Válasz Dódony Istvánnak " Fullerénszerű nanoszerkezetek jellemzése transzmissziós elektronmikroszkópiával " címő doktori értekezésem bírálatára

Köszönöm Dódony Istvánnak, az MTA doktorának értekezésem alapos átolvasását, valamint a dolgozatot érintő konstruktív megjegyzéseit. A bírálatban feltett kérdéseire, megjegyzéseire (amelyekre itt dőlt betűkkel utalok) a következőket válaszolom:

Képszimulációk - dinamikus modell

Egyetértek a bíráló azon megállapításával, hogy a képszimulációkra a dinamikus modell alkalmazása közelebb visz a kísérleti HRTEM képek informatívabb/helyes értékeléséhez, amit 4 db, különböző magasságban lévő, C_{60} molekula képének szimulálásával mutat be. Azonban átfedő szerkezetekre (pl. átfedő nanohagymák) alkalmazva a képek értelmezését nem könnyítené meg és ugyanahhoz a "pesszimista" következtetéshez vezetne, hogy a szerkezet értelmezése a TEM felvételek alapján nem egyértelmű.

Elektrondiffrakció kiértékelése



Az amorf anyagok elektrondiffrakcióját nehéz szépen megjeleníteni, mert kis intenzitású széles maximumok ülnek nagy háttéren. A diffrakción a diffúz gyűrűk csak képfeldolgozás után észlelhetők. Ehhez járul hozzá a kinyomtatással járó minőségvesztés. Ezért a beszkennelés után az ábrák nem alkalmasak az eredmények reprodukálására.

A felvételek rögzítésére szolgáló képlemezek (image plate) 6 nagyságrend széles lineáris intenzitástartományt biztosítanak (.ipc formátumú file). Az .ipc fileokat A Process Diffraction programmal dolgoztam fel, mely az intenzitást körkörösen felösszegzi, így nyerhető az 1 dimenziós intenzitáseloszlás. (Az .ipc filokon készített vonalmenti intenzitásprofilhoz képest jelentősen jobb a jel/zaj viszonyt.) Az ábrán a dolgozat 38. ábrájának diffrakciói és intenzitáseloszlásai láthatók

A 38a ábrán a 3.9Å-ös csúcs valóban nehezen látható, de a Process Diffraction programmal számított intenzitáseloszláson egyértelműen azonosítható. A maximumok helyét lognormál háttér levonása után azonosítottam, de szeretném hangsúlyozni, hogy a maximumok az itt mutatott, háttérlevonás nélküli görbén is kivehetők (vagyis a feltételezett háttéralaktól függetlenül jelen vannak).

A bíráló felhívta a figyelmemet a lonsdaleite és cubane [1] fázisokra, valamint a C₆₀ polimer kristályszerkezetekre [2,3] a CP_{0.1}elektrondiffrakciójában tapasztalt "szokatlan maximumok" kapcsán.



Amorf C₆₀ fullerit diffrakciója [7]

E szerkezetek említése valóban beleillett volna a dolgozatba a szén módosulatok tárgyalásának általánosabbá tételéhez, azonban a "szokatlan maximumok" magyarázatában nem segített volna, hiszen ezen kristályos fázisok Bragg csúcsai (ld. lonsdaleite: pcpdf 19-0268; cubane - XRD [1]-ben; C₆₀ polimerek – ld. a bírálatban közölt ábrák) távol esnek mind az amorf és fullerénszerű CN_x ill. CP_x csúcsaitól.

A C_{60} molekulákból felépülő kristályok (fullerit) létezése, valamint hogy nagy nyomáson (0.1–1.5 GPa) és magas hőmérsékleten (1000-1100°C) összepréselve többféle C_{60} fullerit fázis is keletkezik, szintén régóta ismert [4,5].

E szerkezetek ihlették a CP_x diffrakciójának modelljét (ld. analógia tárgyalása összepréselt C₆₀ fulleritekkel [6] a 3.5.4b fejezetben). Azonban a C₆₀ fullerit fázisok diffrakciós maximumai is távol

esnek az általam vizsgált anyagokétól. A C_{60} fullerén nagy mérete és a molekulák rövidtávú rendeződése miatt ~8 Å –nél jelenik meg egy maximum az amorf fázisban. A mellékelt ábrán amorf C_{60} fullerit diffrakciója látható [7], ahol a kristályos 14,166 Å elemi cellájú fcc fullerit szerkezet (pcpdf 44-0558) Bragg csúcsai is fel vannak tűntetve.

A dodekaéderes C20 hipotetikus volta

A $CP_{0.1}$ diffrakciójának értelmezése szempontjából a dodekaéderes C_{20} fullerit hipotetikus volta nem lényeges, ugyanis a modell alapgondolata, hogy a szerkezet nagy görbületű elemekből épül fel. Ennek modellezésre alkalmas a dodekaéderes C_{20} , hiszen a fullerénmolekulák szórásában a maximumok helye nem függ az atomok molekulán belüli konkrét elhelyezkedésétől, valamint a molekula töredékességétől (5.3.5 fejezet).



A Hu [8] által javasolt "köbös C₂₀" szerkezet a 3.5.1 fejezetben ismertetett modellel számolt elektrondiffrakciója. A görbék paramétere a klasztereket alkotó atomok átlagos száma.

Megköszönöm, hogy a bíráló felhívta a figyelmemet C. Hu, a dolgozat összeállítását követően megjelent közleményére [8]. A cikk egy érdekesnek ígérkező (szintén hipotetikus), ~5.1 Å elemi cellájú köbös C_{20} fázist ír le.

A szerkezetből számolt számított szórási görbe alapján a Hu által javasolt szerkezet diffrakciója nem mutat hasonlóságot a CP_{0.1} diffrakciójával.

A modell alkalmazható-e ismeretlen rövidtávú rend meghatározására kísérleti diffrakciós adatokból.

A rövidtávú rend kísérleti diffrakciós adatokból való meghatározását célzó modellek általában az amorf szerkezet radiális eloszlásfüggvényét (RDF) határozzák meg. Ennek morfológiával való összekapcsolása további modellezéssel történhet.

Az általam javasolt diffrakciós modell éppen ellenkező irányú számítást végez, melyhez előzetes szerkezeti modellre van szükség. A javasolt algoritmus előnyös tulajdonsága, hogy a szerkezeti modellhez felhasználhatók a TEM-ből szerzett információk, ill. a szerkezetre vonatkozó elméleti háttérismeretek, valamint viszonylag kevés ilyen jellegű háttér információ elegendő olyan modellszerkezet létrehozásához, amely tartalmazza az anyagra jellemző atomi környezeteket.

A modellt továbbfejleszthetőnek tartom abban az irányban, hogy az így létrehozott klaszterek kiindulási koordinátaként szolgálhatnak a szerkezet további finomításához (pl. molekuladinamikai számításokra alapozott relaxációval [9] vagy fordított Monte Carlo módszerrel [10])

Tomográfia alkalmazásának lehetősége (különös tekintettel a FEG-STEM-HAADF leképezésre)

Az elektrontomográfia hatalmas fejlődésen ment át az utóbbi években. A térbeli felbontása néhány éve még nem haladta meg az 1nm³-t [11], mely a hiányzó döntési irányok miatt erősen anizotróp. Speciális esetben 4Å körüli izotróp felbontás is elérhető [12,13], melyet szerves molekulák szerkezet-meghatározásában használtak ki, azonos molekulák egy mintában előforduló különféle orientációjú példányainak felvételeit feldolgozva.

Atomi felbontás egyelőre néhány speciális esetben volt elérhető. Találhatunk példát nem szén alapú, fullerén jellegű MoS₂ molekulák szerkezet meghatározására is: Sadan és társai többhéjú MoS₂ nanorészecskék 3D szerkezetét határozta meg 0.11nm³ felbontással [14] a tomográfiás módszert vetületenkénti képszimulációval kombinálva. Ez a Mo-S és Mo-Mo kötéstávolsága (2.41Å and 3.16Å) miatt volt alkalmas nagy atomi szintű szerkezetmeghatározásra. (Összeghasonlításként szén fullerénekben ugyanez a kötéstávolság 1.4-1.5Å.) Speciális esetekben kristályos nanorészecskéknél is elérhető atomi szintű felbontás a szerkezetre vonatkozó előzetes ismeretek felhasználásával [15]. Találhatunk példát diszlokáció tomografikus leképezésére nanoszemcsében [16], ami újabb előrelépés tetszőleges (pl. amorf) szerkezetek atomi szintű leképezése felé.

Van den Broek és Koch cikkében ~2 nm-es arany szemcsén végzett szimulációval igazolták, hogy nagyon alacsony gyorsítófeszültségű (40kV) elektronmikroszkópban a leképezés nem-lineáris jellege újabb lehetőséget nyújt a 3D szerkezet atomi rekonstrukciójára [17]. Kísérleti megvalósítás szempontjából a rögzített képek jel/zaj viszonya, a CCD detektor pixeleinek áthallása (Modulation Transfer Function), az elektronsugár dózisának mintára gyakorolt hatása és szennyezése szab határt.

Összefoglalva a tomográfia egyelőre nem reális lehetőség tetszőleges atomelrendeződés (pl. nanohagymák) atomi szintű 3D leképezésére, de a fejlődés irányvonalát figyelembe véve elképzelhető, hogy 1-2 éven belül ez is lehetővé válik.

Még egyszer megköszönöm Dódony Istvánnak, az MTA doktorának értekezésem alapos átolvasását és a dolgozatot érintő konstruktív megjegyzéseit.

Budapest, 2013.09.12

Czigány Zsolt

Irodalom:

- [1] S Pekker et al. Nat. Mat. 4 (2005) 764
- [2] X. Chen et al. Chem. Phys. Lett. 356 (2002) 291–297
- [3] S. Okada et al. Phys. Rev. B 59 (1999) 1930
- [4] V.D. Blank et al. Carbon. 36 (1998) 665
- [5] V.D. Blank et al. Physics Lett. A 220 (1996) 149
- [6] V.V Brazhkin et al. J. Phys.: Condens. Matter **19** (2007) 236209
- [7] N.I. Gorbenko et al. Low Temp. Phys. 25 (1999) 79
- [8] C. Hu et al.: Ab initio study of phase stability, thermodynamic and elastic properties of C_3N_2 derived from cubic C_{20} , Physica B: Condensed Matter, 407(2012) 3398-3404
- [9] D.J.H. Cockayne, et al. Microscopy and Microanalysis 6 (2000) 329–334
- [10] R.L. McGreevy & L. Pusztai, Mol. Simul. 1 (1988) 359
- [11] P.A. Midgley & R.E. Dunin-Borkowski Nat. Mat. 8(2009)271
- [12] F. Hauer et al. Journal of Structural Biology B181(2013)149
- [13] H. Stark: High-resolution 3D Structure Determination of Dynamic Macromolecular Complexes by Single Particle cryo-EM; Ernst Ruska Award Lecture MC2013 Regensburg
- [14] M.B. Sadan et al. Nano lett. 8(2008)
- [15] S. Van Aert et al. Nature 470(2011)374
- [16] C.C. Chen et al. Nature 496(2013)74
- [17] W. Van den Broek & C.T. Koch Phys. Rev. Lett. 109(2012)245502