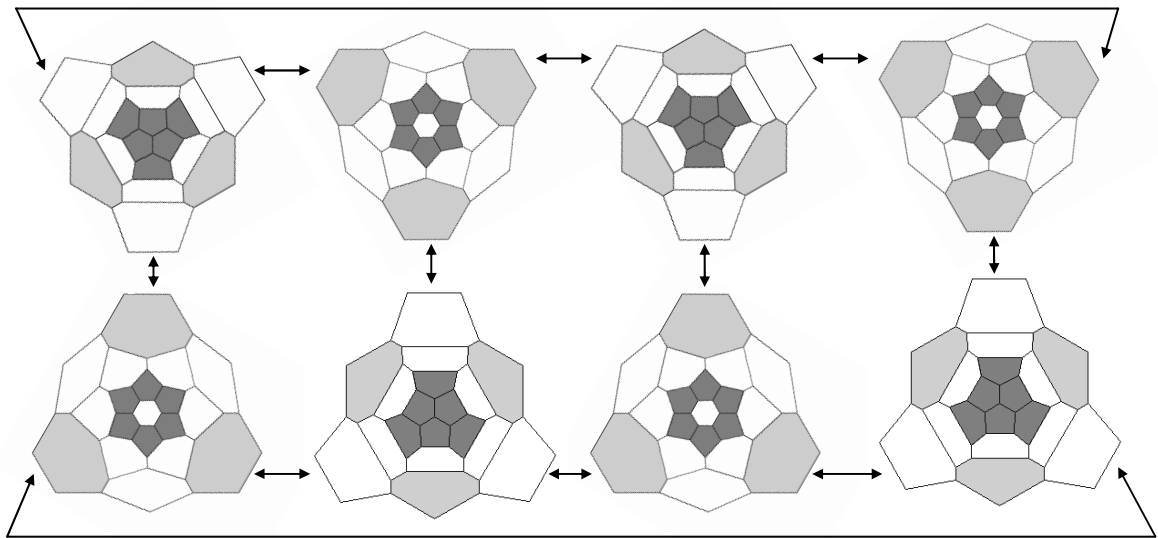
A 2.26. ábrán 8 nanocsőből álló oktaéderes elágazás szerkesztése látható. A 8 csőtengely a tér 8 különböző irányába mutat, ahogyan egy oktaéder középpontjából az oldallapok középpontja felé mutató egyenesek. Mivel az elágazás A2 és B2 típusú csempék segítségével van szerkesztve, ezért ebben az esetben is igaz, hogy bármelyik nanocső helyettesíthető ellentétes típusú nanocsővel. A papírm modellen a csempék kontúrvonalai vastag vonallal vannak jelölve. Szükség van a rések lefedésére, amelyhez 2db hatszög és 2db hétszög együttesét használtam, 8 helyen. Az elágazás heterogén, a nanocsövek fele cikkcakk, a másik fele karosszék típusú.

Nagyobb átmérőjű nanocsövek elágazásainak szerkesztése

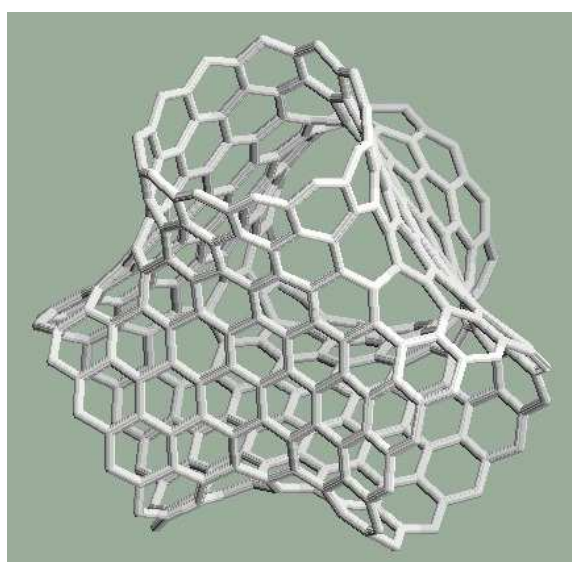
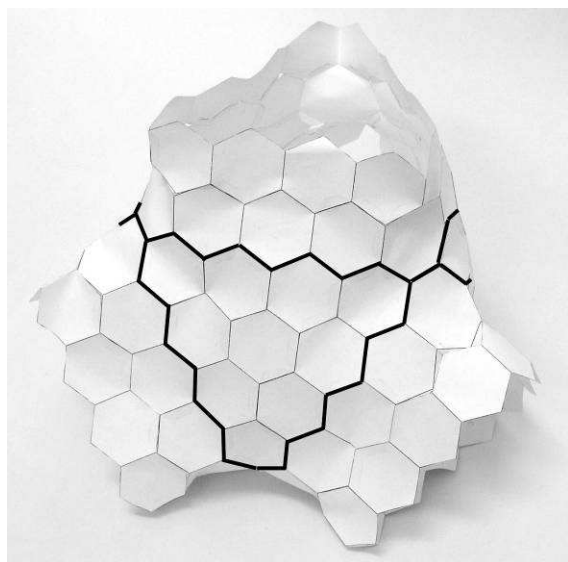
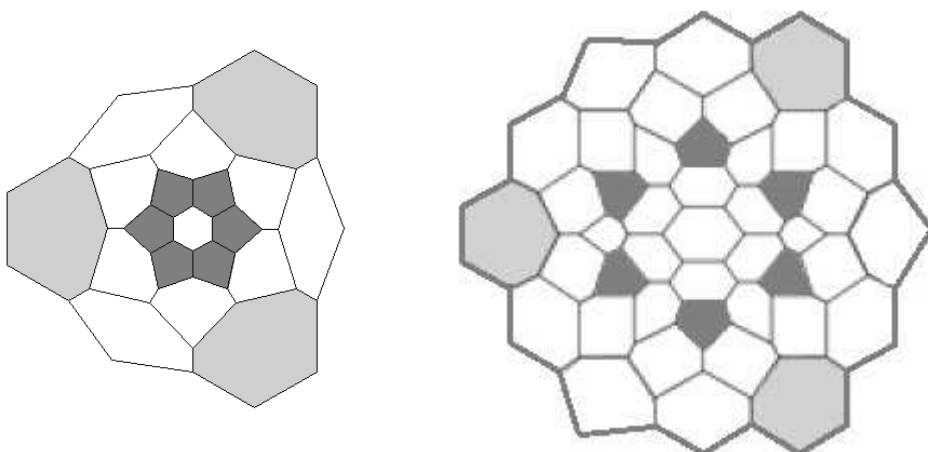
Az eddig mutatott elágazások a legkisebb átmérőjű olyan nanocsövekből voltak szerkesztve, amelyek esetében a csővégződés félgömbszerű alakzattal lezárható. Nagyobb átmérőjű nanocsövekből álló elágazások szerkesztése is történhet azonban hasonló módon. Nagyobb átmérőjű nanocsövek elágazásainak szerkesztéséhez a csempék mintázatai közé hatszögeket kell szerkeszteni. A 2.27. ábrán nagyobb átmérőjű nanocsövekből álló elágazás szerkesztését mutatom. A papírm modellen és a molekuláris modellen cikkcakk típusú csövekből álló elágazást látunk. Ebben az esetben is igaz, hogy bármelyik nanocső helyettesíthető az ellentétes típusú párjával.

Fontos megjegyzés, hogy a csempék módosításának egy újabb lehetősége, hogy a hatszögek számát megnöveljük a mintázatban.

A nagyobb átmérőjű csövekből álló elágazások csempék segítségével való szerkesztésének a lehetőségét megmutattam, de a részletes szerkesztéseket a fenti példán kívül már nem végeztem el. Emre Tasci, az Ankarai Egyetem fizikusa volt az, aki a nagyobb átmérőjű csövek rendszeréhez kidolgozta a csempés szerkesztések algoritmusait (Tasci 2007a). Emellett mechanikai hajtások nanomodelljeit dolgozta ki ugyancsak a csempés módszer alkalmazásával (Tasci 2007b). Mindkét munkájában a jelen értekezésben ismertetett csempés szerkesztési módszert alkalmazta.



2.26. ábra Fent: 4db A2 és 4db B2 típusú csempe segítségével lehet szerkeszteni az oktaéderes elágazást. A nyilak az összeillesztendő élekhez mutatnak. Lent: Az oktaéderes elágazás papírmmodellje és a DTMM modell.



2.27. ábra Fent: A B2 csempe és annak nagyobb változata, amelyen látszik, hogy a hatszögek számának a megnövelésével lett kialakítva a B2 csempéből. Lent: Nagyobb átmérőjű csövekből készült tetraéderes elágazás, mind a négy nanocső cikkcakk típusú.

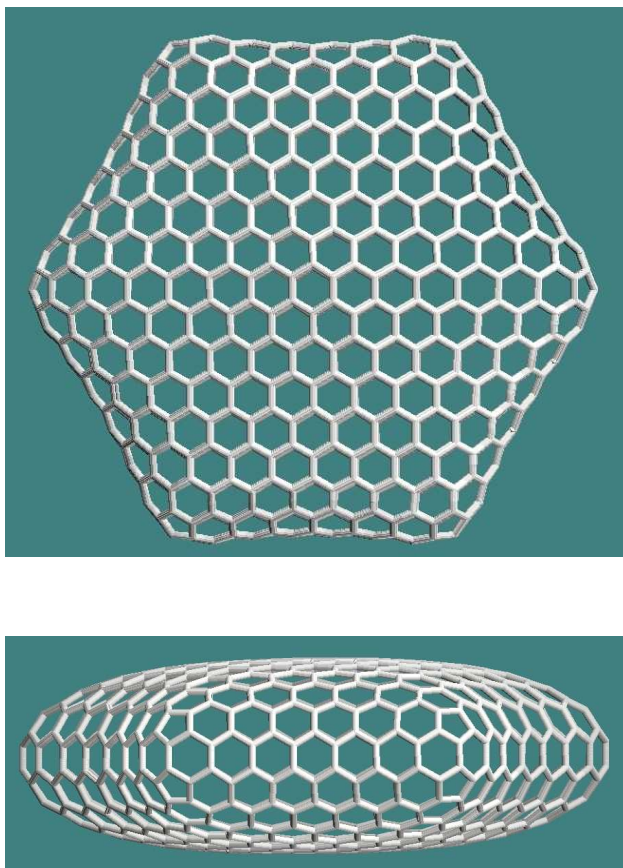
2.3. Nanocsövek csatlakoztatása szén nanostruktúrákhoz (Zsoldos 2007)

Már az A1 és B1 típusú csempék definiálásánál fel lehetett ismerni, hogy – mivel a hatszöges méhsejt mintázat néhány sejtjéből alakítjuk ki őket – bármely mintázaton az A1 vagy B1 csempék kontúrvonalával megegyező kontúrvonalú alakzat helyettesíthető karosszék vagy cikkcakk típusú nanocső csatlakozással. Hasonló megállapítás érvényes az A1 és B1 csempék módosulataira is.

Általánosan igaz az, hogy tetszőleges szén nanoszerkezeten az A1 és B1 csempék hatszöges gyűrűinek módosításával definiált csempék kontúrvonalával megegyező alakzatok helyére behelyettesíthető egy karosszék vagy egy cikkcakk típusú szén nanocső.

Az állítást egy példán szemléltetem. Alapmintázatként a 2.28. ábrán látható szén nanokapszulát használom, amely különböző görbületű felületekből áll. A hatszöges befoglaló alak csúcsainál két-két ötszög található, ezen kívül csupa hatszögekből áll a szerkezet.

.



2.28. ábra A hatszög alakú kapszula, fent: felülnézet, lent: előlnézet.

A példával az a cél, hogy a különböző görbületű felületekhez különböző típusú nanocsövek illesztésének lehetőségét lássuk. Ebből a célból a kapszulán először kijelöltem azokat a helyeket, ahová nanocsöveket szándékozom szerkeszteni. Ezeket a helyeket úgy alakítottam ki, hogy egy A1, B1 csempe vagy azok módosított csempéinek a kontúrvonalával egyezzen meg az adott hely, ahol a kapszulát ki is lyukasztottam.

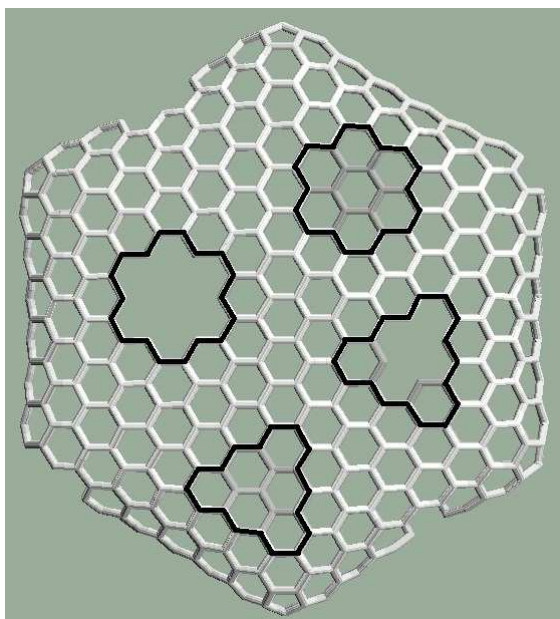
A 2.29. ábrán vastag vonallal jelöltem a beszerkesztésre kerülő nanocsövek helyét. Megfelelő nézeteket választottam, hogy a kialakított helyek egyértelműen látszódjanak. A 2.29.a és b ábra a kapszula felülnézete és alulnézete. A vastag vonalakból felismerhetők az A1 és a B1 csempe kontúrvonalai. Két karosszék és két cikkcakk típusú nanocsövet kívánok csatlakoztatni, ennek megfelelően két A1 csempe és két B1 csempe kontúrvonala látszik a 2.29.a ábrán. Mindkét fajta nanocsőből az egyiket a kapszulán kívülre kívánom szerkeszteni, a másikat a kapszulán belülre. Az utóbbiakhoz a kapszula felső és alsó oldalát is ki kellett lyukasztani. Ezeket lehet látni az alulnézeten is, 2.29.b ábra.

A kapszula hatszöges befoglaló kontúrján az élekhez tartozó görbült felületekhez is kerül egy-egy cikkcakk és karosszék típusú nanocső. Ezeknek a helyét a 2.29. c és d ábrán, a kapszula különböző oldalnézetein mutatom. Ismét az A1 és B1 csempék kontúrvonalait látjuk.

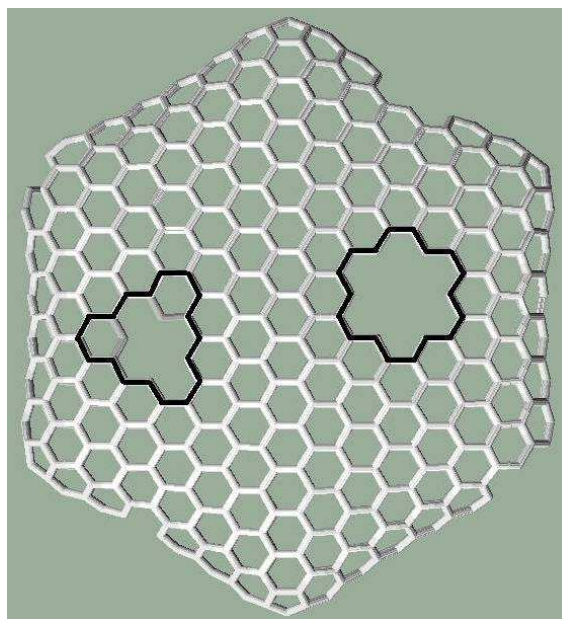
Végül a kapszula hatszöges befoglaló kontúrján a csúcsokhoz tartozó görbült felületeken is mutatom ismét egy cikkcakk és egy karosszék típusú nanocső helyét. A 2.29. e és f ábrán, különböző oldalnézeteken láthatjuk a nanocsövek számára kialakított helyeket. Itt már szükség lesz az A1 és B1 csempék módosításaira, mivel a vastag vonallal jelölt kontúrok eltérnek az A1 és B1 csempék kontúrvonalaitól. Az eltérés természetesen azért van, mert itt ötszögek is voltak a lyukasztás helyén. A 2.29. e és f ábrán vastag vonallal kihúzott kontúrok nem egyeznek meg egyik korábban definiált csempe kontúrvonalával sem, tehát új csempéket kell definiálni.

A 2.29. e ábrán látható kontúrhoz a B6 típusú csempét definiálom, 2.30. ábra. A B6 csempe a B1 csempének a módosításával alakítható ki úgy, hogy a B1 csempe külső hétszöges gyűrűjében két hétszöget hatszögre cserélünk. A két kicserélendő hétszög második szomszédja egymásnak a gyűrűben.

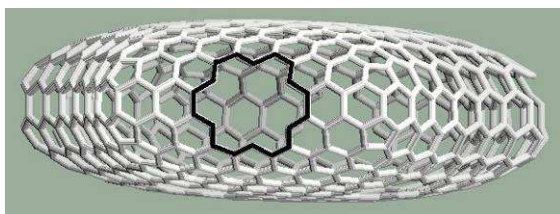
A 2.29. f ábrán látható kontúrhoz az A5 típusú csempét definiálom, 2.30. ábra. Az A5 csempe az A1 csempének a módosításával alakítható ki úgy, hogy az A1 csempe külső hétszöges gyűrűjében két-két szomszédos hétszög változatlanul marad, és az őket szétválasztó két hétszöget hatszögre cseréljük.



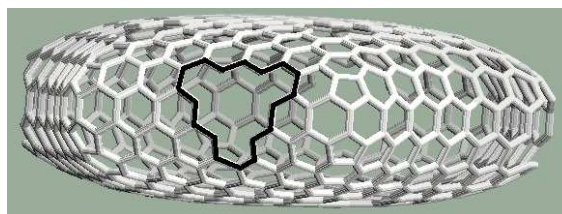
a



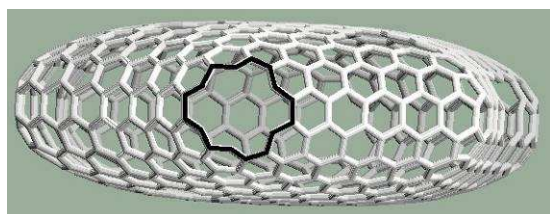
b



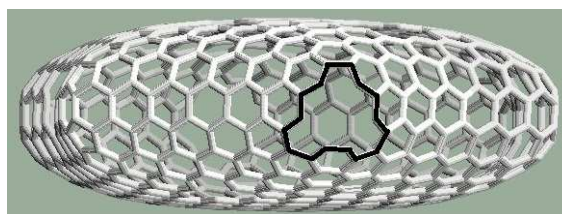
c



d

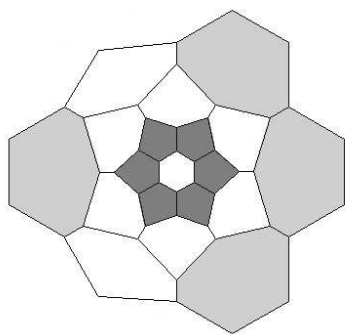


e

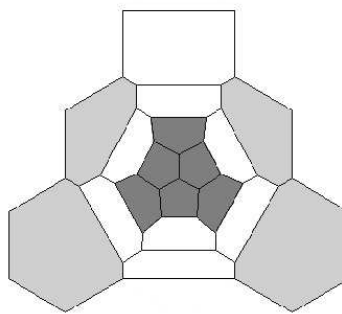


f

2.29. ábra A kapszulán a kilyukasztott helyekre (vastag vonal) kerülnek a nanocső csatlakozások. a: felülnézet, b: alulnézet, c-f: különböző oldalnézetek



B6



A5

2.30. ábra Új csempék az előző ábra 'e' és 'f' részén vastag vonallal látható kontúrhoz csatlakozó nanocsövek szerkesztéséhez

Miután a csatlakozó nanocsövek helyét kijelöltem, a szerkesztéshez a megfelelő csempéket kiválasztottam, a szerkesztés kivitelezhető. A megfelelő csempéket a kapszula kialakított, kilyukasztott helyekhez illesztjük, majd relaxációs algoritmus futtatás után kialakul a szerkezet egyensúlyi alakja.

A szerkesztés eredményét a 2.31. ábrán láthatjuk, két különböző nézetben. Az ábrán a számokkal jelölt nanocső csatlakozások a következők:

1. Cikkcakk típusú nanocsövek csatlakozása, amelyek a felületről kifelé vannak növesztve. Az egyik cikkcakk típusú nanocső a kapszula felső felületéhez van illesztve, ahol csak a felső felület volt kilyukasztva, 2.29. a ábra. A másik a kapszula oldalsó felületéhez van csatlakoztatva, 2.29. c ábra. A szerkesztés a B1 csempe segítségével történt.
2. Cikkcakk típusú nanocső, amelynek egyik vége a kapszula felső, a másik vége pedig a kapszula alsó felületéhez csatlakozik, ahol mindkét felület ki volt lyukasztva, 2.29. b ábra. A szerkesztés a B1 csempe segítségével történt.
3. Cikkcakk típusú nanocső a kapszula külső hatszöges befoglaló kontúrján egyik csúcshoz tartozó görbült felülethez csatlakoztatva, 2.29. e ábra. A szerkesztés a B6 csempe segítségével történt.
4. Karosszék típusú nanocső a kapszula külső hatszöges befoglaló kontúrján egyik csúcshoz tartozó görbült felülethez csatlakoztatva, 2.29. f ábra. A szerkesztés az A5 csempe segítségével történt.

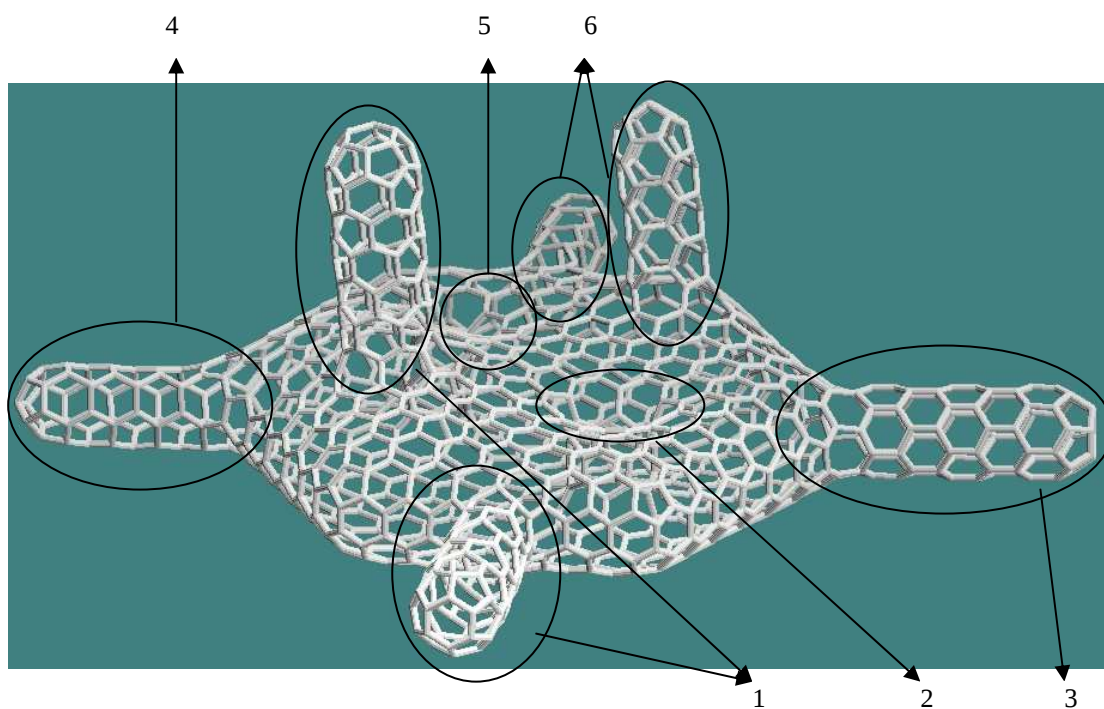
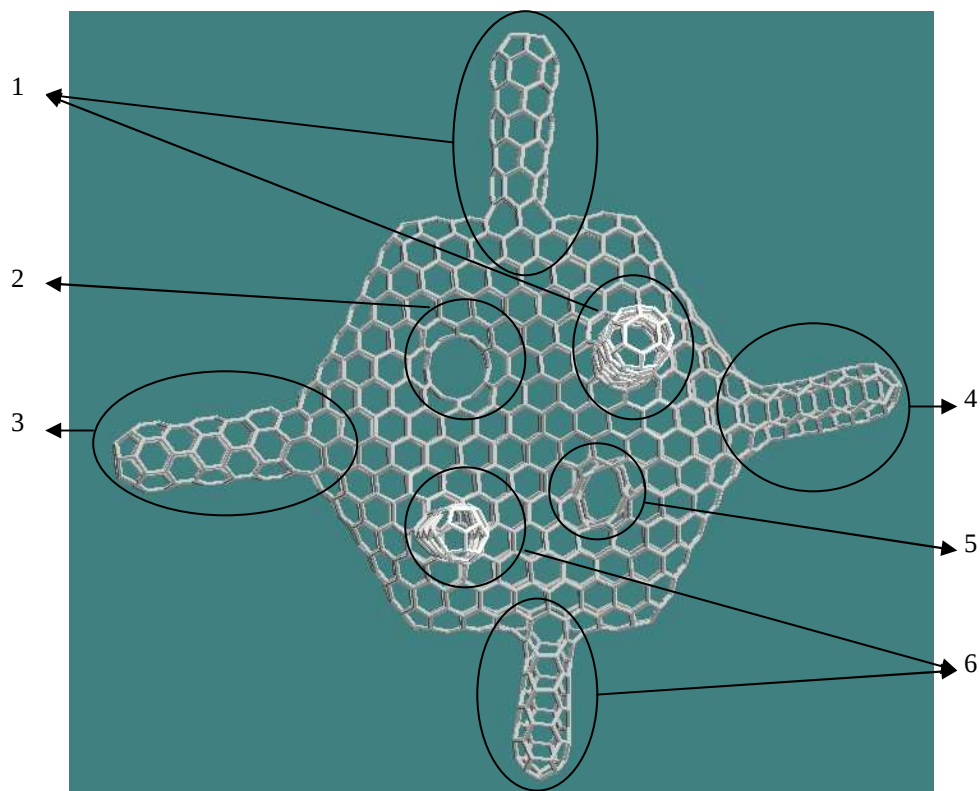
5. Karosszék típusú nanocső, amelynek egyik vége a kapszula felső, a másik vége pedig a kapszula alsó felületéhez csatlakozik, ahol mindkét felület ki volt lyukasztva, 2.29. b ábra. A szerkesztés az A1 csempe segítségével történt.
6. Karosszék típusú nanocsövek csatlakozása, amelyek a felületről kifelé vannak növesztve. Az egyik karosszék típusú nanocső a kapszula felső felületéhez van illesztve, ahol csak a felső felület volt kilyukasztva, 2.29. a ábra. A másik a kapszula oldalsó felületéhez van csatlakoztatva, 2.29. d ábra. A szerkesztés az A1 csempe segítségével történt.

A szén nanocső elágazás- és csatlakozásmodellek csempés módszerrel való szerkesztéséről szóló fejezetnek a végéhez értünk. Láthattuk, hogy a síkbeli trivalens sejttrendszerekből definiált csempék hatékony segítséget jelentenek a különböző elágazások és csatlakozások modelljeinek a szerkesztésében, a szerkezetek ábrázolásában és megértésében. A szén nanocsövek elágazásainak a rendszerét, új szerkezetek definiálását is könnyebb volt megmutatni a csempék használatával.

A maga idejében ezzel a módszerrel voltak definiálva első alkalommal a háromnál többágú térbeli elágazások (ahol a csövek tengelyei nem egy síkban vannak). A síkbeli elágazások (ahol a csövek tengelyei egy síkban vannak) esetében az volt az újdonság, hogy tetszőleges homogén és heterogén elágazások rendszerét sikerült definiálni a csempés módszerrel.

A csempés szerkesztés jelentőségét hangsúlyozom azzal is, hogy a szén nanoszerkezetek és általában a nanoszerkezetek tulajdonságainak, viselkedésének a tanulmányozásában az elméleti kutatási módszereknek ma is rendkívül nagy szerepe van, és ezeknek az alapvető részei a különböző szerkezeti modellek. A bemutatott szerkesztési módszer a továbbiakban is motiválhat és segíthet további különböző elméleti vagy kísérleti kutatási témákat, eredményeket.

dc_31_10



2.31. ábra A kapszulához csatlakoztatott különböző nanocsövek. Fent: felülnézet, lent: 3D nézet

2.4. Szén nanocső Y-elágazások hálózatai (Zsoldos 2010)

Az ebben a fejezetben bemutatásra kerülő munka az első lépés annak bizonyításához, hogy tetszőleges síkbeli poligonmintázat megszerkeszthető szén nanocsövekből álló hálózatként. A síkbeli poligonrendszerek közül a trivalens rendszerek esetét vizsgálom. Ha ezeket a rendszereket szén nanocsövek hálózatából akarjuk megszerkeszteni, akkor az élek helyére egyenes szén nanocsövek kerülnek, a csomópontokat pedig szén nanocső Y-elágazásokkal kell helyettesíteni. Ennek megfelelően az Y-elágazások alapvető kapcsolásait mutatom meg. Két-, három-, vagy többágú nanokörök halmazát definiálom, ahol két, három vagy több Y-elágazást kapcsolunk össze olyan módon, hogy egy adott Y-elágazásnak két-két ága csatlakozik a szomszédos Y-elágazás(ok) egy-egy ágához, a harmadik ág pedig szabadon van hagyva. Az alapkapcsolások halmazának definiálása – a szén nanocső elágazások rendkívül érdekes elektromos viselkedése miatt – motiválhat újabb elméleti és kísérleti kutatási témákat nanoáramkör tervezési célokkal.

2.4.1. Kétágú nanokörök

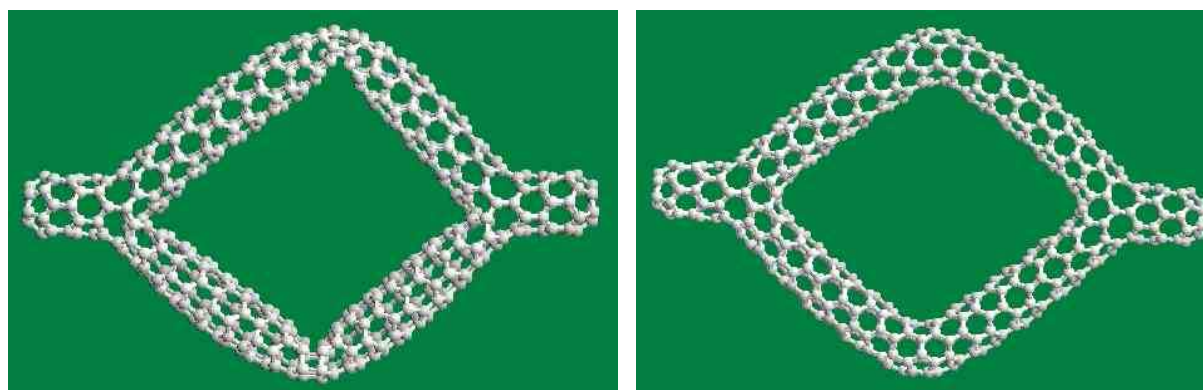
Ebben a fejezetben a kétágú nanokörök halmazát mutatom. A kétágú nanokörök két szén nanocső Y-elágazásból szerkeszthetők meg olyan módon, hogy az Y-elágazások két-két ágát egymással szembekapcsoljuk, a harmadik áruk szabadon marad. Az egyszerűség kedvéért a legkisebb átmérőjű – félgömbyszerű alakzattal lezárható, (6,0) és (3,3) feltekerési vektorral definiált – szén nanocsövekből álló modelleket mutatom. A cikkcakk és a karosszék típusú szén nanocsövek rendszereit vizsgálom. Az első példa a 2.32.a ábrán látható, ahol cikkcakk típusú nanocsövekből álló Y-elágazásokból van megszerkesztve a modell. Az Y-elágazásokban a nanocsövek tengelyei eredetileg 120^0 -ot zártak be egymással. Az Y-elágazások összekapcsolása azonban geometriai kényszert jelent a szerkezet számára, amelynek a következményeként, a különböző helyeken fellépő húzó és nyomó igénybevételek miatt az Y-elágazások szimmetriája sérül, az összekapcsolt egyenes nanocsövek torzulnak, megtörnek. Ezeknek a deformációknak az elkerülése érdekében a szerkezetet optimalizálni kell. Az optimalizáláshoz két helyen kell másképpen alakítani a szerkezetet:

- Az egyenes nanocsövek összekapcsolását nanocső könyök kialakításával lehet megoldani, ahol az ötszögek és hétszögek elhelyezésével a torzulás egészen minimálisra csökkenthető, 2.32.b. ábra.

- A 120° -os Y-elágazás helyett alkalmas geometriájú Y-elágazást kell választani, 2.32.b. ábra. Ha ugyanis a hétszögek elhelyezését módosítjuk az Y-elágazás csomópontjánál, akkor a csőtengelyek között különböző szögek adódnak.

A geometriai kényszer következményeként adódó torzulásokat a 2.4.3. fejezetben külön tárgyalom.

A következő példákban mutatott modellek a Brenner-potenciál segítségével relaxált szerkezetek.



a

b Y2-ZZ-ZZ-ZZ nanokör

2.32. ábra Kétágú nanokör: két egymással szembekapcsolt Y-elágazás. a: 120° -os Y-elágazásokból az egyenes nanocsövek összekapcsolásával kialakított, relaxált szerkezet, a torzulások nyilvánvalóak. b: A torzulások elkerülése érdekében helyesen megválasztott elemekből kialakított szerkezet.

A kétágú nanokörök sokasága definiálható a következő paraméterek változtatásával:

- a nanocsövek típusa: cikkcakk, karosszék vagy királis,
- a nanocsövek átmérője,
- a nanocsövek hossza.

Ebben a munkában csak a csövek típusai szerinti lehetőségeket tárgyalom, ezek közül csak a cikkcakk és karosszék típusú nanocsövekből álló Y-elágazások hálózatait. Ez alapján a kétágú nanokörök lehetséges variációit a 2.2. táblázat foglalja össze. A vázlatokon az összekapcsolt elágazások szabadon hagyott ágai vízszintesek.

A 2.2. táblázat jelölései általánosan is alkalmasak a típus szerinti megkülönböztetésre a két-, három-, vagy többágú nanokörök halmazára, ahol az Y-elágazásoknak két-két ága a nanokörbe van kapcsolva, a harmadik ág szabadon van hagyva. Az általános jelölés:

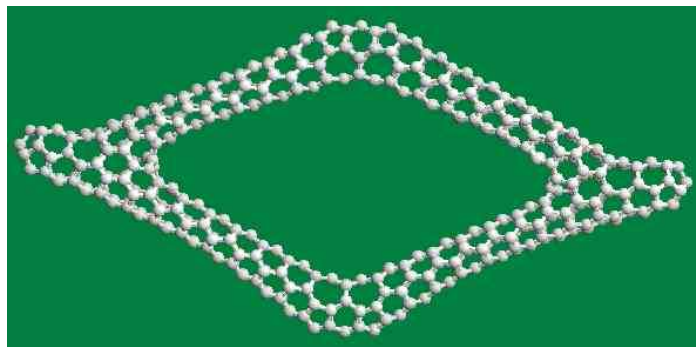
$$YN - x_1x_2 \dots x_N - b_1j_1 - b_2j_2 \dots - b_Nj_N \quad \text{ahol:}$$

- N az összekapcsolt Y-elágazások száma, például N=2 a kétágú nanokörök esetében.
- $x_1, x_2, \dots, x_N$ jelölik a szabadon hagyott ágak típusait. A felsorolás x_1 tetszőleges megválasztásával történik, az óramutató járásával megegyező irányban kell felsorolni az egymás után következő szabadon hagyott nanocső ágak típusait. x_i értéke 'A', ha az i. szabadon hagyott nanocső típusa karosszék, és 'Z' ha az i. szabadon hagyott nanocső típusa cikkcakk.
- b_i és j_i jelöli az összekapcsolt nanocsőpár típusait az i. és az (i+1)-dik szabadon hagyott nanocső között. b_i a baloldali és j_i a jobboldali nanocső típusa, hogyha a nanokör belsejéből nézve haladunk végig az egyes ágakon. b_i és j_i értéke 'A', ha a nanocső típusa karosszék, és 'Z' ha a nanocső típusa cikkcakk.

2.2. táblázat A kétágú nanokörök lehetséges variációi a nanocsővek típusai szerint

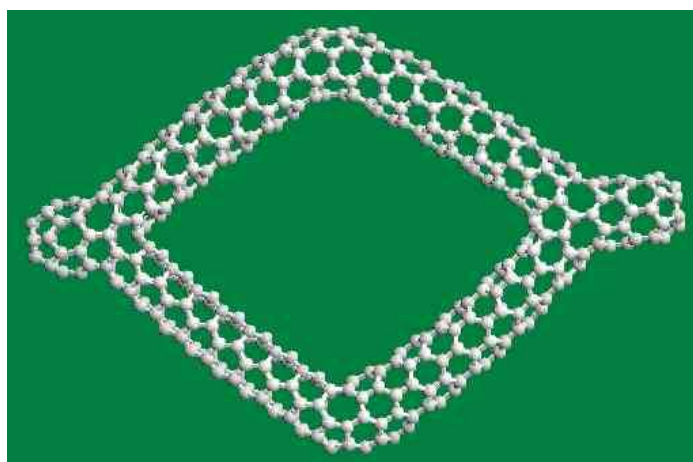
6 azonos típusú nanocső		5 azonos típusú nanocső			
Y2-AA-AA-AA	Y2-ZZ-ZZ-ZZ	Y2-AZ-AA-AA	Y2-AA-ZA-AA	Y2-ZA-ZZ-ZZ	Y2-ZZ-AZ-ZZ
4 azonos típusú nanocső					
Y2-ZZ-AA-AA	Y2-AZ-ZA-AA	Y2-AZ-AZ-AA	Y2-AA-AA-ZZ	Y2-AA-AZ-ZA	Y2-AA-AZ-AZ
Y2-AA-ZZ-ZZ	Y2-AZ-ZA-ZZ	Y2-AZ-AZ-ZZ	Y2-ZZ-ZZ-AA	Y2-ZZ-ZA-AZ	Y2-ZZ-ZA-AZ
3 azonos típusú nanocső					
Y2-AA-AZ-ZZ	Y2-ZZ-ZA-AA	Y2-AZ-AA-ZZ	Y2-AZ-AZ-ZA	Y2-AZ-AZ-AZ	Y2-AZ-ZA-AZ

A 2.2. táblázatban felsorolt variációk közül néhány jellemző példát mutatok az alábbiakban. A modellek optimálisan vannak kialakítva úgy, hogy az alkalmasan választott Y-elágazásokon és könyökökön a legkisebb torzulás jelentkezzen a nanokörbe való szerkesztés geometriai kényszere miatt. A 2.32.b. ábrán mutatott csak cikkcakk típusú nanocsövekből álló nanokör párja a csak karosszék típusú nanocsövekből álló kétágú nanokör, 2.33.ábra.



2.33. ábra Y2-AA-AA-AA nanokör, minden ág karosszék típusú nanocső

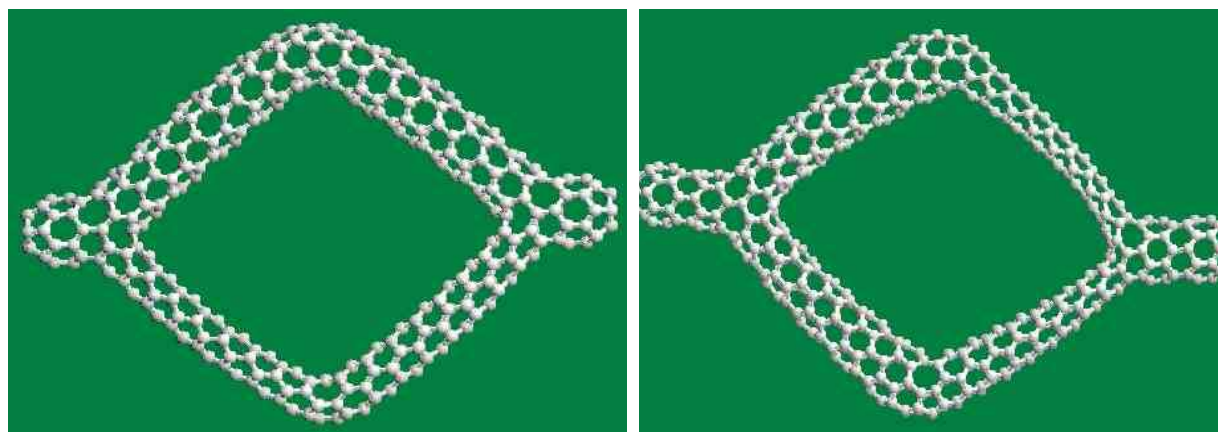
Az öt azonos típusú nanocsövet tartalmazó kétágú nanokörök halmazából a 2.34. ábrán látunk példát. Öt cikkcakk és egy karosszék típusú nanocső alkotja a szerkezetet.



2.34. ábra Y2-ZZ-ZZ-ZA nanokör, egyetlen karosszék típusú ággal

A négy azonos típusú nanocsövet tartalmazó kétágú nanokörök halmazából a 2.35. ábrán látunk példákat. Két karosszék típusú ág van a négy cikkcakk típusú nanocső közé szerkesztve. A karosszék típusú nanocsövek a bal oldali ábrán a nanokör alsó ágában, a jobb oldali ábrán pedig a jobb oldalon vannak az ágakban elhelyezve. Ezeken a modelleken látható, hogy a karosszék típusú nanocsövek hajlamosabbak torzulásra, jellemzően kissé szétlapulnak, különösen az elágazás csomópontjánál, 2.35. b. ábra, jobb oldal.

Ennek a halmaznak van a legtöbb eleme a 2.2. táblázat szerint.

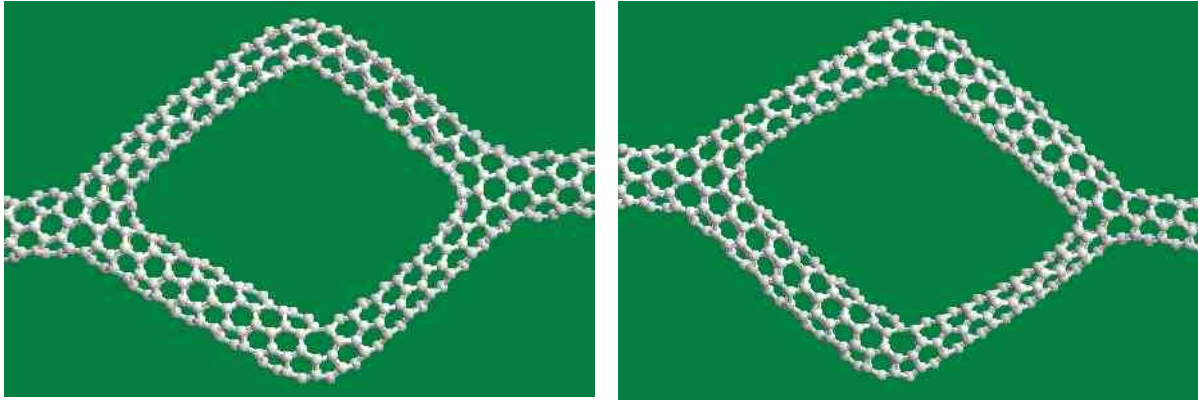


a: Y2-ZZ-ZZ-AA nanokör

b: Y2-ZZ-ZA-AZ nanokör

2.35. ábra a: A karosszék típusú nanocső ágak egymás mellé vannak szerkesztve (alul) b: A karosszék típusú nanocső ágak egymás fölé vannak szerkesztve (jobb oldal)

A három-három azonos típusú nanocsövet tartalmazó kétágú nanokörök halmazából a 2.36. ábrán látunk példákat. A bal oldali modellen mind a három karosszék típusú nanocső a zárt körben, és nem a szabad ágakban található. A jobb oldali modellen két karosszék típusú nanocső van a zárt körben, a harmadik szabadon hagyott ág. A karosszék típusú nanocsövek belapulásra való hajlama a jobb oldali modellen ismét megfigyelhető.

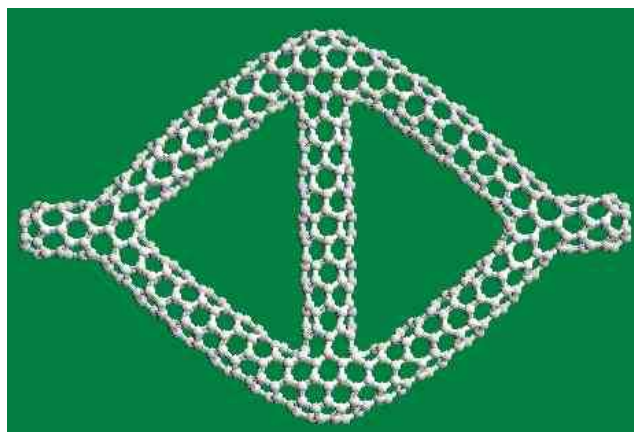


a: Y2-ZZ-AA-AZ

b: Y2-ZA-AZ-AZ

2.36. ábra a: 3 karosszék típusú nanocső van a zárt körben, b: 2 karosszék típusú nanocső van a zárt körben, a harmadik szabadon hagyott ág.

A kétágú nanoköröknek egy rendhagyó esetét mutatom a 2.37. ábrán. Egy hetedik nanocső van csatlakoztatva a nanocső könyökök közé, és így a Wheatstone-hídhoz hasonló szerkezetet kaptunk. Az alakzat leírható úgy, mint négy összekapcsolt nanocső Y-elágazás (négyágú nanokör), ahol két szemközt Y-elágazásnak a szabad ágai befelé vannak fordítva és össze vannak kapcsolva. Ilyen módon azonban a nanokörök halmazát tekintve rendhagyó a szerkezet, a definiált jelölés itt nem alkalmazható. Ha azonban figyelembe vesszük, hogy a különböző ágak helyére különböző típusú nanocsövek helyettesíthetők, akkor a Wheatstone-hídhoz hasonló szerkezeteknek is terjedelmes halmaza határozható meg.



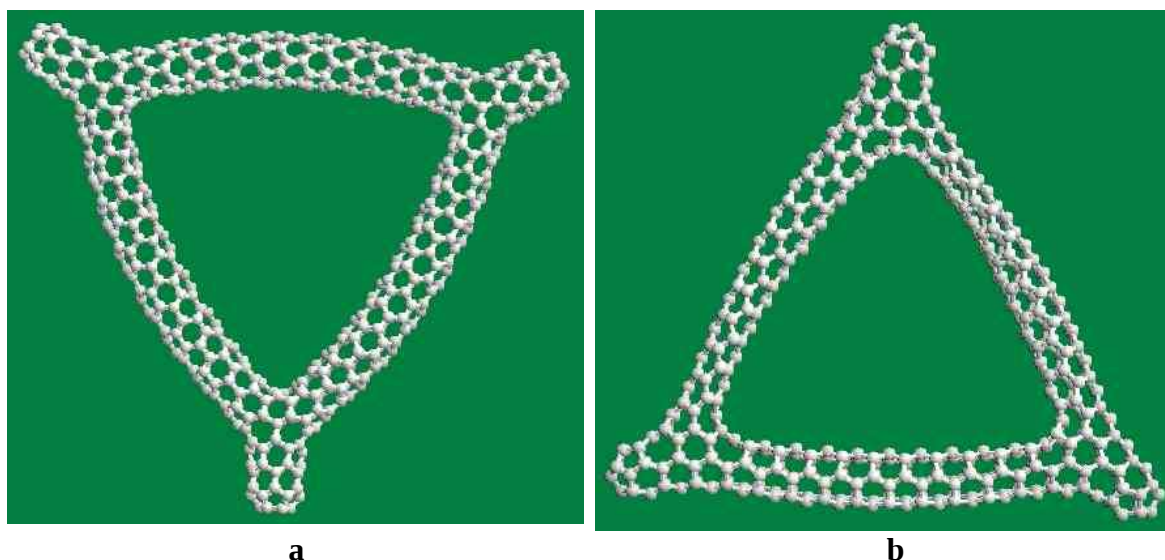
2.37. ábra Példa a Wheatstone-hídhoz hasonló szerkezetekre.

2.4.2. Három- és többágú nanokörök

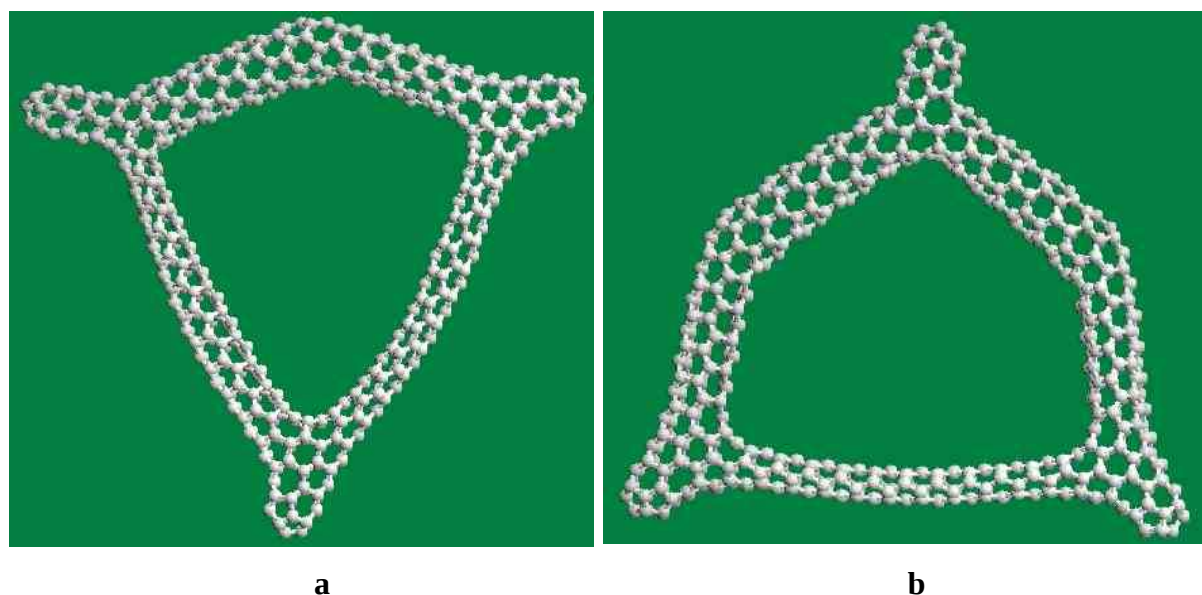
A kétágú nanokörökhöz hasonlóan három, vagy több szén nanocső Y-elágazás is összekapcsolható úgy, hogy az Y-elágazások két-két ága van csatlakoztatva a szomszédos Y-elágazásokhoz, a harmadik ág pedig szabadon van hagyva.

A három- és többágú nanokörök halmaza természetesen jóval terjedelmesebb, mint a kétágú nanoköröké. Ebből a halmazból csak néhány érdekes példának a szerkesztését mutatom a következő ábrákon.

Az első modellek kizárólag azonos típusú nanocsövekből vannak szerkesztve. A 2.38. a. ábrán látható Y3-ZZZ-ZZ-ZZ-ZZ háromágú nanokör modell cikkcakk, a 2.38. a. ábrán mutatott Y3-AAA-AA-AA-AA modell pedig karosszék típusú nanocsövekből áll. A kétágú nanoköröktől eltérően a deformációk elkerülése céljából itt nincs szükség nanocső könyökök beillesztésére, az optimalizáláshoz elég az alkalmas geometriával rendelkező Y-elágazások helyes megválasztása a szerkesztésnél. Természetesen van azonban lehetőség a nanokörök ágainak könyökökkel való helyettesítésére. A 2.39.a. ábrán egy cikkcakk-karosszék típusú könyök van beillesztve a háromágú nanokör felső ágába. A 2.39.b. ábrán két cikkcakk-karosszék típusú könyök van egymással szembekapcsolva a két felső ágban.



2.38. ábra: a: Y3-ZZZ-ZZ-ZZ-ZZ és b: Y3-AAA-AA-AA-AA háromágú nanokörök

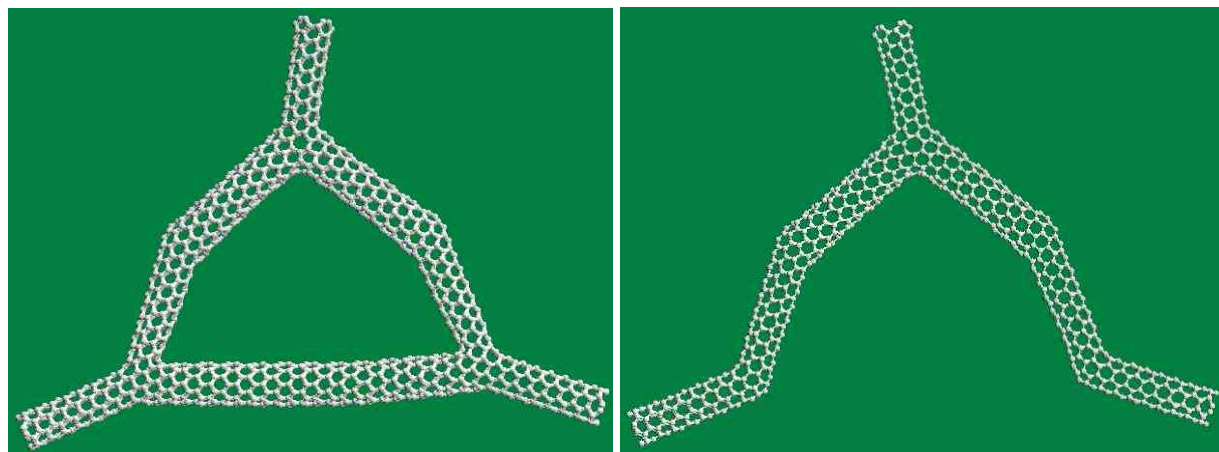


2.39. ábra: a: Y3-AAA-AA-ZA-AA és b: Y3-AAA-AZ-ZA-AA háromágú nanokörök

A 2.39.b. ábrán látható modellen mutatok példát arra, hogy a nanokörök megszerkeszthetők nagyobb átmérőjű nanocsövekből is. A cikkcakk típusú nanocsövek közül a (8,0), a karosszék típusú nanocsövek közül a (4,4) feltekerési vektorral rendelkező szén nanocsöveket választottam a szerkesztéshez. Itt már figyelembe vettem a szén nanocsövek elektromos viselkedésére vonatkozó összefüggést is, amely szerint ha az (n,m) feltekerési vektor koordinátaiból képzett $n-m$ különbség osztható hárommal, akkor a szén nanocső fémesen viselkedik, ha azonban a különbség nem osztható hárommal, akkor a szén nanocső nemfémes viselkedést mutat. Tehát a következő példában fémes és nemfémes viselkedésű szén nanocsövek kombinációiból van felépítve a szerkezet.

A 2.40.a. ábrán látható Y3-AAA-AZ-ZA-ZZ háromágú nanokör modellen ismét két cikkcakk-karosszék típusú könyök van egymással szembekapcsolva, mint a 2.39.b. ábrán. Az egyik eltérés az, hogy a modell nagyobb átmérőjű csövekből van megszerkesztve, a másik eltérés pedig az, hogy az alsó ág a 2.40.a. ábrán látható modellen cikkcakk típusú. Figyelembe véve az elektromos viselkedésre vonatkozó szabályt, a nagyobb átmérőjű nanocsövekből épített Y3-AAA-AZ-ZA-ZZ háromágú nanokör modell nagyon érdekes példája a háromágú nanoköröknek, mivel két szembekapcsolt cikkcakk-karosszék típusú szén nanocső könyököt tartalmaz. Az ilyen nanocső könyökökről már megmutatták, hogy egyenirányító diódként viselkednek (Yao 1999), az Y3-AAA-AZ-ZA-ZZ nanokör tehát azért lehet érdekes, mert az eddigi ismeretek szerint két szembekapcsolt diódát tartalmaz.

Mivel a 2.40.a. ábrán látható Y3-AAA-AZ-ZA-ZZ nanokör alsó ága (a (8,0) típusú szén nanocső) a szén nanocsövek elektromos viselkedésére vonatkozó összefüggés szerint nemfémes viselkedésű, ezért a nanokörből való elhagyással megmarad a két egymással szembekapcsolt diódából álló szerkezet, 2.40.b. ábra.



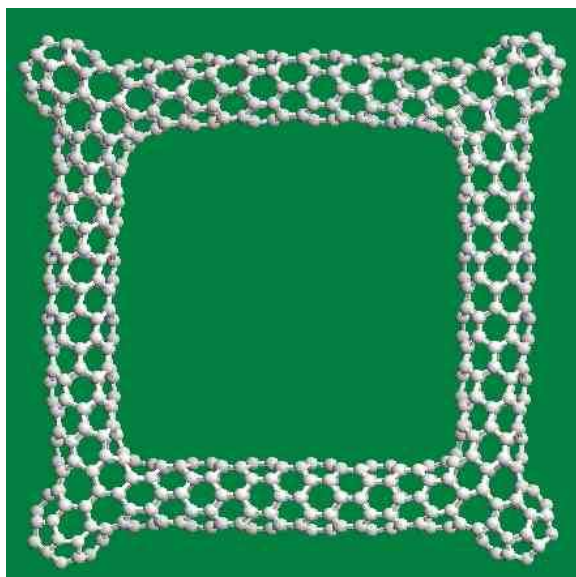
a

b

2.40. ábra a: Y3-AAA-AZ-ZA-ZZ nanokör (4,4) és (8,0) feltekerési vektorral rendelkező szén nanocsövekből szerkesztve, b: ugyanaz a modell az alsó nemfémes ág elhagyásával.

Végül a három- és többágú nanokörök halmazából utolsóként mutatom a csupa cikkcakk típusú szén nanocsövekből álló négyágú Y4-ZZZZ-ZZ-ZZ-ZZ nanokör modellt, 2.41. ábra. Az ábrán négy szén nanocső Y-elágazás van összekapcsolva a nanokörök halmazának megfelelő definíció szerint. A modell ismét a kisebb átmérőjű nanocsövekből van megszerkesztve. Ebben az esetben sem volt szükség nanocső könyökök beépítésére, a deformációk elkerülése nem tette ezt szükségessé. Az egyenes nanocső szakaszok könyökökkel való helyettesítésére azonban itt is van lehetőség, mint ahogyan azt a háromágú nanokörök példáján megmutattam.

Az eddig vizsgált nanokör modellek példái szerint most már általánosan is elmondható, hogy tetszőleges típusú nanokör modellje megszerkeszthető alkalmasan választott szén nanocső Y-elágazások és szén nanocső könyökök elemeiből.



2.41. ábra Y4-ZZZZ-ZZ-ZZ-ZZ-ZZ négyágú nanokör

2.4.3. A nanokörök stabilitása

A 2.4. fejezetben a nanokörökre mutatott példák a Brenner-potenciállal relaxáltatott modellek. A relaxációs eljárás után az egy kémiai kötésre eső átlagos kötési energiát, a kohézív energiát (E_c) ugyancsak a Brenner-potenciál segítségével számoltam minden modellre. Az E_c számolt értékeit a 2.3. táblázatban foglaltam össze. A táblázatban a nanokör jelölése (első oszlop) mellett azonosítás céljából azt az ábraszámot tüntettem fel, amelyiken a nanokör modell látható (második oszlop). A 2.32.b. ábrától kezdve a 2.41. ábráig terjedő modellek esetében számolt E_c értékek a C60 fullerén molekula (-7,29 eV) és a grafén (-7,44 eV) E_c értékei közé esnek, tehát a szerkezetek stabilak.

dc_31_10

2.3. táblázat A kohézív energia számolt értékei a 2.32.b.- 2.41. ábrákon mutatott nanoring modellekre.

Nanokör	ábra	E_c (eV)
Y2-AA-AA-AA	2.33. ábra	-7,311
Y2-ZZ-ZZ-AA	2.35.a. ábra	-7,319
Y2-ZA-AZ-AZ	2.36.b. ábra	-7,324
Y2-ZZ-AA-AZ	2.36.a. ábra	-7,318
Y2-ZZ-ZZ-ZA	2.34. ábra	-7,329
Y2-ZZ-ZA-AZ	2.35.b. ábra	-7,325
Y2-ZZ-ZZ-ZZ	2.32.b. ábra	-7,335
Wheatstone-híd alakú nanokör	2.37. ábra	-7,341
Y3-AAA-AA-AA-AA	2.38.b. ábra	-7,304
Y3-AAA-AZ-ZA-AA	2.39.b. ábra	-7,312
Y3-AAA-AA-ZA-AA	2.39.a. ábra	-7,308
Y3-ZZZ-ZZ-ZZ-ZZ	2.38.a. ábra	-7,335
Y3-AAA-AZ-ZA-ZZ-large	2.40. ábra	-7,373
Y4-ZZZZ-ZZ-ZZ-ZZ-ZZ	2.41. ábra	-7,352

A nanokörökbe való beépítés a nanocső könyökök és az Y-elágazások számára geometriai kényszert jelent, amelynek következtében a szerkezetek egyensúlyi állapota megváltozik a szabadon hagyott szerkezetekhez képest. A legkisebb deformációk elérése érdekében a nanokörök optimális geometriai alakkal rendelkező elemekből vannak szerkesztve. A deformációk miatt azonban – még ha azok kicsik is – a nanokörök szerkezeteinek a stabilitását célszerű részletesen is vizsgálni.

A 2.42. ábrán összefoglalva láthatók a nanokörökben felhasznált nanocső könyökök és Y-elágazások modelljei. Azonos típusú elágazásoknál a csatlakozó csövek tengelyei különböző szögeket zárnak be, ha a csatlakozásnál a hétszögeket különböző módon helyezzük el. Például az Y-ZZZ₁ és az Y-ZZZ₂ elágazások esetében ez a különbség teljesen nyilvánvaló: mindkét Y-elágazás három cikkcakk típusú nanocsőből áll, a nanocsövek tengelyei közötti szögek azonban nagyon különbözőek. Az ábrán feltüntetett jelölések az elágazások azonosítására szolgálnak.

A 2.42. ábra minden szerkezetére (elemére) két különböző esetre számoltam a kohézív energiát:

- A szabadon hagyott szerkezetekre, ahogyan a 2.42. ábrán a Brenner-potenciállal

relaxált szerkezetek láthatóak.

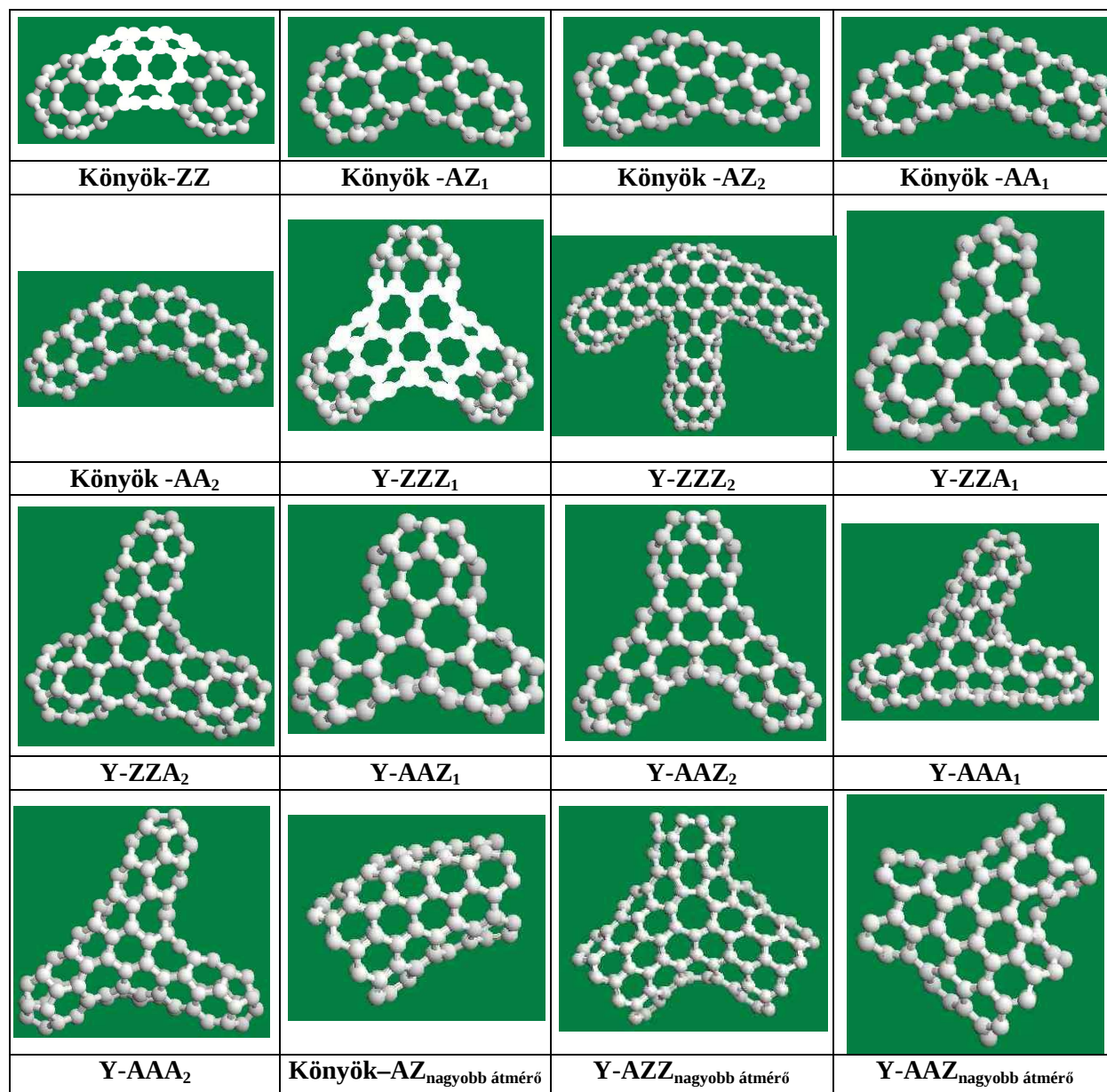
- A nanokörökbe beépített (kényszerített) szerkezetekre, ahogyan a 2.42. ábrán látható elemek a 2.32.b. ábrától kezdődően a 2.41. ábráig a nanokör modellekbe szerkesztve, a Brenner-potenciállal relaxált állapotban vannak mutatva.

Ezekben a számításokban – az összehasonlíthatóság kedvéért – csak a nanocsövek csatlakozásainak a centrumában található kémiai kötések energiáit vettem figyelembe az átlagos kötési energia (E_c) számításánál. Ezt a környezetet úgy definiáltam, hogy a hétszöges gyűrűkig bezárólag választottam meg a kötések. Példaképpen a 2.42. ábrán ezeket a centrumokat fehérrel jelöltem a Könyök-ZZ és az Y-ZZZ₁ modelleknél.

A számolt kohézív energiákat a 2.4. táblázatban foglaltam össze. A táblázat első oszlopában a 2.42. ábra szerinti jelölésekkel azonosítottam a különböző elemeket. A második oszlopban adtam meg azt, hogy a könyök vagy Y-elágazás melyik ábrán szereplő nanokör modellbe, azon belül melyik helyre van beépítve. A harmadik oszlopban a szabadon hagyott elágazásokra (2.42. ábra) számolt kohézív energia értékek szerepelnek. A negyedik oszlopban a második oszlopban megadott helyre beépített (kényszerített) elemekre számolt kohézív energia értékek szerepelnek, végül az utolsó oszlopban a kohézív energia növekedése van megadva százalékban.

A következő tendenciák figyelhetők meg:

- A számolt E_c értékek minden esetben a C60 fullerén molekula (-7,29 eV) és a grafén (-7,44 eV) E_c értékei közé esnek, tehát a szerkezetek stabilak, még a nanokörökbe szerkesztett állapotban is.
- E_c értékei a beépített (kényszerített) elemek esetében magasabbak, mint a szabadon hagyott elemekre számolt értékek. A növekedés kicsi: minden esetben 1%-nál kisebb. Tehát a beépítés következményeképpen az elemek stabilitása csak kis mértékben csökken.
- A cikkcakk típusú nanocsövekből álló könyökök és Y-elágazások esetében E_c értékei alacsonyabbak, mint a karosszék típusú nanocsövekből álló könyökök és Y-elágazások esetében számolt E_c értékek. A cikkcakk típusú nanocsövekből álló könyökök és Y-elágazások tehát valamivel stabilabbak, mint a karosszék típusú nanocsövekből álló könyökök és Y-elágazások.

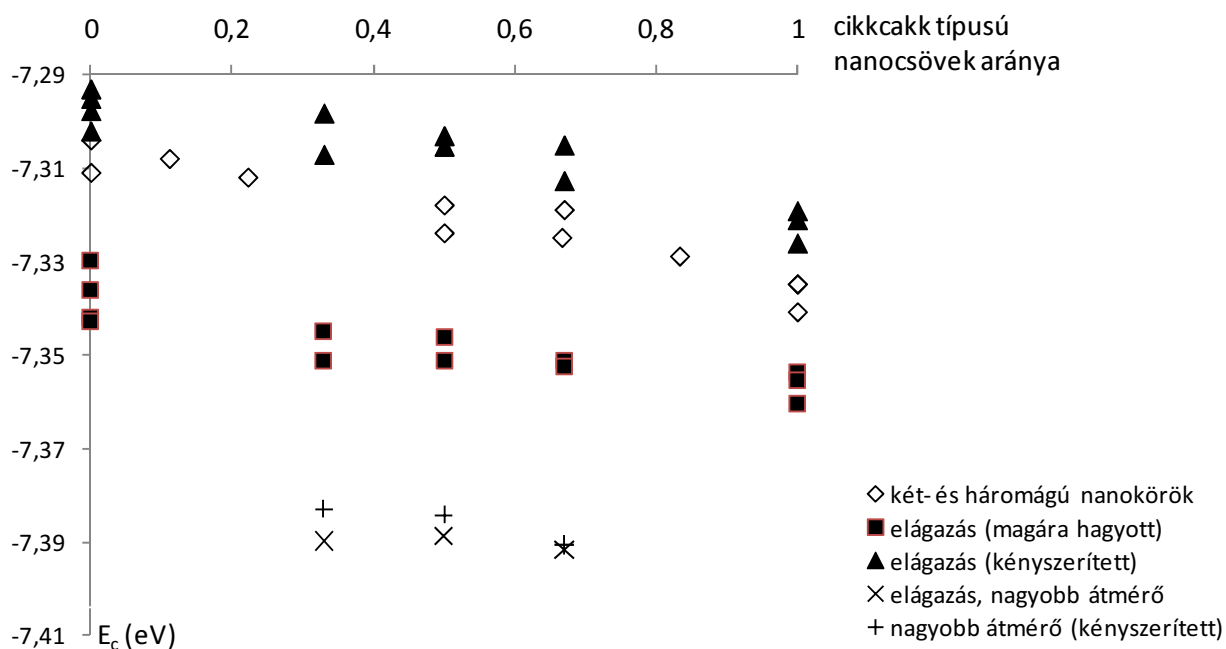


2.42. ábra A nanokörökben használt szén nanocső könyökök és Y-elágazások modelljei

A harmadik állítás általánosabban is megfogalmazható. Ehhez vezessük be a cikkcakk típusú nanocső ágak arányának paraméterét a szerkezetben. Például ez az arány 1, ha minden nanocső cikkcakk típusú, 0 ha minden nanocső karosszék típusú és 0,5 az Y2-ZZ-AA-AZ típusú nanokörre, amely egyenlő arányban (3-3) tartalmaz cikkcakk és karosszék típusú nanocső ágakat. Ha ezt a paramétert független változónak tekintjük, akkor a 2.3. és a 2.4. táblázatokban összefoglalt E_c értékek diagramban ábrázolhatók, 2.43. ábra. Ezen a diagramon látható, hogy a cikkcakk típusú nanocső ágak arányának növekedésével az E_c értékek csökkenő tendenciája a szerkezetek minden részhalmazára igaz.

2.4. táblázat A kohézív energia számolt értékei a szabadon hagyott és a nanokör szerkezetekbe kényszerített nanocső könyökök és Y-elágazások modelljeire

elágazás	beépítés helye (ábra)	E_c (eV) magára hagyott	E_c (eV) kényszerített	csökkenés %
Könyök-ZZ	2.32.b.ábra, alul	-7,354	-7,326	0,37
Könyök -AZ ₁	2.34. ábra, alul	-7,351	-7,305	0,62
Könyök -AZ ₂	2.39.a. ábra, felül	-7,346	-7,303	0,59
Könyök -AA ₁	2.36.a. ábra, felül	-7,342	-7,295	0,64
Könyök -AA ₂	2.33. ábra, felül	-7,343	-7,298	0,62
Könyök -AZ _{nagyobb átmérő}	2.40.a. ábra, bal	-7,389	-7,384	0,04
Y-ZZZ ₁	2.32.b. ábra, bal	-7,355	-7,319	0,50
Y-ZZZ ₂	2.37. ábra, felül	-7,360	-7,321	0,53
Y-ZZA ₁	2.34. ábra, bal	-7,351	-7,313	0,52
Y-ZZA ₂	2.36.a. ábra, bal	-7,353	-7,305	0,65
Y-AAZ ₁	2.35.b. ábra, jobb	-7,345	-7,298	0,64
Y-AAZ ₂	2.36.a. ábra, jobb	-7,351	-7,307	0,60
Y-AAA ₁	2.33. ábra, bal	-7,336	-7,293	0,59
Y-AAA ₂	2.38.b. ábra, felül	-7,330	-7,302	0,38
Y-AZZ _{nagyobb átmérő}	2.40.a. ábra, felül	-7,392	-7,391	0,01
Y-AAZ _{nagyobb átmérő}	2.40.a. ábra, bal	-7,390	-7,383	0,09



2.43. ábra A kohézív energia a cikkcakk típusú nanocsövek arányának növekedésével csökken

3. SZÉN NANOSZERKEZETEK MECHANIKAI VIZSGÁLATAI

3.1. Szén nanoszerkezetek mechanikai vizsgálatainak előzményei

A szilárd testekben előforduló legerősebb kémiai kötés a grafitrétegen belül a szénatomok közötti sp^2 kémiai kötés (Coulson 1952, Demczyk 2002), ennél fogva a ma ismert legerősebb szilárd anyag a grafén. A grafén szakítószilárdságát elméleti úton már régen meghatározták. A Young-modulusból származtatott módszerrel 0.316TPa értéket találtak (Kelley 1981), a törési munkából kalkulált módszerrel 0.14-0.177TPa értéket becsültek (Polányi 1921, Orowan 1949). Ez az elméleti szilárdság tehát fontos mennyiség, mivel a szilárd testek körében ez a maximálisan elérhető szilárdsági érték.

A grafénből való származtatás (grafén szalag feltekerése) miatt a szén nanocsövek lehetnek azok az anyagok, amelyeknek a szilárdsága megközelítheti az elméleti maximumot. A szén nanocsövek szakítószilárdságának a közvetlen méréssel történő meghatározását elvégezték többfalú szén nanocsöveken (MWCNT) (Demczyk 2002, Yu 2000a) és egyfalú szén nanocső (SWCNT) kötegeken (Yu 2000b). Két atomi erő mikroszkóp tű közé rögzítették a mintákat, amelyek közül az egyik erőmérő szenzorként is szolgált. A húzás folyamatát pásztázó elektronmikroszkóppal rögzítették.

Az egyenes szén nanocsövek szakítószilárdságának elméleti úton történő meghatározásához molekuláris mechanikai módszereket használtak. Ezeknek az alapja az, hogy az atomok közötti kötőerőket a kémiai kötések leíró energetikai potenciálfüggvények deriváltjából lehet számítani. A legtöbb ilyen számításnál az empirikus Brenner-potenciált alkalmazták (Belytschko 2002, Mylvaganam 2004, Duan 2007, Fu 2008, Agrawal 2008). Lehet találkozni olyan számításokkal is, ahol a Brenner-potenciál kifejlesztése előtti formulákat használnak, ilyenek a Tersoff-potenciállal (Jeng 2004, Mylvaganam 2004) és a Morse-potenciállal (Belytschko 2002, Meo 2006, Duan 2007) végzett számítások.

A szén nanocsövek az extra nagy szilárdságukat a grafén szerkezettől öröklik. Ezt a rendkívüli tulajdonságot azonban csak egy irányban, a cső tengelyének irányában mutatják. A nanocső csatlakozások lehetnek azok a nanoszerkezetek, amelyek a rendkívüli szilárdsági tulajdonságot a háromdimenziós tér különböző irányába vezethetik.

Különböző nanocső csatlakozásokból különböző nanocső hálózatok építhetők. A szabályos geometriával leírható hálózatok alaptípusai közül „szupernégyzetrács”-nak nevezték el az X

elágazásokból épített hálózatokat, „szupergrafén” elnevezést kapott az Y elágazásokból álló hatszögmintázatos szerkezet, „szuperköbös” hálózat alatt a 6 egymásra merőleges csőből álló elágazások rendszerét értik, végül a „szupergyémánt” szerkezet a tetraéderes elágazásokból definiált hálózat (Romo-Herrera 2007). Ilyen szabályos hálózatok modelljein végeztek mechanikai számításokat: meghatározták a Young-modulust, különböző deformációs mechanizmusok szimulációját végezték síkbeli hálózatok szerkezetein (Coluci 2007). Nanocsövek fraktál hálózatait definiálták (Coluci 2006). A fraktál szerkezet egy lépésének definícióját úgy értelmezik, hogy a nanocsövek modelljén a szénatomok közötti kötések helyébe új hatszögmintázatos nanocsövet szerkesztenek, és mivel minden atomnak három szomszédja van, ezért az atomok helyén – mint az eredeti hatszögmintázat csomópontjain – Y elágazások lesznek az új struktúrában.

Sikeres alkalmazásokat jósolnak a szén nanocsövek véletlen hálózatainak (Graner 2007).

Ezek a hálózatok nem nanocső elágazások rendszereiből állnak, hanem úgy kell elképzelni őket, mint véletlenszerűen „összegubancolódott” nanocsövek sokaságát. A kedvező tulajdonságok meghatározására erőteljes kísérletezés folyik. Az eddigi eredmények szerint ezek a hálózatok lehetnek a legstabilabb és legerősebb elektromos vezetők, a meghibásodási valószínűség majdnem nulla. Intenzíven dolgoznak új és olcsó előállítási technológia kifejlesztésén. Néhány kutatóintézetben műanyagba impregnált technológiával már ma is gyártanak ilyen vezető anyagokat.

Visszatérve az atomi erők számítási módjára, megemlítem ismét, hogy a kémiai kötések leíró energetikai potenciálfüggvények deriváltjából lehet kiszámítani az atomok közötti kölcsönhatásokat. Az energetikai potenciálfüggvények már elég régen ismertek. Történetileg Lennard-Jones (Zhen 1983), Morse (Laakkonen 1985), Tersoff, végül Brenner (Brenner 1990, 2002) írtak fel egyre jobban közelítő matematikai formulákat. Lennardék egyszerű hatványfüggvény alakban adták meg a formulákat. Morse véges hatótávolságot vett figyelembe az atomok között, ezzel rövidítette a számítások futási idejét. Tersoff volt az első, aki figyelembe vette az atomok második koordinációs szféráját és a kötésszögeket, ezeknek a formuláknak a közelítését Brenner javította tovább. A legfejlettebb közelítést Brenner empirikus potenciálfüggvényei adják, amelyeket eredetileg szén és szénhidrogén atomos struktúrákhoz határozott meg, ma ezeket használják leggyakrabban molekuláris mechanikai és molekuláris dinamikai számításokhoz. A formuláknak két generációját adta meg, ezek közül az első generációs formulák használata terjedt el a tudományos alkalmazásokban.

dc_31_10

Mint általában az energetikai potenciálfüggvényeknél szokás volt, Brenner is a vonzó (V_A) és a taszító (V_R) hatásoknak megfelelő tagok eredőjeként adja meg a potenciálfüggvényt (V_{ij}) az i -edik és a j -edik közvetlen szomszéd atompárra:

$$V_{ij}(r_{ij}) = V_R(r_{ij}) - B_{ij} V_A(r_{ij}) \quad (3.1)$$

ahol r_{ij} az i -edik és a j -edik atom közötti távolság. A taszító és a vonzó tagokat a következő kifejezésekkel írja le:

$$V_R = \frac{D_e}{S-1} e^{-\sqrt{2S}\beta(r_{ij}-R)} f_{ij}(r_{ij}) \quad (3.2)$$

$$V_A = \frac{D_e S}{S-1} e^{-\sqrt{2/S}\beta(r_{ij}-R)} f_{ij}(r_{ij}) \quad (3.3)$$

A vonzó és taszító tagokat leíró (3.2) és (3.3) formulákban szereplő paraméterek: D_e , S , β és R anyagra vonatkozó állandók, vagy fizikai állandók.

Az $f_{ij}(r_{ij})$ úgynevezett levágó függvénynek az a szerepe, hogy a kölcsönhatásokat egy adott hatósugáron belülre korlátozza:

$$f_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_1 \\ \left[1 + \cos\left(\frac{r_{ij} - R_1}{R_2 - R_1} \pi\right) \right] / 2, & R_1 \leq r_{ij} \leq R_2 \\ 0, & r_{ij} > R_2 \end{cases} \quad (3.4)$$

A levágó hatás R_1 és R_2 atomtávolságok közötti szakaszon érvényesül, a függvény értéke R_1 és R_2 között 1-ről 0-ra csökken, 3.1.a ábra. Brenner $R_1=1,7\text{\AA}$ értéket javasol a levágó hatás kezdőpontjának, elkerülve ezzel a nyugalmi egyensúlyi helyzet ($r_{ij} = 1,42\text{\AA}$) környezetét, $R_2=2\text{\AA}$ értékhez javasolja a levágást.

A (3.1) kifejezésben B_{ij} az a tényező, amelynek segítségével figyelembe vesszük nemcsak az i -edik és a j -edik atomokból álló atompárt, hanem ezeknek a közvetlen szomszédjait, valamint a kötésszögeket:

$$B_{ij} = \left[1 + \sum_{k(\neq i, j)} G(\theta_{ijk}) f_{ik}(r_{ik}) \right]^{-\delta} \quad (3.5)$$

ahol:

- az összegzést az i -edik és a j -edik atomok közvetlen szomszédjaira kell elvégezni,

- θ_{ijk} az i-edik és j-edik atomok közötti kötés, valamint az i-edik és k-adik atomok közötti kötés szöge,
- $G(\theta_{ijk})$ a következő összefüggéssel adott:

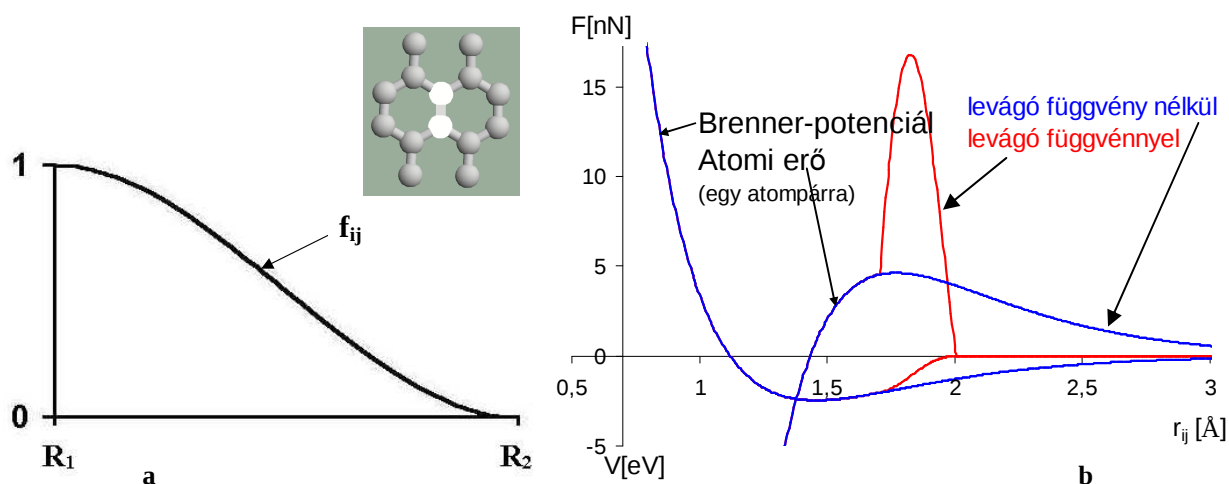
$$G(\theta_{ijk}) = a_0 \left[1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta_{ijk})^2} \right] \quad (3.6)$$

A (3.5) és a (3.6) összefüggések szintén tartalmaznak állandókat: δ , a_0 , c_0 és d_0 , amelyeknek megválasztása Brenner táblázataiból lehetséges (Brenner 1990).

Végül, mivel az i-edik és a j-edik atomnak a lokális környezete különbözhet, ezek átlagaként kalkulált korrekciós tényezőt javasol Brenner a (3.1) formulához:

$$\bar{B}_{ij} = (B_{ij} + B_{ji}) / 2 \quad (3.7)$$

Több szerző észrevételezte, hogy a Brenner-formulák levágó függvényének rendkívül erős hatása van az atomi erők számítására: $r_{ij} = R_1$ atomtávolságnál egy töréspont van a potenciálfüggvényen. A potenciálfüggvény deriváltján, tehát az atomi erőt meghatározó függvényen R_1 helyen szintén töréspont jelenik meg, amely itt hirtelen meredekség változással is együtt jár, 3.1.b ábra.



3.1. ábra a: A levágó függvény, $f_{ij}(r_{ij})$ menete R_1 és R_2 között. b: a levágó függvény hatása a Brenner-potenciálra és annak deriváltjára, az atomi erőt meghatározó függvényre. Mindkét diagram a grafén egy közvetlen szomszédos atompárjára vonatkozik.

A töréspont megjelenése kevesebb gondot okoz a Brenner-potenciál lefutásán, mivel azt leginkább relaxációs számításokra használják, és ilyenkor legtöbb esetben csak az egyensúlyi

helyzet közvetlen környezetében kell számolni a függvénnyel. Annál nagyobb problémát jelent azonban a töréspont a vele járó hirtelen meredekség változással együtt a potenciálfüggvény deriváltján, tehát az atomi erő függvényen. Itt ugyanis nem lehet fizikai jelenséggel megmagyarázni a hirtelen meredekség változást, de emellett az atomi erő maximális értékének a többszörösére való növekedését sem. A probléma megkerülésére az alábbi megoldásokkal próbálkoztak:

- Javasolták a levágó függvény kitolását a potenciálfüggvény minimumtól jobbra lévő ágának az inflexiós pontján kívülre (Shenderova 2000), így legalább a maximális erőhöz tartozó atomtávolságnál kisebb megnyúlásoknál nem kell számolni a problémával. Ezt a megoldást kritizálják más szerzők (Belytschko 2002), akik megállapítják, hogy a töréspont problémája még 100% nyúlás után is kritikus, ezért inkább elhagyják a levágó függvényt a Brenner-formulákból.
- Vannak, akik a meredekség változást egyszerűen a szakítódíagram különböző szakaszaiként értékelik (Mylvaganam 2004), amely természetesen nem helyes, hiszen a töréspontot nem fizikai viselkedés okozza, hanem a levágó függvény alkalmazása. Itt említtem meg azokat a további szerzőket is, akik a számítási eredményeket a meredekség változással együtt közlik, de nem tesznek említést annak okáról (Agrawal 2008, Fu 2008), még akkor sem, ha a függvényeken a változásokat megmutatják R_1 értékének módosításával (Agrawal 2008).
- Találkozni lehet olyan számításokkal, ahol a levágó függvényt egyszerűen elhagyják a formulákból (Belytschko 2002, Duan 2007).

A töréspont problémáján túl más bizonytalanságokat is találtam az atomi erők számítása körül a szén nanostruktúrák esetében a szakirodalomban. A 3.1. táblázatban összegyűjtve mutatom a számolási eredményeket különböző szén nanocsövek esetére, ebben a táblázatban összehasonlítóképpen mutatom a szakítóvizsgálatok kísérleti eredményeit is.

A szakítószilárdság értékei között meglehetősen nagy a szórás. Előfordulnak több nagyságrendnyi különbségek is a szakítószilárdságokban. A kísérletek esetében a kicsi értékeknek az oka lehet a bizonytalan megfogás, amelyet maguk a szerzők is megemlítenek. Ezen kívül a nanocső kötegek és a többfalú szén nanocsövek esetében is valószínűsíthető, hogy a belső (esetleg rövidebb) szálak vagy belső rétegek könnyebben megcsúsznak egymáson (Yakobson 2000). A számítások esetében a különbségek okai között egy magyarázat lehet a Brenner-potenciál levágó függvényének eltérő módon való kezelése.

Másik magyarázatként még azt is találtam, hogy esetenként a szerzők másképpen értelmezik magát a szakítószilárdságot mint fizikai mennyiséget.

Összességében: figyelembe véve az atomi erők számításánál található bizonytalanságokat, célszerű volt keresni egy megbízhatóbb számítási módszert (következő fejezet), amellyel a felsorolt problémák kiküszöbölhetők.

3.1. táblázat

Nanocső szerkezet	Szakítószilárdság R_m (GPa)	Módszer	Szerző
SWCNT kötegek	13-50	kísérlet	Yu 2000b
MWCNT	11-63	kísérlet	Yu 2000a
MWCNT	150	kísérlet	Demczyk 2002
(5,5) nanocső	123	Morse potenciállal számolva	Meo 2006
(9,0) nanocső	94		
(12,12) nanocső	112	Morse-potenciállal számolva	Belytschko 2002
(16,8) nanocső	106	Morse-potenciállal számolva	
(12,4) nanocső	98	Morse-potenciállal számolva	
(20,0) nanocső	93	Morse-potenciállal számolva	
(20,0) nanocső	110	Brenner-potenciállal számolva	
(10,0) nanocső	105,38	Morse-potenciállal számolva	Duan 2007
(10,0) nanocső	99,89	Brenner-potenciállal számolva	
(10,1) nanocső	106,09	Morse-potenciállal számolva	
(10,1) nanocső	100,46	Brenner-potenciállal számolva	
(10,3) nanocső	110,21	Morse-potenciállal számolva	
(10,3) nanocső	102,59	Brenner-potenciállal számolva	
(10,5) nanocső	116,83	Morse-potenciállal számolva	
(10,5) nanocső	104,20	Brenner-potenciállal számolva	
(10,7) nanocső	124,09	Morse-potenciállal számolva	
(10,7) nanocső	104,93	Brenner-potenciállal számolva	
(10,9) nanocső	130,93	Morse-potenciállal számolva	
(10,9) nanocső	105,64	Brenner-potenciállal számolva	
(10,10) nanocső	134,01	Morse-potenciállal számolva	
(10,10) nanocső	111,93	Brenner-potenciállal számolva	
(10,10) nanocső	1357	Brenner-potenciállal számolva	Mylvaganam 2004
(17,0) nanocső	754		
(14,14) nanocső	250*	Brenner-potenciállal számolva	Agrawal 2008
(24,0) nanocső	125*		
(6,6) nanocső	152,3	Tersoff -potenciállal számolva	Jeng 2004
(8,3) nanocső	107,6		
(10,0) nanocső	92,5		
(5,5) nanocső	1700-1800*	Brenner-potenciállal számolva	Fu 2008
(9,0) nanocső	1400*		
(10,10) nanocső	1700-1800*		
(17,0) nanocső	1400*		
(15,15) nanocső	1700-1800*		
(26,0) nanocső	1400*		

*Az értékeket diagramban adták meg.

3.2. Atomi erők számítása a módosított Brenner-potenciál segítségével (Zsoldos 2009)

Az atomi erő számítás javított módszerének az alapja továbbra is a Brenner-potenciál, a Brenner-formulákban szereplő levágó függvény módosításával. A levágó függvényt a Brenner-potenciál korrekciós függvényének tekintem, amelynek a használatát több célból is célszerűnek tartom:

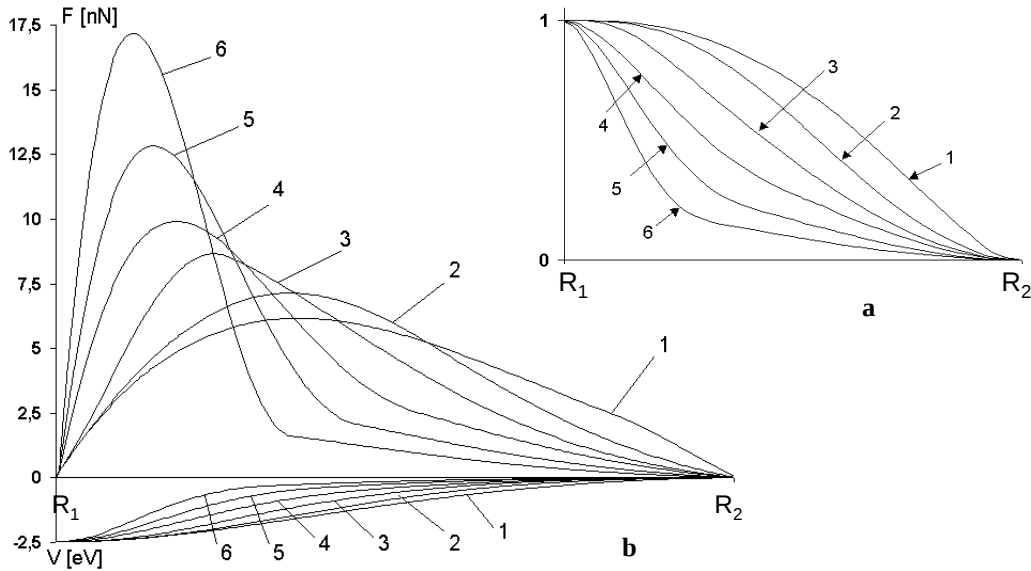
- Az eredeti cél továbbra is megvalósul, tehát az atomi erőket csak adott hatótávolságon belül célszerű figyelembe venni, ezzel együtt az egyensúlyi helyzet közelében továbbra sem változtatunk számottevően az eredeti formulákhoz képest.
- A levágó függvényt, mint korrekciós függvényt célszerű parametrikussá tenni, mivel a potenciálfüggvénynek a minimumtól jobbra terjedő szakaszának kis módosításai drasztikus változásokat okozhatnak a derivált függvényen, ezért az atomi erők számítása bizonytalan. A parametrikus megadás lehetőséget teremt a bizonytalanság feloldására, az atomi erő görbe lefutásának a helyes megválasztásához, lehetőség szerint kísérleti adatokhoz való illesztéshez.

A levágó függvény eredeti alakja a 3.1.a ábrán látható. A függvény értéke R_1 és R_2 atomtávolságok között 1-ről 0-ra csökken. A középső inflexiós pont meghatározza a derivált függvény maximumát, 3.1.b ábra. Hasonló lefutású görbék sokasága definiálható azonban, amelyek azonos tulajdonságokkal rendelkeznek. Ilyen görbeseregbe mutatok példát a 3.2.a ábrán. Példaképpen hat különböző görbét látunk, amelyek mindegyikére igaz, hogy R_1 és R_2 között 1-ről 0-ra csökken és egy belső pontban inflexiós pont van. A 3.2.b ábrán mutatom azt, hogy milyen hatása van a hat különböző görbének a Brenner-potenciálra, ha azokat levágó függvényként alkalmazom. A hatás drasztikus: amíg az energetikai potenciálfüggvényen (3.2.b diagram alsó része) csak kisebb változások vannak, a derivált görbén (3.2.b diagram felső része) a változások nagyok. A maximum értéke több mint háromszorosára is változhat, emellett a maximumhely vízszintesen is eltolódik.

Látszik a függvények menetén, hogy a fenti tulajdonságú levágó függvénynek a hatása a tendenciákat tekintve jó, hiszen az atomi erő görbén kell, hogy legyen maximális érték, a felszálló és leszálló ágnak pedig monotonnak kell lennie, amik teljesülnek is.

Megjegyzem, hogy egy fontos módosítást már ennél az első közelítésnél megtettem: R_1 értékét a potenciálfüggvény minimumhelyénél választottam meg a 3.2. ábra görbéin, így az

atomi erő görbén a töréspontot és az indokolatlan hirtelen meredekség változásokat el lehet kerülni.



3.2. ábra a: görbesereg a levágó függvényhez, b: A diagram alsó felén a Brenner-potenciál görbéi, a felső felén a derivált görbéi, különböző levágó függvényekkel.

Hogyan kell tehát megválasztani a levágó függvényt, mint a Brenner-potenciál formulában szereplő korrekciós függvényt ahhoz, hogy az atomi erő görbe lefutása helyes legyen?

A megoldáshoz szabad paraméterekkel rendelkező polinomot javaslok, ahol a szabad paramétereket arra fogom használni, hogy a segítségükkel kísérleti eredményekhez illesszem a függvényt. A polinom definiálását két különböző intervallumra választom szét:

$$f_{ij}(r) = \begin{cases} f_1(r), & R_1 \leq r \leq R_T \\ f_2(r), & R_T < r \leq R_2 \end{cases} \quad (3.8)$$

ahol R_T az inflexiós pont helye R_1 és R_2 között ($r=r_{ij}$).

Az $f_1(r)$ és $f_2(r)$ polinomoknak az alábbi feltételeket kell kielégíteniük:

1. Az R_1 helyen az f_{ij} függvény értéke 1, R_2 helyen pedig az f_{ij} függvény értéke 0, tehát:

$$f_1(R_1)=1 \quad (3.9)$$

$$f_2(R_2)=0 \quad (3.10)$$

2. Az R_1 és R_2 helyen az f_{ij} függvény deriváltja adott:

dc_31_10

$$f_1'(R_1)=d \quad (3.11)$$

$$f_2'(R_2)=0 \quad (3.12)$$

ahol:

- 'd' (a Brenner-potenciál deriváltja az R_1 helyen) ahhoz szükséges, hogy az R_1 atomtávolságnál, a korrekciós függvény alkalmazásának kezdőpontjában ne legyen töréspont a görbén. Mivel R_1 -et a potenciálfüggvény minimumhelyéhez javaslom, ezért ebben az esetben $d=0$, és ezzel az értékkel fogok számolni a következőkben. A 'd' paramétert azonban ettől függetlenül benne hagyom a levezetésben. A (3.12) feltétel azért szükséges, mert a potenciálfüggvénynek vízszintes az érintője az értelmezési tartomány szélső pontjában.

3. Az inflexiós pontban a függvény értékét adottnak tekintem (f_T), ezen kívül itt $f_1(R_T)$ és $f_2(R_T)$ értéke, valamint a deriváltak értéke is megegyezik (a folytonosság miatt), végül az inflexiós pontban a második derivált nulla, tehát:

$$f_1(R_T)=f_T \quad (3.13)$$

$$f_1'(R_T)=f_2'(R_T) \quad (3.14)$$

$$f_1''(R_T)=0 \quad (3.15)$$

$$f_2(R_T)=f_T \quad (3.16)$$

$$f_2''(R_T)=0 \quad (3.17)$$

A (3.9)-től (3.17)-ig terjedő kilenc feltétel kilenc-paraméteres függvénymegadásra elegendő. Az $f_1(r)$ és $f_2(r)$ függvényeket polinomok formájában definiálom, ez a választás célszerű, mert a polinomok egyszerűen deriválható függvények. Itt említem meg azt is, hogy annak ellenére, hogy a Brenner által eredetileg használt koszinusz függvénynek, mint levágó függvénynek a használata a fizikában általában realisabb, mint a polinomoké, ebben az esetben azonban szögfüggvényekkel nem lehet kielégíteni ilyen sok feltételt.

Mivel tehát kilenc feltételi egyenlet van, keressük a polinomokat a következő alakban:

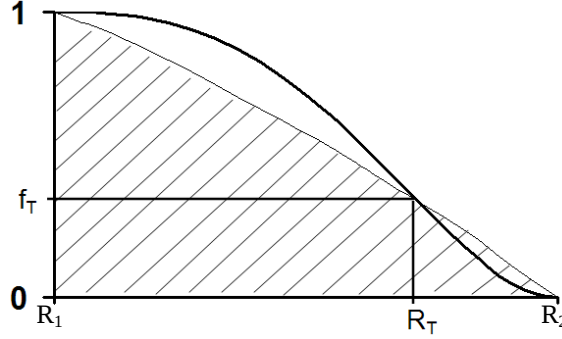
$$f_1(r)=a_0+a_1r+a_2r^2+a_3r^3+a_4r^4 \quad (3.18)$$

$$f_2(r)=b_0+b_1r+b_2r^2+b_3r^3 \quad (3.19)$$

A kilenc feltételi egyenletből a kilenc paraméter – $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, b_0, b_1, b_2, b_3$ – meghatározható.

A korábbi definíció alapján R_1 és R_2 közötti R_T helyen inflexiós pontja van a görbének, ahol a függvényérték f_T , lásd 3.3. ábra. Az R_T és f_T szabad paramétereket arra fogom használni, hogy segítségükkel az atomi erő függvényt kísérleti adatokhoz illesszem. Többfalú szén

nanocsövek kísérletileg meghatározott szakítószilárdságát fogom használni az illesztéshez (3.1. táblázat).



3.3. ábra Az inflexiós pont koordinátái R_T és f_T szabad paraméterek

A (3.9)-től (3.17)-ig terjedő feltételi egyenletek az $a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, b_0, b_1, b_2, b_3$ paraméterekre nézve lineárisak, tehát a megoldás levezetése nem nehéz. A kilenc lineáris egyenletből álló egyenletrendszer megoldásának menetét nem részletezem, csak a paraméterekre vonatkozó megoldást adom meg. Az alábbi rekurzív formulák alkalmazása könnyen kezelhető számítógépes programokban:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Meg kell említeni még egy feltételét a paraméterekkel megadott korrekciós függvénynek: R_1 és R_2 között a függvénynek szigorúan monoton csökkenőnek kell lennie, tehát:

$$f_{ij}'(r) < 0 \quad R_1 < r < R_2 \quad (3.29)$$

Ez a feltétel az R_T és f_T szabad paraméterek megválasztható értékeit lekorlátozza. Például tekintsük az $R_1=0,145\text{nm}$, $R_2=0,2\text{nm}$ intervallumot, amelyet a szakirodalomban található számításokban szokás szerint használnak a szén nanoszerkezetekre. Ebben az esetben R_T és f_T értékpár az $(R_1,1)$ és $(R_2,0)$ pontok által meghatározott téglalapnak csak egy részéből választható, ez a területet vonalkázással van jelölve a 3.3.ábrán. Ha az inflexiós pontot a vonalkázott területen kívül választjuk meg, akkor a monoton csökkenő tulajdonság, (3.29) nem fog teljesülni. Ezzel együtt a vonalkázott terület elegendően nagy szabadságfokot jelent R_T és f_T értékeinek a megválasztásához, a kísérleti eredményekhez való illesztéshez.

A kísérleti eredményekhez való illesztés

Mindenek előtt megjegyzem, hogy a nanocsövek szakítására eddig végzett kísérletek eredményei nem tekinthetők teljesen megbízhatónak. Már korábban is említettem, hogy a kísérletekben (Demczyk 2002, Yu 2000a, Yu 2000b) a minták rögzítésének stabilitásáról a szerzők sem tudtak biztosan nyilatkozni, ezen kívül feltételezhető, hogy a többfalú csövek egyes rétegei és a csőkötegeken belül az egyes (esetleg rövidebb) szálak megcsúszhattak egymáson. További problémát jelent az is, hogy a vizsgált minták pontos szerkezete nem volt ismert, és emiatt nehéz következtetni a mért eredmények és a szerkezet összerendelésére. Tehát a száz százalékosan korrekt illesztéshez még hiányoznak a pontos kísérleti eredmények. Az eddig végzett kísérletekből azonban már lehet következtetni annyit, hogy a Brenner-potenciál korrekciós függvényének az illesztését közelítőleg jól el lehessen végezni. Erre a célra a többfalú szén nanocsöveken végzett kísérletet találtam megfelelőnek (Demczyk 2002). Ebben a kísérletben $18\mu\text{N}$ maximális erőt mértek kb. 12.5nm átmérőjű többfalú szén nanocsövön, a nanocső pontos szerkezete ismeretlen volt. A szerkezetre azonban következtetni lehet az alábbiak szerint.

Hogyha feltételezzük, hogy a vizsgált többfalú nanocső cikkcakk típusú nanocső volt, akkor a külső nanocsőnek $(160,0)$ feltekerési vektorral rendelkező nanocsőnek kellett lennie. A belső, koncentrikusan elhelyezkedő csövek palástjai közötti távolság megegyezik a grafitrétegek közötti távolsággal, azaz $0,34\text{nm}$, ennek megfelelően a belső csöveknek kívülről befelé haladva $(150,0)$, $(140,0)$, $(130,0)$, ..., $(10,0)$ feltekerési vektorral rendelkező nanocsöveknek

kellett lenniük. Ez azt jelenti, hogy $160+150+140+\dots+10=1360$ db a csőtengelyekkel (és a húzásiránnyal) párhuzamos kémiai kötést kellett elszakítani egyidejűleg. Innen kiszámíthatjuk, hogy az egy kötésre eső maximális erő: $18\mu\text{N}/1360=13,23\text{nN}$.

Hogyha feltételezzük, hogy a vizsgált többfalú nanocső karosszék típusú nanocső volt, akkor a külső nanocsőnek (92,92) feltekerési vektorral rendelkező nanocsőnek kellett lennie. A belső, koncentrikusan elhelyezkedő csövek palástjai közötti távolság most is megegyezik a grafitrétegek közötti távolsággal, azaz $0,34\text{nm}$, ennek megfelelően a belső csöveknek kívülről befelé haladva (86,86), (80,80), (74,74), ..., (8,8) feltekerési vektorral rendelkező nanocsöveknek kellett lenniük. Ez azt jelenti, hogy $160+150+140+\dots+10=1360$ db párhuzamos kémiai kötést kellett elszakítani egyidejűleg, amelyeknek a csőtengelyekkel (a húzásiránnyal) bezárt szöge a húzás megkezdése előtt 30° . Innen becsülhetjük, hogy az egy kötésre eső maximális erő a húzás irányába konvertálva: $18\mu\text{N}/1500/\cos 30^\circ=13,86\text{nN}$.

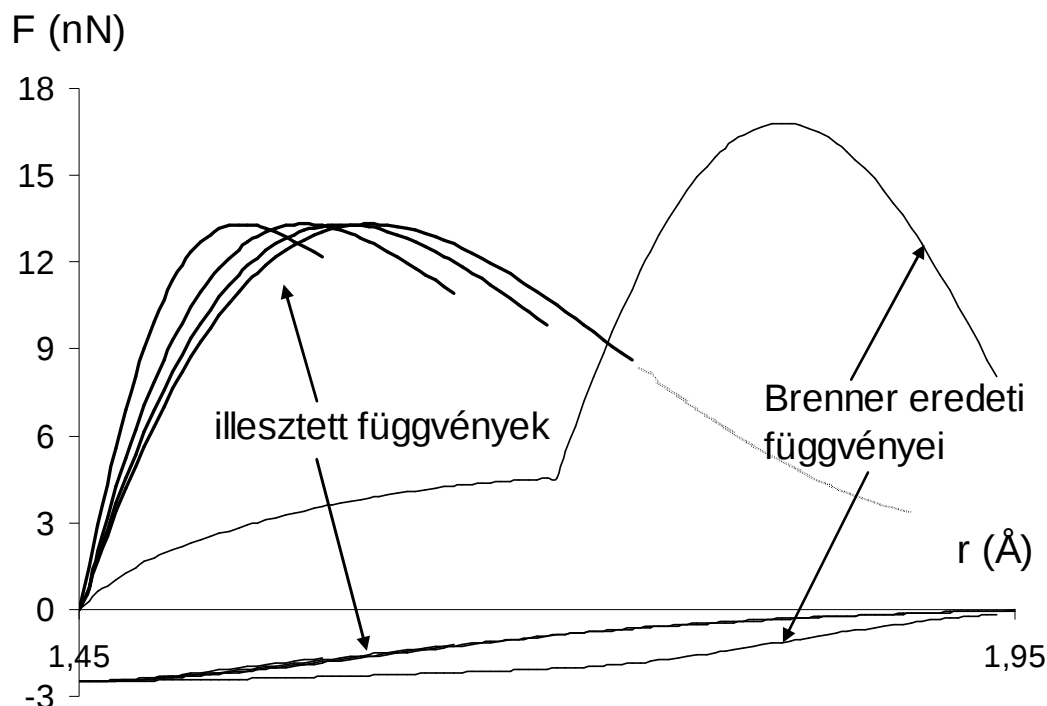
A fenti kalkuláció alapján feltételezem, hogy az egy kötésre eső maximális erő értéke $13,3\text{nN}$. A kísérlet leírásából (Demczyk 2002) nem lehetett megtalálni, hogy ez a maximális erő milyen atomtávolságnál, illetve kötéshossznál lépett fel, ezért a további számításokat e nélkül az információ nélkül folytatom.

Egy speciális iterációs eljárást kellett elvégezni a R_T , f_T paraméterek megválasztásához. Ebben az eljárásban R_T értékét változtattam R_1 és R_2 között. Nyilvánvaló az, hogy adott R_T -hez meg lehet találni azt az f_T függvényértéket, amelyre a kötőerő maximális (egyetlen kötésre vonatkozó). Mivel a maximális erőhöz tartozó kötéshosszt nem ismerjük, négy értéket választottam R_1 és R_2 között, és ezekhez meghatároztam az f_T értékeket, ezek:

$$\left. \begin{array}{l} R_T=1,6\text{\AA}, f_T=0,656 \\ R_T=1,7\text{\AA}, f_T=0,437 \\ R_T=1,8\text{\AA}, f_T=0,237 \\ R_T=1,9\text{\AA}, f_T=0,080 \end{array} \right\} \quad (3.30)$$

Az így meghatározott (R_T, f_T) párokkal definiálható a korrekciós függvény (levágó függvény) a Brenner-potenciálhoz. Az egy kötésre vonatkozó energetikai potenciálfüggvényt és annak deriváltját a négy értékpár esetére a 3.4. ábrán mutatom. A diagram vízszintes tengelye alatti részen a potenciálfüggvény, a tengely feletti részen az atomi erő görbe menete látható. A négy különböző görbe – amelyek az erőgörbéken egyértelműen elkülönülnek – balról jobbra a (3.30) értékpároknak felel meg. A négy görbe az energetikai potenciálfüggvényen közelítőleg egybeesik. Ennek megfelelően itt is újra kihangsúlyozom, hogy az energetikai

potenciálfüggvényen nagyon kis változásoknak határozott, nagy változások felelnek meg az erőgörbékben.



3.4. ábra Az f_T , R_T értékpároknak (3.30) megfelelő energetikai potenciálgörbék (vízszintes tengely alatt) és atomi erőgörbék (vízszintes tengely felett), összehasonlítva Brenner eredeti görbéivel

A 3.4. ábrán feltüntettem Brenner eredeti görbéit levágó függvény alkalmazásával és anélkül. Az eredeti problémák az illesztett függvényekkel megoldódtak. Nincs töréspont, nincs indokolatlan hirtelen meredekség változás az erőgörbén. Az illesztett görbéken a maximális erő értéke az eredeti Brenner-formulákhoz képest a levágó függvénnyel és az anélkül értelmezett görbék maximumai közé esik. A maximális erő helye kisebb nyúláshoz (6-12%) tartozik, mint az eredeti Brenner-formuláknál (30%). Ennek egyik oka az, hogy R_1 az eredeti helyéhez képest balra lett tolva. Ebben az esetben a maximális erő helyének – amennyiben majd kísérletekből ez is ismertté válik – jobbra tolásához valószínűleg R_2 növelésére lesz szükség. Ezzel együtt megemlítem, hogy természetesen R_1 és R_2 megválasztása is befolyásolja az energetikai potenciálfüggvény és az atomi erő görbéjének alakulását. Megjegyzem végül még, hogy annak ellenére, hogy a maximális erő visszakövetkeztetését egyetlen kötésre Demczyk kísérletéből lehet a legbiztosabban megtenni, a maximális erő

helye a másik két kísérlet leírásánál (Yu 2000a, 2000b) megtalálható: 5% az egyfalú szén nanocső kötegnél és 10-12% a többfalú szén nanocsőveknél, ezek alapján az illesztett függvényeknél a kalkulált értékek megfelelőek.

A Brenner-formulákban, a (3.2), (3.3), (3.5) és a (3.6) kifejezésekben szereplő fizikai és anyagállandókat Brenner szén nanoszerkezetekre vonatkozó javaslatai alapján a következőképpen választottam meg:

$D_e=0,9612\text{nN}\cdot\text{nm}$, $S=1,22$, $\beta=21\text{nm}^{-1}$, $R=0,139$, $\delta=0.5$, $a_0=0.00020813$, $c_0=330$, $d_0=3.5$, $R_1=0,145\text{nm}$, $R_2=0,2\text{nm}$. Az állandóknak ez a halmaza megfelel $0,145\text{nm}$ nyugalmi egyensúlyi kötэшossznak.

Azért, hogy a 3.1. táblázat adataihoz hasonlítani lehessen a módosított Brenner-potenciállal számolt eredményeket, kiválasztottam két nanocső szerkezetet, amelyekre a húzásszimulációt az új korrekciós függvénnyel is elvégeztem, kiszámítottam a maximális húzóerőt és a szakítószilárdságot. Az egyik kiválasztott nanocső cikkcakk típusú (10,0) feltekerési vektorral, a másik pedig karosszék típusú (10,10) feltekerési vektorral. A húzás iránya természetesen a csővek tengelye.

A szakítószilárdság számításához a maximális erőt osztottam a cső keresztmetszettel, amelyet úgy kalkuláltam, hogy a csővek területét megszoroztam a grafitrétegek közötti távolsággal, ez a fajta kalkuláció gyakori a szakirodalomban található számításoknál.

A (10,0) típusú nanocsőnél a kapott szakítószilárdság 156GPa volt mind a négy (3.30) összefüggésben megadott (R_T, f_T) pár esetében. A relative nyúlások 5 és 13% közötti értékek voltak.

A (10,10) típusú nanocsőnél a kapott szakítószilárdság 178GPa volt mind a négy (3.30) összefüggésben megadott (R_T, f_T) pár esetében. A relative nyúlások valamivel nagyobbak voltak, mint a (10,0) cső esetében.

A saját számítási eredmények nagyságrendileg Duan (Duan 2007) és Belytschko (Belytschko 2002) eredményeihez állnak közel, mindkét munkában úgy kalkuláltak, hogy elhagyták a levágó függvényt a formulákból. A módosított Brenner-formulákkal számolt szakítószilárdságok körülbelül másfélszeresére adódnak, mint a két említett munkában kapott értékek.

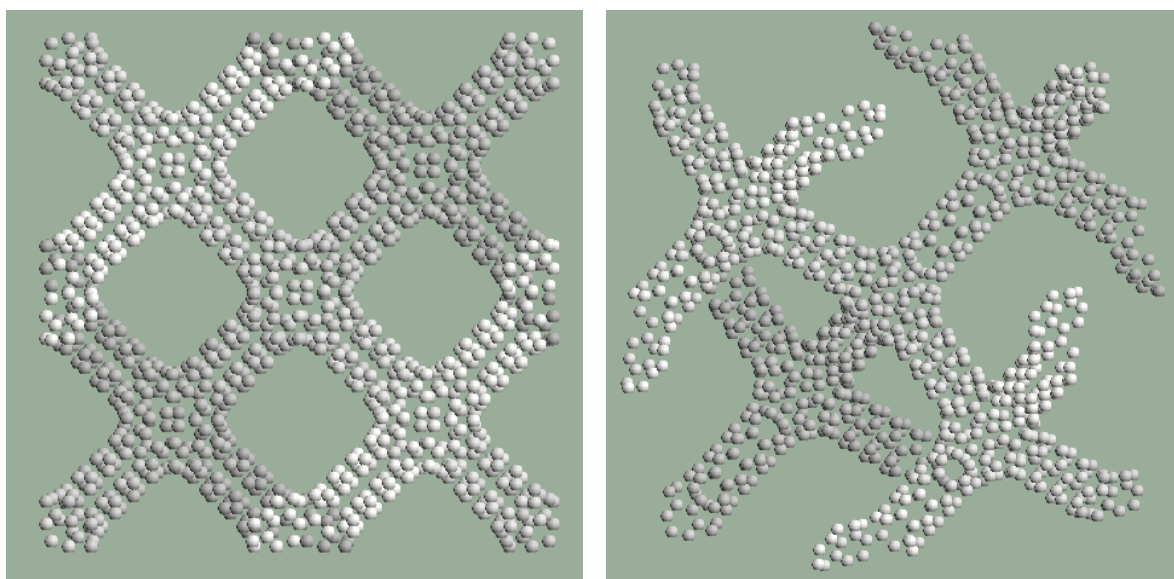
3.3. Az atomi erőszámítás módosított módszerének alkalmazása szén nanocső hálózat modelljén (Zsoldos 2009)

Az atomi erőszámítás módosított módszerének alkalmazását az egyenes nanocsőveken végzett ellenőrző számítások után egy nanocső hálózat szerkezetén mutatom meg, amelynek kettős célja van:

- az atomi erőszámítás módosított módszerének összetett modellen való alkalmazhatóságának szemléltetése,
- a számításmenettel példát látunk arra, hogy a nanocső hálózatok lehetnek azok a szerkezetek, amelyek az egyenes nanocsővek rendkívüli szilárdsági tulajdonságait szétvihetik a háromdimenziós tér különböző irányába.

Egy “szupergyémánt” szerkezet (Romo-Herrera 2007) egy elemi cellájának modelljét készítettem el a fenti célok szemléltetésére, 3.5. ábra. Az elemi cella egy kocka, amelynek élhossza $39,94 \text{ \AA}$, és amelynek a párhuzamos eltolásaival kell elképzelni a “szupergyémánt” szerkezet teljes modelljét. Mivel a szerkezet periodikusan ismétlődik, ezért elég egyetlen elemi cellát vizsgálni. A szerkezetet azonban folytonosnak tekintem, és a kocka alakú elemi cella oldalfalainál periodikus határfeltételeket veszek figyelembe.

A “szupergyémánt” szerkezet egyenes nanocsővek tetraéderes csatlakozásaiból áll. Ebben a példában a csatlakozó csővek karosszék típusúak (3,3) feltekerési vektorral. Az elemi cella összesen 1186 szénatomból áll.



3.5. ábra A “szupergyémánt” szerkezet elemi cellája két különböző nézetben

A húzásszimuláció során először a 3.5. ábra baloldali nézetén függőleges irányú terhelést feltételeztem. A kocka alakú elemi cellában a kocka alsó oldallapjához csatlakozó atomokat rögzítettnek tekintettem, azaz ezeknek a koordinátáit azonos értéken tartottam. A kocka felső oldallapjához csatlakozó atomokat kezdtem mozgatni (húzni) függőleges irányban felfelé.

A húzást kis lépésekben végeztem el. Egy lépésen belül három feladatot kellett elvégezni:

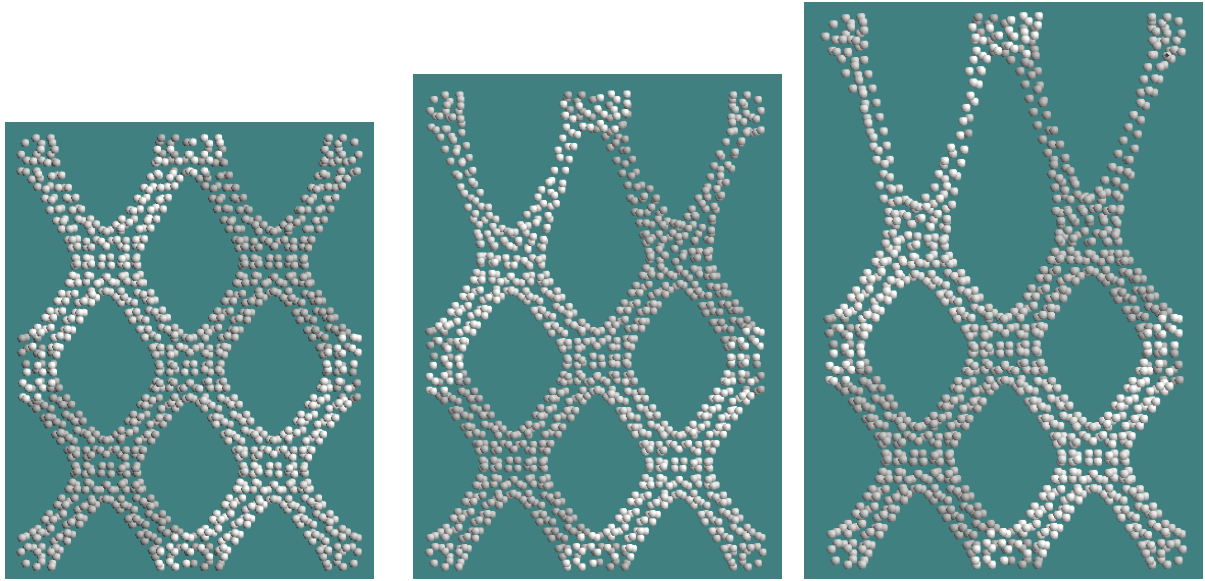
- a kocka felső oldallapjához csatlakozó atomok elmozdítása függőleges irányban felfelé kis értékkel,
- új egyensúlyi helyzet számítása (relaxálás), amely során az elemi cella felső és alsó lapjához csatlakozó atomok koordinátái nem változnak, csak a közbenső atomokat kell relaxáltatni az előző fejezetben ismertetett módosított Brenner-potenciál segítségével,
- erőszámítás: különböző vízszintes metszősíkok mentén a metszősíkkal átvágott kötések eredő kötőerőinek a számítása, az eredő kötőerővel egyensúlyt tartó függőleges irányú erő (ez lesz a húzóerő) meghatározása.

A kis lépésekben való húzásnál azt tapasztaltam, hogy 0,01 Å lépésként való új egyensúlyi helyzet számításával reális eredményeket lehetett kapni.

Az erőszámításnál a vízszintes metszősíkokra azért van szükség, hogy megkeressük a leggyengébb keresztmetszetet. Ezért az elemi cellát vízszintes metszősíkok sokaságával pásztáztam végig, és mindegyik metszősíkhöz elvégeztem az erőszámítást. A pásztázás során ismét 0,01 Å lépéseket alkalmaztam. A vízszintes síkokkal való pásztázásra csak addig van szükség, amíg a leggyengébb keresztmetszet megjelenik a szerkezeten – a leggyengébb keresztmetszet megjelenése előtt ugyanis a szerkezet egyenletesen nyúlik – és a további húzás során már természetesen elég ezt a keresztmetszetet figyelni.

A húzásszimulációt az új korrekciós függvénynek mind a négy változatával, a (3.30) összefüggésben megadott négy (R_T, f_T) párral végigszámoltam. Azt tapasztaltam, hogy az (R_T, f_T) paraméterek megválasztásától függetlenül, ugyanazon a helyen lesz a leggyengébb keresztmetszet, tehát kimutatható, hogy hol fog tönkremenni a szerkezet.

A húzásszimuláció pillanatfelvételeit mutatom a 3.6 ábrán. A három különböző pillanatfelvétel 28%, 40% és 55%-os relatív nyúláshoz tartozik. Látszik, hogy a szerkezet 28% relatív nyúlás után kezd tönkremenni. A tönkremenetel helye mindig az egyenes nancsöveken fordult elő, és nem a csomópontokban.



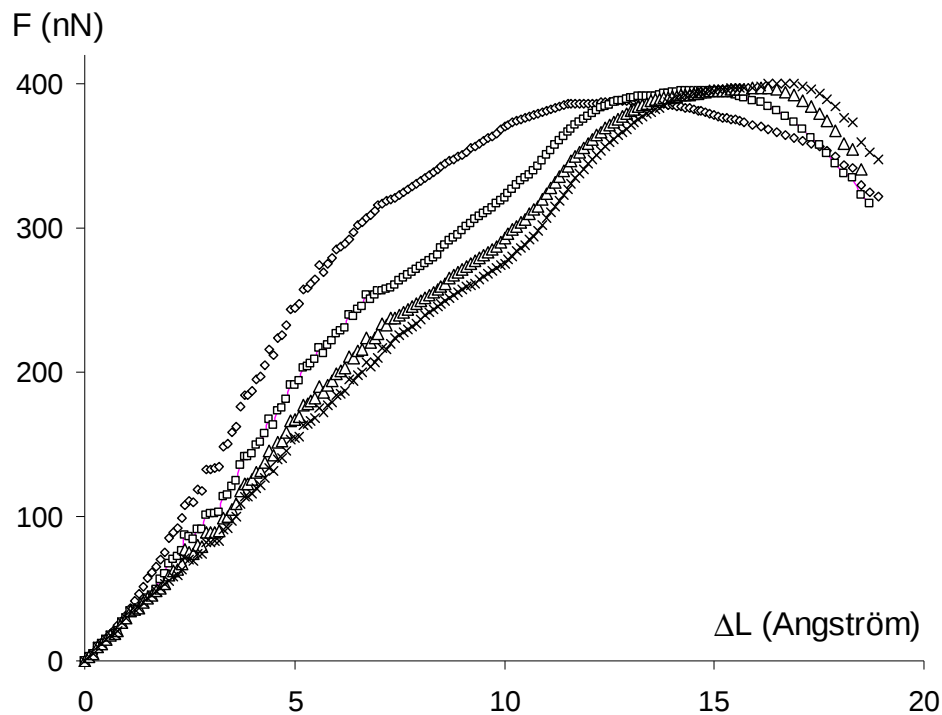
A 3.7. ábrán a fentiek szerint leírt húzásszimuláció szakítódiagramját mutatom. A vízszintes tengelyen ΔL a kocka alakú elemi cella megnyúlását jelenti. A diagramon a négy görbe megfelel a (3.30) kifejezésben választott (R_T, f_T) párokkal számolt eredményeknek. Mind a négy (R_T, f_T) pár esetében kiszámoltam a szakítószilárdságot (R_m) is, ezeket a 3.2. táblázatban mutatom. A szakítószilárdság számításánál a maximális erőt osztottam az eredeti keresztmetszettel, a kocka alakú elemi cella oldallapjának a területével.

A 3.7. ábra görbéi balról jobbra haladva megfelelnek a 3.2. táblázat sorainak (felülről lefelé haladva). A különböző (R_T, f_T) párok esetében kapott maximális erő és ennek megfelelően a szakítószilárdság értékek nem különböznek számottevően. A maximális erőhöz tartozó relatív nyúlás 20% és 50% közé tehető.

3.2 táblázat A szakítószilárdság értékei a különböző (R_T, f_T) párokra
a 3.6. ábrán mutatott húzásszimulációnál

$R_T=1,6$	$f_T=0,656$	$R_m=24,3 \text{ GPa}$
$R_T=1,7$	$f_T=0,437$	$R_m=24,7 \text{ GPa}$
$R_T=1,8$	$f_T=0,237$	$R_m=24,9 \text{ GPa}$
$R_T=1,9$	$f_T=0,080$	$R_m=25,1 \text{ GPa}$

dc_31_10



3.7. ábra A 3.6. ábrán mutatott húzásszimuláció szakítódiagramja

Végül a húzásszimulációt hasonlóan elvégeztem a nanocsövek tengelyirányaira is. Ehhez a számításhoz az elemi cellának megfelelő kockát természetesen más orientációval választottam meg. Azt kaptam, hogy tengelyirányban a maximális erő és ennek megfelelően a szakítószilárdság értékei valamivel kisebbek, mint az első irányban számolt értékek. A csőtengelyek irányában tehát valamivel kisebb ellenállást mutat a szerkezet.

3.3 táblázat A szakítószilárdság értékei a különböző (R_T, f_T) párokra a „szupergyémánt” szerkezetre a csőtengelyek irányában

$R_T=1,6$	$f_T=0,656$	$R_m=20,2 \text{ GPa}$
$R_T=1,7$	$f_T=0,437$	$R_m=20,7 \text{ GPa}$
$R_T=1,8$	$f_T=0,237$	$R_m=21,1 \text{ GPa}$
$R_T=1,9$	$f_T=0,080$	$R_m=21,4 \text{ GPa}$

Összességében el lehet mondani, hogy a módosított Brenner-potenciállal reális húzásszimulációk végezhetők összetett szén nanoszerkezeteken.

Beigazolódott az is, hogy az egyenes szén nanocsövek egyetlen irányban (tengelyirányban) mutatott kimagasló szilárdsági tulajdonságai a nanocső hálózatok esetében egyidejűleg több orientációs irányban detektálhatók.. A számolt értékek alapján azt látjuk, hogy a példában mutatott „szupergyémánt” szerkezet szakítószilárdsága az egyenes nanocsövek értékeihez képest egy nagyságrendnél kisebb mértékben csökken, és meg kell jegyezni, hogy a példában mutatott szerkezet nem a lehetséges legsűrűbb hálózat modellje.

4. ÖSSZEFOGLALÁS, ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

(tézisfüzet)

Elméleti, modellező és szimulációs módszerek kidolgozásával és alkalmazásaival sikerült eredményeket elérni a következő területeken.

Síkbeli poligonrendszerek topológiai vizsgálatai (Zsoldos 2004a)

Síkbeli poligonrendszerek közül a trivalens poligonhálózatok topológiai vizsgálataival foglalkoztam, ahol az egy csomópontban találkozó élek száma mindig 3. Az Aboav-törvény tartalmi jelentését fogalmaztam meg.

Az Aboav-törvény adott poligon (sejt) oldalélszáma (n) és az első koordinációs szférájának az átlagos oldalélszáma ($m(n)$) között állapít meg összefüggést (Aboav 1980, 1983):

$$nm(n) = (\langle n \rangle - a)n + \langle n \rangle a + \mu_2$$

Az ' a ' paraméterre (az Aboav-paraméter), a rendszerre jellemző állandó, amelyre korábban 0,5 és 1,8 közötti értékeket találtak különböző anyagszerkezetek poligonmintázatain. μ_2 az oldalélszám szórásnégyzete.

Aboav a fenti összefüggést kísérleti úton állapította meg, és jó közelítéssel igaznak találta szappanhabok és kerámia csiszolatok mintázatain. Hasonlóan jó közelítést állapítottak meg más anyagok mintázatainak tanulmányozásával, pl. biológiai szöveteken (Mombach 1993), a Bénard-Marangoni hővezetési struktúrákon (Cerisier 1996), random Voronoi hálózatokon (Boots 1985, Zsoldos 1999), mágneses folyadékok mintázatain (Elias 1997), a ferromágneses Ising modell segítségével generált mintázatokon (Delannay 1992, Caer 1991). A topológiai törvény megfelelő változata a háromdimenziós poliéderrendszerek esetében is ismert (Fortes 1995, Zsoldos 2001).

Az Aboav-törvény közelítő jelleggel érvényes, és megmutatták azt is, hogy egyes esetekben az eredeti formulától eltérő, módosított, több paraméteres összefüggésekkel jobb közelítésekhez lehet jutni (Réti 2005, Hilhorst 2006).

Vizsgálataim eredményeként arra a megállapításra jutottam, hogy Aboav eredeti formulájának egyértelműen megfogalmazható tartalmi jelentése van, amely alkalmas a poligonhálózatok topológiai jellemzésére, osztályozására aszerint, hogy milyen sejtkapcsolódások vannak jelen a rendszerben. Megmutattam, hogy az Aboav-paraméter az eredetileg talált 0,5 és 1,8 közötti értékkészlettel szemben jóval szélesebb skálán vehet fel értékeket, és ennek megfelelően szétválaszthatók a különböző jellemző sejtkapcsolódásokat tartalmazó poligonhálózatok fajtái. Az új tudományos eredmények közül az első két tézis vonatkozik erre a témakörre.

Szén nanocső elágazások modellezésének jelentősége és előzményei

A szilárd testekben előforduló legerősebb kémiai kötés a grafitrétegen belül a szénatomok közötti sp^2 kémiai kötés (Coulson 1952, Demczyk 2002), ennél fogva a ma ismert legerősebb szilárd anyag a grafén. A grafénből való származtatás (grafén szalag feltekerése) miatt a szén nanocsövek azok az anyagok, amelyeknek a szilárdsága megközelíti a grafénre meghatározott elméleti maximumot (Demczyk 2002, Yu 2000a-b). Az extrém magas szilárdság szokatlanul nagymértékű rugalmassággal párosul. Az egyenes szén nanocsövek rugalmassági modulusát mind elméleti úton, mind pedig mérési eredményekből 1-1,2TPa értékre becsülik (Liu 1998, Lorie 1998, Ryoo 2007). Elsősorban e két említett rendkívüli mechanikai tulajdonság miatt használják a szén nanocsöveket különböző kompozitok adalékaként (Andrews 2004, Coleman 2006).

Az egyik legizgalmasabb feladat a szén nanoszerkezetek elektromos tulajdonságainak a vizsgálata, ugyanis a különböző szerkezetek a legváltozatosabb elektromos viselkedést mutatják. A változatos elektromos viselkedésnek az alapja az, hogy a szén nanocsövek feltekerésének orientációja egyértelműen befolyásolja az egyfalú nanocső elektromos tulajdonságait: minden karosszék konfigurációjú nanocső fémes viselkedésű, a cikkcakk típusú nanocsövek közül azonban csak minden harmadik ilyen, a többiek félvezető tulajdonsággal rendelkeznek (Saito 1992). A királis nanocsövek esetén a kiralitás mértéke határozza meg a nanocső viselkedését (Xinghui 2004).

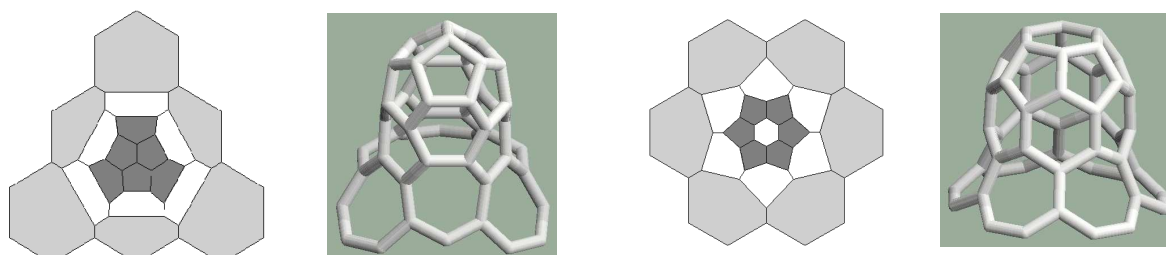
Elektromos viselkedés szempontjából eltérő viselkedésű nanocsövek csatlakozásai között keresik intenzíven a félvezető eszközök új, nanoméretű családjának az alapelemeit. Viszonylag korán sikerült mérni, hogy egy cikkcakk és egy karosszék típusú ágból álló szén nanocső könyök egyenirányító diaódaként képes viselkedni (Yao 1999). Szén nanocső Y-elágazásokon is egyenirányító jelleget mértek (Papadopoulos 2000) és számoltak (Andriotis 2001c) az első próbálkozásokkal. Később a kvantumfizikai alapokon nyugvó Green-függvényes számításokkal megmutatták, hogy léteznek olyan Y-elágazások, ahol az áram-feszültség karakterisztika már aszimmetriát mutat (Andriotis 2002, Ponomareva 2003). Végül mérésekkel is igazolták az Y-elágazások esetében az aszimmetrikus áram-feszültség görbét (Bandaru 2005). Az aszimmetrikus áram-feszültség karakterisztikák megtalálásával bebizonyosodott, hogy a szén nanocső Y-elágazások alkalmasak nemcsak nanoméretű kapcsolók, hanem nanoméretű logikai áramkörök alapelemeinek a kialakítására is (Wei 2008). Az ipari méretekben is alkalmazható előállítási módszereket intenzíven keresik (Li 1999, Kónya 2002, Heyning 2005, AuBuchon 2006, Yao 2007, Fu 2009).

Mind a mechanikai, mind pedig az elektromos viselkedés tanulmányozása a szén nanoszerkezetek esetében nagymértékben támaszkodik elméleti kutatási eredményekre. A különböző számításoknak, analíziseknek és szimulációknak az alapja minden esetben a szerkezet néhány száz vagy ezer atomból álló modellje, amelynek az elkészítése nehézkes és hosszadalmas. A modellezés jelentőségét hangsúlyozza az is, hogy folyamatosan újabb szén nanoszerkezetek létezésére és előnyeire hívják fel a figyelmet, amelyek esetében a szerkezetet első alkalommal döntően modellek segítségével mutatják meg.

Nanocső elágazások származtatása síkbeli trivalens sejtrendszerekből (Zsoldos 2004b, 2005)

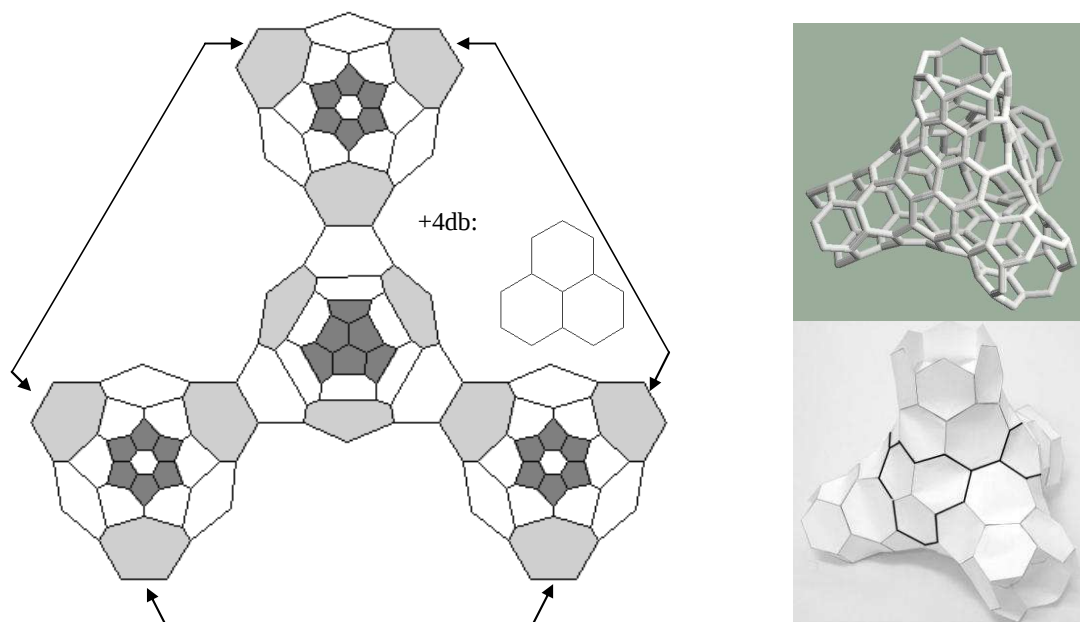
A szén nanocső elágazások szerkezetileg görbült felületekhez illeszkedő poligonhálózatok, amelyek a legtöbb esetben öt-, hat- és hétszögekből állnak. Az ötszögek a lezárt nanocső végződéseknél, a hatszögek a nanocső palástokon, a hétszögek pedig a nanocső ágak csatlakozásainál találhatók. Mivel tehát a kis oldalélszámú ötszögek és a nagy oldalélszámú hétszögek egymástól elkülönült csoportokban helyezkednek el, a síkbeli poligonhálózatokkal való kapcsolat az olyan mintázatoknál kereshető, ahol az Aboav-paraméter negatív, vagy nulla.

Síkbeli poligonmintázatokból definiált csempék használatán alapuló szerkesztési módszert dolgoztam ki, amely alkalmazható a legkülönbözőbb homogén és heterogén szén nanocső elágazások modelljének megszerkesztéséhez. Az A1 és B1 típusú alapcsempéket a legkisebb átmérőjű, félgömbszerű alakzattal lezárható karosszék és cikkcakk típusú szén nanocsővekhez definiáltam (4.1.ábra). Hogyha a csempék mintázatában a csomópontok helyére az sp^2 -es kémiai kötéssel definiált szénatomokat képzelünk, majd a kötési energiák minimalizálásával kiszámítjuk az egyensúlyi helyzetet (relaxáltatjuk a szerkezetet), akkor kiadódik a megfelelő karosszék és cikkcakk típusú szén nanocső csatlakozás.



4.1. ábra Az A1 és B1 típusú csempék és a relaxált szerkezetek. A hétszögek szürkék, a hatszögek fehérek, az ötszögek feketék.

Az A1 és B1 csempékkel és módosulataikkal különböző elágazások szerkesztéseit mutattam meg. Ezek közül az összefoglalásban a 4.2. ábrán mutatok példát heterogén tetraédes elágazás szerkesztésére, amely három cikkcakk és egy karosszék típusú szén nanocsőből áll. A szerkesztés alapja az, hogy az A1 és B1 csempék külső hétszöges gyűrűinek módosításával különböző módosított csempék definiálhatók. A példa esetében az A1 és B1 csempéken 3 hétszöget hatszöggel helyettesítettem, ezekkel történik a szerkesztés a 4.2. ábra szerint. Hogyha a nyíllal jelzett éleket egymáshoz illesztjük, akkor a többi él illeszkedésével és a kiadódó rések kitöltésével, relaxáció után megkapjuk a jobb oldalon látható szerkezetet. A papírmoddellen vastag vonallal a csempék kontúrvonalai láthatók. Mivel az ábrán látható csempék kontúrvonalai megegyeznek, ezért a szerkezetben bármelyik ág cserélhető ellentétes típusú nanocsővel.



4.2. ábra Három cikkcakk és egy karosszék típusú szén nanocső elágazás szerkesztése

A csempék módosulatainak definiálásához az A1 és B1 csempe hétszöges külső gyűrűinek módosítását engedtem meg, a hétszöges gyűrű módosításával ugyanis a hatszöges nanocső palást és a lezárásra szolgáló ötszöges félgömbyszerű alakzat megmarad. Példát mutattam arra, hogy ha a csempék mintázataiba újabb hatszögeket illesztünk be, akkor a módszer alkalmas nagyobb átmérőjű nanocsövek elágazásainak szerkesztéséhez.

A csempés módszer bemutatásával a korábban ismert síkbeli nanocső elágazások (ahol a nanocsövek tengelyei egy síkban vannak) fajtáit rendszereztem, a térbeli elágazások (ahol a

nanocsövek tengelyei nincsenek egy síkban) létezését első alkalommal, ezzel a módszerrel mutattam meg. A harmadik, negyedik és ötödik tézis vonatkozik erre a területre.

A jelen értekezésben bemutatott csempés szerkesztési módszer definiálása után Emre Tasci, az Ankarai Egyetem fizikusa volt az, aki a nagyobb átmérőjű csövek rendszeréhez kidolgozta a csempés szerkesztések algoritmusait (Tasci 2007a). Emellett mechanikai hajtások nanomodelljeit dolgozta ki ugyancsak a csempés módszer alkalmazásával (Tasci 2007b).

Tetszőleges kiralitású Y-elágazás modelljének létrehozásához általános módszert dolgoztak ki (László 2007), az alakra vonatkozó matematikai analízist alkalmaztak a szénatomok Descartes-koordinátáinak a meghatározására (Graovac 2008).

Nanocsövek csatlakoztatása szén nanostruktúrákhoz (Zsoldos 2007)

A csempés módszer alkalmazását megmutattam cikkcakk és karosszék típusú szén nanocsöveknek tetszőleges szén nanoszerkezethez való illesztésénél is. A csatlakozás helyénél ki kell jelölni azt az alakzatot, amelynek a kontúrvonala megegyezik valamelyik A1, B1 vagy módosított csempe kontúrvonalával. A csempének a kijelölt helyre való behelyettesítése után relaxációs algoritmus futtatásával megkapjuk a csatlakozás reális szerkezetét. A hatodik tézist fogalmaztam meg ebből a fejezetből.

Szén nanocső Y-elágazások hálózatai (Zsoldos 2010)

Ez az alapjában szintén modellező munka az első lépés annak bizonyításához, hogy tetszőleges síkbeli poligonmintázat megszerkeszthető szén nanocsövekből álló hálózatként. A síkbeli poligonrendszerek közül a trivalens rendszerek esetét vizsgáltam. Ha ezeket a rendszereket szén nanocsövek hálózatából akarjuk megszerkeszteni, akkor az élek helyére egyenes szén nanocsövek kerülnek, a csomópontokat pedig szén nanocső Y-elágazásokkal kell helyettesíteni. Ennek megfelelően az Y-elágazások alapvető kapcsolásait mutattam meg. Két-, három-, vagy többágú nanokörök halmazát definiáltam, ahol két, három vagy több Y-elágazást kapcsolunk össze olyan módon, hogy egy adott Y-elágazásnak két-két ága csatlakozik a szomszédos Y-elágazás(ok) egy-egy ágához, a harmadik ág pedig szabadon van hagyva. Az alapkapcsolások halmazának definiálása – a szén nanocső elágazások rendkívül érdekes elektromos viselkedése miatt – motiválhat újabb elméleti és kísérleti kutatási témákat nanoáramkör tervezési célokkal.

Azt találtam, hogy az alapkapcsolásoknál a szén nanocső Y-elágazásokból és könyökökből szerkesztett nanokörökben a beépített elemek számára a szerkezetbe való beépítés geometriai kényszerrel jelent, és emiatt a nanokörökbe épített elemek stabilitása csökken a szabadon

hagyott Y-elágazások és könyökökhöz képest. Optimálisan megválasztott elemekből, azaz helyesen megválasztott tengelyszögekkel rendelkező Y-elágazásokból és könyökökből szerkesztett nanokörök esetén a stabilitás csökkenése 1%-nál kisebb. A hetedik, nyolcadik és kilencedik tézisben fogalmaztam meg az eredményeket.

Atomi erők számítása a módosított Brenner-potenciál segítségével (Zsoldos 2009)

Az egyenes szén nanocsövek szakítószilárdságának elméleti úton történő meghatározásához molekuláris mechanikai módszereket használtak. Ezeknek az alapja az, hogy az atomok közötti kötőerőket a kémiai kötések leíró energetikai potenciálfüggvények deriváltjából lehet számítani. A legtöbb ilyen számításnál az empirikus Brenner-potenciált alkalmazták (Belytschko 2002, Mylvaganam 2004, Duan 2007, Fu 2008, Agrawal 2008).

A Brenner-formulákban adott atomtávolságnál egy töréspont van a potenciálfüggvényen. A töréspont megjelenése kevesebb gondot okoz a Brenner-potenciál lefutásán, mivel azt leginkább relaxációs számításokra használják, és ilyenkor legtöbb esetben csak az egyensúlyi helyzet közvetlen környezetében kell számolni a függvénnyel. Annál nagyobb problémát jelent azonban a töréspont a vele járó hirtelen meredekség változással együtt a potenciálfüggvény deriváltján, tehát az atomi erő függvényen. Itt ugyanis nem lehet fizikai jelenséggel megmagyarázni a hirtelen meredekségváltozást, de emellett az atomi erő maximális értékének a meredekségváltozás miatt a többszörösére való növekedését sem.

A töréspont és a hirtelen meredekségváltozás kikerülésére egy korrekciós függvényt alkalmazását javasoltam. A korrekciós függvényt a sok kényszerfeltétel miatt szabad paraméterekkel rendelkező polinomokkal adtam meg, amelynek az előnye részben az, hogy a polinomok könnyen deriválhatóak és könnyen kezelhetők számítógépes algoritmusokban, részben pedig, hogy a szabad paraméterek segítségével az atomi erő függvény illeszthető mérési eredményekhez. Megmutattam a korrekciós tényezővel módosított Brenner-potenciálfüggvénynek az atomi erők számításához szükséges helyes lefutását. Az egyenes szén nanocsöveken mérésrel meghatározott szakítószilárdsághoz (Demczyk 2002, Yu 2000a, Yu 2000b) végeztem el az illesztést.

Az atomi erők számításához kialakított módosított Brenner-potenciális módszerrel algoritmust készítettem szén nanoszerkezetek húzásszimulációjára. Az új algoritmust szén nanocső elágazások hálózatán futtattam, és ennek az eredményeivel megmutattam, hogy az egyenes szén nanocsövek egyetlen irányban (tengelyirányban) mutatott kimagasló szilárdsági tulajdonságai a nanocső hálózatok esetében egyidejűleg több orientációs irányban detektálhatók.

A különböző nanoszerkezetek esetében a különböző mechanikai terhelésvizsgálatok ma még vagy nagyon költségesen, de nem elég pontosan, vagy egyáltalán nem is végezhetőek el. A húzásszimuláció algoritmusának a jelentősége tehát nagy, hiszen költséges, vagy nem kivitelezhető vizsgálatokat lehet velük kiváltani. A tízedik és a tizenegyedik tézis foglalja össze az eredményeket.

4.1. Új tudományos eredmények

1. **tézis:** Síkbeli trivalens poligonhálózatok esetében az Aboav-paraméter a korábban meghatározott intervallumnál szélesebb intervallumban vehet fel értékeket: $-\infty \leq \alpha \leq 4$.
2. **tézis:** Síkbeli trivalens poligonhálózatok esetében az Aboav-paraméter alkalmas a rendszer jellemzésére a domináló sejtkapcsolódások fajtái szerint:
 - Az Aboav-paraméter negatív értékei esetében az átlagosnál kisebb és az átlagosnál nagyobb oldalélszámú poligonok elkülönült csoportokban jelennek meg.
 - Az Aboav-paraméter pozitív értékei esetében a kis és a nagy oldalélszámú poligonok egymás mellett, váltakozva, láncokban vagy hálózatokban rendeződve jelennek meg.
3. **tézis:** Síkbeli trivalens poligonhálózatokból definiált A1 és B1 típusú csempék és módosulataik alkalmasak homogén és heterogén szén nanocső elágazások modelljeinek a szerkesztésére. Megfelelő A1, A2 típusú, vagy módosított csempék alkalmas illesztésével, a mintázat relaxáltatása után kapjuk meg adott nanocső elágazásnak a modelljét.
4. **tézis:** Az A1 és B1 csempéknek az alábbi szabályok szerint kialakított módosulatai alkalmazhatók a csempés szerkesztési módszerben:
 - A külső hétszöges gyűrűben bármely hétszög(ek) helyettesíthető(k) hatszö(ek)kel.
 - A külső gyűrűből bármelyik poligon elhagyható.
 - A mintázat közé újabb hatszögek illeszthetők, amellyel nagyobb átmérőjű nanocsövekből álló elágazások szerkesztése oldható meg.

- 5. tézis:** Különböző új térbeli (ahol a nanocsövek tengelyei nincsenek egy síkban) homogén és heterogén szén nanocső elágazás szerkezeteket, például tetraéderes és oktaéderes szén nanocső elágazásokat definiáltam a csempés szerkesztés módszerével.
- 6. tézis:** Tetszőleges szén nanoszerkezet modellben az A1, B1 csempék vagy módosulataik kontúrvonalával azonos kontúrvonallal rendelkező alakzat helyére behelyettesíthető egy cikkcakk vagy karosszék típusú nanocső csatlakozás.
- 7. tézis:** Szén nanocső Y-elágazások és könyökök elemeiből a síkbeli trivalens poligonhálózatok alapegységeinek megfelelő úgynevezett nanokörök szerkeszthetők. Két-, három és többágú nanokörök halmazát definiáltam Y-elágazások összekapcsolásából úgy, hogy minden elágazásban két ág kapcsolódik a szomszédos elágazás nanocsöveihez, a harmadik ág mindig szabad.
- 8. tézis:** Szén nanocső Y-elágazások és könyökök számára a nanokörökbe való beépítés geometriai kényszert jelent, amelynek következtében a nanokörökbe épített elemek stabilitása gyengül a magára hagyott elemek stabilitásához képest. Optimálisan megválasztott elemekből, azaz helyesen megválasztott tengelyszögekkel rendelkező Y-elágazásokból és könyökökből szerkesztett nanokörök esetén a stabilitás mértékének, azaz az egy kémiai kötésre jutó átlagos kötési energiának a csökkenése 1%-nál kisebb.
- 9. tézis:** Közel azonos átmérőjű egyenes szén nanocsövekből álló nanoköröknél a cikkcakk típusú nanocső ágak arányának növekedésével az egy kémiai kötésre jutó átlagos kötési energia értéke is növekszik.
- 10. tézis:** A kémiai kötések energiáját meghatározó Brenner-potenciálnak az atomi erők számítására való használatánál a levágó függvény (cut-off function) helyett az alább definiált $f(r)$ korrekciós függvény alkalmazásával az eredeti potenciálfüggvényen jelenlévő nemkívánatos töréspont, valamint a derivált függvényen megjelenő nemkívánatos hirtelen meredekségváltozás kiküszöbölhető:

$$f(r) = \begin{cases} f_1(r), & R_1 \leq r \leq R_T \\ f_2(r), & R_T < r \leq R_2 \end{cases}$$

ahol r az atomtávolság, $R_1=1,45\text{\AA}$, $R_2=2\text{\AA}$.

Az $f_1(r)=a_0+a_1r+a_2r^2+a_3r^3+a_4r^4$ és $f_2(r)=b_0+b_1r+b_2r^2+b_3r^3$ polinomokban szereplő paraméterek az alábbi rekurzív formulákkal számíthatók:

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

dc_31_10

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

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

$$b_2 = -3b_3R_T$$

$$a_2 = -3a_3R_T - 6a_4R_T^2$$

$$a_1 = d - 2a_2R_1 - 3a_3R_1^2 - 4a_4R_1^3$$

$$b_1 = d - 2b_2R_2 - 3b_3R_2^2$$

$$a_0 = 1 - a_1R_1 - a_2R_1^2 - a_3R_1^3 - a_4R_1^4$$

$$b_0 = -b_1R_2 - b_2R_2^2 - a_3R_2^3$$

A fenti formulákban R_T és f_T szabad paraméterek, amelyek mérési eredmények felhasználásával határozhatók meg.

11.tézis: A húzásszimulációs vizsgálatok arra engednek következtetni, hogy az egyenes szén nanocsövek egyetlen irányban (tengelyirányban) mutatott kimagasló szilárdsági tulajdonságai a nanocső hálózatok esetében egyidejűleg több orientációs irányban detektálhatók.

Hivatkozások

- Aboav D.A., *Metallography* 13: 43-58, 1980.
- Aboav D.A., *Metallography* 16: 265-273, 1983.
- Agrawal P.M., Sudalayandi B.S., Raff L.M., Komanduri R., *Comput. Mater. Sci.* 41:450-456, 2008.
- Andrews R., Weisenberger M.C., *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8(1):31-37, 2004.
- Andriotis A.N., Menon M., Srivastava D., Chernozatonskii L.A., *Applied Physics Letters* 79:66-268, 2001a.
- Andriotis A.N., Menon M., *Journal of Chemical Physics* 115(6):2737-2742, 2001b.
- Andriotis A.N., Menon M., Srivastava D., Chernozatonskii L.A., *Phys. Rev. Lett.* 87(6):066802-1, 2001c.
- Andriotis A.N., Menon M., Srivastava D., Chernozatonskii L.A., *Phys. Rev. B* 65:165416, 2002.
- Amelinck S., Zhang X.B., Bernaerts D., Zhang X.F., Ivanov V., Nagy J.B., *Science* 265:635, 1994.
- AuBuchon J.F., Chen L.H., Daraio C., Jin S.H., *Nanoletters* 6:324-328, 2006.
- Bandaru P.R., Daraio C., Jin S., Rao A.M., *Nature Mater.* 8:1-4, doi:10.1038/nmat1450, 2005.
- Belytschko T., Xiao S.P., Schatz G.C., Ruoff R., *Phys. Rev. B* 65:235430-1-8, 2002.
- Biró L.P., Lazarescu S.D., Thiry P.A., Fonseca A., Nagy J.B., Lucas A.A., Lambin Ph., *Europhysics Letters*. 50:494-500, 2000.
- Biró L.P., Ehlich R., Osváth Z., Koós A.A., Horváth Z.E., Gyulai J., Nagy J.B., *Diamond and Related Materials* 11:1081-1085, 2002a.
- Biró L.P., Márk G.I., Koós A.A., Nagy J.B., Lambin Ph., *Physical Review B*. 66:165405-1 - 165405-6, 2002b.
- Biró L.P., *Magyar Tudomány* 9:1122, 2003.
- Boots B.N., *Metallography* 15:53,1982;20:231,1982;18:301,1985.
- Brenner D.W., *Phys. Rev. B* 42:9458-9471, 1990.
- Brenner D.W., Shenderova O.A., Harrison J.A., Stuart S.J., Ni B., Sinnott S.B., *J.of Phys.* 14:783-802, 2002.
- Buchoux J., Aime, J.P., Boisgard R., Nguyen C.V., Buchaillot L., Marsaudon S., *Nanotechnology*, 20(47):475701, 2009.
- Le Caer G., *J.Phys.A:Math.* 24:1307-1317, 4655-4675,1991.

- Le Caer G., Delannay R., J. Phys. I France 5: 1417, 1995.
- Cerisier P., Rahal S., Rivier N., Phys.Review E 54:5086-5094, 1996.
- Chae H.G., Sreekumar T.V., Uchida T., Kumar S., Polymer 46(24):10925-10935, 2005.
- Chang T.E., Kisliuk A., Rhodes S.M., Brittain W.J., Sokolov A.P., Polymer 47(22):7740-7746, 2006.
- Chernozatonskii L.A., Physics Letters A 172:173-176, 1992.
- Chiu S. N., J. Phys. A 28:607, 1995; Materials Characterization 34:149, 1995.
- Choi Y,C., Choi W,B., Carbon 43:2737-2741, 2005.
- Ci L. Bai J.B., Composites Science and Technology, 66(3-4):599-603, 2006.
- Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K., Carbon 44(9): 1624-1652, 2006.
- Coluci V.R., Galvao D.S., Jorio A., Nanotechnology 17:617–62, 2006.
- Coluci V.R., Dantas S.O., Jorio A., Galvao D.S., Phys. Rev. B 75:075417-1-7, 2007.
- Coulson C.A. Valence, Oxford University Press 1952.
- Delannay R., Le Caer G., Khatun M., J.Phys:Math. 25: 6193-6210, 1992.
- Delannay R., Le Caer G., Phys. Rev. Lett. 73: 1554, 1994.
- Demczyk B.G., Wang Y.M., Cumings J., Hetman M., Han W., Zettl A., Ritchie R.O., Mater. Sci. and Eng. A 334:173-178, 2002.
- Devaux X., Yu S., Tsareva A.N., Zharikov E.V., McRae E., Carbon 47:1244-1250, 2009.
- Deza M., Fowler P.W., Rassat A., Roger K.M., J. Chem. Phys. 40:550-558, 2000.
- Ding D.Y., Wang J.N., Cao Z.L., Dai J.H., Yu F., Chemical Physics Letters 371:333-336, 2003.
- Duan W.H., Wang Q., Liew K.M., He X.Q., Carbon 45:1769-1776, 2007.
- Dunlap B.I., Physical Review B. 46:1933-1936, 1992.
- Edwards S.F., Pithia K.D., Physica A 205:577, 1994.
- Elias F., Flament C., Bacri J.C., Cardoso O., Graner F., Phys.Rev.E 56:3310-3318,1997.
- Ernshaw J.C., Robinson D.J., Phys.Rev.Lett. 72:3682-3685, 1994.
- Fortes M.A., Journal of Physics A 28(4):1055, 1995.
- Fu C.X., Chen Y.F., Jiao J.W., Sci. in China E 50:7-17, 2008.
- Fu D., Zeng X., Zou J., Quian H., Li X., Xiong X., Materials Chemistry and Physics 118:501-505, 2009.
- Graner G. Scientific American 5:58-65, 2007.
- Graovac A., Laszlo I., Pisanski T., Match-Communications in Mathematical and in Computer Chemistry 60:917-926, 2008.

- Hafner J.H., Cheung C.L., Woolley A.T., Lieber C.M., *Progress Biophys. Molec. Biol.* 77(1):73-110, 2001.
- Heyning O.T., Bernier P., Glerup M., *Chemical Physics Letters* 409:43-47, 2005.
- Hilhorst H.J., *Journal of Physics A Math. and General* 39 (23):7227-7243, 2006.
- Lee H.W., Kim S.H., Kwak Y.K., Lee E.S., Han C.S., *Sensors and Actuators A: Phys.* 125(1):41-49, 2005.
- Ihara S., Itoh S., Kitakami J., *Physical Review B.* 47:12908-12911, 1993.
- Ihara S., Itoh S., *Carbon* 33:931, 1995.
- Iijima S., *Nature*: 345:56-58, 1991.
- Jeng Y.R., Tsai P.C., Fang T.H., *J. of Phys. and Chemistry of Solids* 65:1849-1856, 2004.
- Kelley B.T. *Physics of Graphite. Applied Science, London*, 1981.
- Kónya Z., Vesselényi I., Niesz K., Kukovecz A., Demortier A., Fonseca A., Delhalle J., Mekhalif Z., Nagy J.B., Koós A.A., Osváth Z., Kocsonya A., Biró L.P., Kiricsi I., *Chemical Physics Letters* 360(5-6):429-435, 2002.
- Korneta W., Mendiratta S.K., Menteiro J., *Phys.Review E* 57:3142-3152, 1998.
- Kürti J., *Fizikai Szemle* 3:106, 2007.
- Laakkonen J., Nieminen R.M., *J.of Non-Cryst.Solids* 75:237, 1985.
- Lambin Ph., Márk G.I., Biró L.P., *Phys.Rev.B* 67: 205413, 2003
- László I., CP486, *Electronic Properties of Novel Materials*, Ed. by H. Kuzmany et. al., (The Amer. Inst. of Phys. Melville, New York p. 355, 1999.
- László I., Rassat A., *International Journal of Quantum Chemistry* 84:136-139, 2001.
- László I., in: Buzaneva E., Scharf F. (eds.) *NATO Science Series II. Mathematics and Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 152:11-18, 2004.
- László I., *Phys. Stat. Sol. B* 244(11):4265–4268, 2007.
- Li J., Papadopoulos C., Xu J.M., *Nature* 402:253, 1999.
- Liu J., Rinzler A.G., Dai H., Hafner J.H., Bradley R.K., Boul P.J., Lu A., Iverson T., Shemilov K., Huffman C.B., Rodriguez-Macias F., Shon Y.S., Lee T.R., Colbert D.T., Smalley R.E., *Science* 280:1253, 1998.
- Liu Q., Liu W., Cui Z.M., Song W.G., Wan L.J., *Carbon* 45:268-273, 2007.
- Lorie O., Wagner H.D. *Appl.Phys.Lett* 73:3527, 1998.
- Menon M., Srivastava D., *Physical Review Letters* 79:4453-4456, 1997.
- Menon M., Andriotis A.N., Srivastava D., *Physical Review Letters* 91(14): 145501-1, 2003.
- Meo M., Rossi M., *Engineering Fracture Mechanics* 73:2589-2599, 2006.
- Mintmire J.W., Dunlap B.I., White C.T., *Physical Review Letters* 68:631-634. 1992.

- Mombach J.C.M., Vasconcellos M.A.Z., deAlmeida R.M.C. J.Phys.D. 23:600-606, 1990.
- Mombach J.C.M., deAlmeida R.M.C., Iglesias J.R., Phys.Review E 47:3712-3716, 1992.
- Mombach J.C.M., deAlmeida R.M.C., Iglesias J.R., Phys.Review E 48:598-602, 1993.
- Mylvaganam K., Zhang L.C., Carbon 42:2025-2032, 2004.
- Nakada K., Maeda K., Daigoku K., J Math Chem 45:460–470, 2009.
- Orowan E. Fracture and strength of solids. Rep. Prog. Phys. 12:185-232, 1949.
- Osváth Z., Koós A.A., Horváth Z.E., Gyulai J., Benito A.M., Martínez M.T., Maser W.K., Biró L.P., Chemical Physics Letters. 365, 338-342, 2002.
- Papadopoulos C., Rakitin A., Li J., Vedeneev A.S., Xu J.M., Phys. Rev. Lett. 85(16):3476, 2000.
- Penrose R., US patent 4133152, published 1976-06-24, issued 1979-01-09, 1979.
- Pina P., Fortes M.A., J.Phys.D 29:2507-2514,1996.
- Polanyi M., Über die Natur des Zerzeissvorganges. Z. Phys. 7:323-327, 1921.
- Ponomareva I., Chernozatonskii L.A., Andriotis A.N., Menon M., New Journal of Physics 5:119.1–119.12, 2003.
- Réti T., Zsoldos I., Mater. Sci. Forum 473-474:389-398, 2005.
- Romo-Herrera J.M., Terrones M., Terrones H., Dag S., Meunier V., Nanoletters 7:570-576, 2007.
- Ryoo J., Hajela P., Suhr J., Koratkar N., Advances in Engineering Software, 38(8-9):531-537, 2007.
- Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Applied Physics Letters 60:2204-2206, 1992.
- Senechal M., Escher Design on Surfaces, in M.C. Escher: Art and Science, Proc. of Int. Congress on M.C. Escher, Rome 1985, Elsevier Science Publisher, 97-109, 1986.
- Shenderova O.A., Brenner D.W., Omeltchenko A., Su X., Yang L.H., Phys. Rev. B 61:3877-3888, 2000.
- Su C.J., Hwang D.W., Lin S.H., Jin B.Y., Hwang L.P., Phys.Chem.Comm. 5:34-36, 2002.
- Tans S.J., Verschueren A.R.M., Dekker C., Nature, 393: 49, 1998.
- Tasci E., Erkoc S., J. Nanosci. Nanotech. 7 (4-5): 1653-1661, 2007a.
- Tasci E., Ph.D. Thesis, The Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Ankara, 2007b.
- Terrones H., Terrones M., Hernandez E., Grobert N., Charlier J.C., Ajayan P.M., Physical Review Letters 84:1716-1719, 2000.

- Terrones M., Banhart F., Grobert N., Charlier J.C., Terrones H., Ajayan P.M., Phys. Rev. Lett. 89(7): 075505-1, 2002.
- Ting J.M., Li T.P., Chang C.C., Carbon 42:2997-3002, 2004.
- Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M., Nature: 381:678-680, 1996.
- Weaire D., Rivier N., Contemp Phys. 25,1: 55-99, 1984.
- Xinghui L., Changchun Z., Yukui L., Physica B 344:243. 2004.
- Yakobson B.I., Samsonidze G., Samsonidze G.G., Carbon 38:1675-1680, 2000.
- Yao Z., Postma H.W.Ch., Balents L., Dekker C., Nature 402:273, 1999.
- Yao Z.Y., Zhu X., Li X.X., Xie Y., Carbon 45:1566-1570, 2007.
- Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.E., Ruoff R.S. Science, 287:637-640, 2000a.
- Yu M.F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R., Phys. Rev. Lett., 84:5552-5555., 2000b.
- Wei D., Liu Y. Advanced Materials 20:2815–2841, 2008.
- Zeng Z.X., Yu Y.L., Zhang J.Y., J. Electrochem. Soc., 156(4):C123-C126, 2009.
- Zhang Y., Shi Z., Gu Z., Iijima S., Carbon 38(15):2055-2059, 2000.
- Zhen Shu, Davies G.H., Phys. Stab. Sol. (a) 78:595,1983.
- Zsoldos I., Szász A., Computational Materials Science 15. 1999. p.441.
- Zsoldos I., Szendrő P., Watson J., Szász A., Computational Materials Science 20:28, 2001.
- Zsoldos I., Réti T., Szász A., Computational Materials Science 29:119-130, 2004a.
- Zsoldos I., Kakuk Gy., Réti T., Szász A., Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 12:1-16, 2004b.
- Zsoldos I., Kakuk Gy., Janik J., Pék L., Diamond Rel. Mater., 14(3-7):763-765, 2005.
- Zsoldos I., Kakuk Gy., Modelling Simul. Mater. Sci. Eng, Vol. 15 pp 739-747, 2007.
- Zsoldos I., László I., Carbon 4(7):1327–1334, 2009.
- Zsoldos I., J. of Geom. and Phys. ID: GEOPHY1761, DOI 10.1016/j.geomphys.2010.09.008, 2010.