

Szent István Egyetem

**TÖBBDIMENZIÓS SZÉN NANOCső
SZERKEZETEK HÚZÁSÁNAK MODELLEZÉSE**

Doktori (Ph.D) értekezés tézisei

Pataki Tamás István

Gödöllő
2014

A doktori iskola

megnevezése: **Műszaki Tudományi Doktori Iskola**

tudományága: **Agrárműszaki tudomány**

vezetője: **Dr. Farkas István**
egyetemi tanár, DSc
Szent István Egyetem,
Gépészmérnöki Kar
Gödöllő

Témavezető: **Dr. Zsoldos Ibolya**
egyetemi tanár, DSc
Széchenyi István Egyetem,
Műszaki Tudományi Kar
Anyagtudományi és Technológiai
Tanszék
Győr

.....

Az iskolavezető jóváhagyása

.....

A témavezető jóváhagyása

TARTALOM

1. Bevezetés, célkitűzések.....	2
1.1. Téma aktualitása	2
1.2. Célkitűzés	2
2. Anyag és módszer	4
2.1. Algoritmus szén nanoszerkezetek húzás-szimulációjára.....	4
2.3. Az algoritmus	6
2.4. Húzás-szimuláció algoritmusának alkalmazhatósága	7
3. Eredmények.....	10
3.1. Szén nanocső elágazás vizsgálatai.....	10
3.2. Szén nanocső rugalmassága.....	12
3.3. Szén nanocső Y elágazás szakítódiagramja.....	13
3.4. Szén nanocső szerkezetek.....	16
3.5. Szén nanocső hálózatok húzásának modellezése	17
4. Új tudományos eredmények.....	19
5. Következtetések és javaslatok.....	20
6. Összefoglalás.....	21
7. Summary	22
8. Témával kapcsolatos fontosabb publikációk.....	23

1. Bevezetés, célkitűzések

1.1. Téma aktualitása

A különböző nanoszerkezetek mechanikai vizsgálatainak kísérleti úton való kivitelezése jelenleg nehézkes és rendkívül költséges, teljesen pontos méréseket eddig nem sikerült végezni. Napjainkban folyó kutatásokban kiemelkedően nagy jelentősége van az elméleti úton, modellezéssel és szimulációs eszközökkel végzett mechanikai vizsgálatoknak.

A szén nanoszerkezetek esetében a mechanikai vizsgálatok különösen fontosak, mivel ezekben a szerkezetekben az atomokat összetartó erőket a szilárd testekben előforduló legerősebb kémiai kötések biztosítják, és ennél fogva a szén nanoszerkezetek a legnagyobb szilárdságú anyagok.

A szén nanoszerkezetek elméleti, molekuláris mechanikai vizsgálatainak az alapja az, hogy ismerjük az atomok közötti kötőerőket. Az atomi erőket a kötések potenciálfüggvényének gradienseként lehet meghatározni. Az atomi erők formulákkal való megadása jelenleg csak nagyságrendileg tekinthető pontosnak. A számított és becsült szilárdsági és nyúlási jellemzők is csak nagyságrendileg felelnek meg a valóságnak.

A szén nanoszerkezetek között kiemelt jelentősége van az Y elágazásoknak. Általában elágazásokkal oldható meg, hogy a szén nanocsöveknek a tengely irányban adódó rendkívül nagy szilárdságát elvezessük a tér több irányába is. Az elektromos viselkedés miatt szintén az Y elágazások a legérdekesebbek. Ha létezhet ipari technológia a szén nanoszerkezetek családjára épülő nanoelektronika megvalósítására, akkor biztos, hogy az alapvető építőelemek egy része az Y elágazások halmazából kerül ki.

A szakirodalomban fellelhető különböző kutatók nagyságrendi eltéréseket kaptak eredményül nanocsövek szakítószilárdságára. Ezeknek az eltéréseknek nagy jelentősége van a későbbi alkalmazások és gyártások során. A számolások oka a Brenner potenciál eltérő használata. Már említettem, hogy a Brenner által alkalmazott levágó függvényt a kutatók más és más szempontok szerint alkalmazták. A cél az volt, hogy az erő függvényen létrejött töréspontot elkerüljék, vagy a függvényen olyan helyre essen, ahol a maximális erő számolásába nem esik bele.

1.2. Célkitűzés

Ebben a munkában szén nanocső Y elágazások mechanikai vizsgálatainak molekuláris mechanikai szimulációkkal való megvalósítását tűztem ki célul. Az alábbi feladatokat fogalmaztam meg:

1. saját algoritmust készítek szén nanocső Y elágazások húzás-szimulációjára,
2. az atomi erők eddig felírt formulái csak nagyságrendileg pontosak, ezért először elemezni szándékozom, hogy az ilyen pontossággal végzett számítások, szimulációs eredmények mennyire megbízhatóak, milyen esetekben adhatnak reális eredményeket,
3. futtatásokat végzek húzás-szimulációra különböző Y elágazásokon,
4. analizálom a húzó igénybevételnek kitett Y elágazások viselkedését, vizsgálom a kötések alakulását, a tönkremenetel folyamatát, meghatározom a szerkezetek gyenge pontjait,
5. összefüggést keresek, mennyire határozzák meg a topológiai tulajdonságok a tönkremenetel folyamatát.

2. Anyag és módszer

2.1. Algoritmus szén nanoszerkezetek húzás-szimulációjára

Szén nanoszerkezetek húzás-szimulációjára molekuláris mechanikai algoritmust készítettem.

A szakirodalomból kiindulva ennek az algoritmusnak is az az alapja, hogy az atomi erőket a kémiai kötések leíró potenciálfüggvény gradienseiből számítom. A Brenner-potenciálfüggvényt választottam erre a célra.

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:

$$V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = V_R(\mathbf{r}_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(\mathbf{r}_{ij}) \quad (2.1.1)$$

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

$$V_R = \frac{D_e}{S-1} e^{-\sqrt{2S}\beta(r_{ij}-R)} f_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (2.1.2)$$

$$V_A = \frac{D_e S}{S-1} e^{-\sqrt{2/S}\beta(r_{ij}-R)} f_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (2.1.3)$$

A vonzó és taszító tagokat leíró (2.1.2) és (2.1.3) 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 belülré korlátozza:

$$f_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_1 \\ \left[1 + \cos\left(\frac{r_{ij} - R_1}{R_2 - R_1} \pi\right) \right] / 2, & R_1 \leq r_{ij} \leq R_2 \\ 0, & r_{ij} > R_2 \end{cases} \quad (2.1.4)$$

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, 20/b 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 (2.1.1) 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:

$$B_{ij} = \left[1 + \sum_{k(\neq i,j)} G(\Theta_{ijk}) f_{ik}(r_{ik}) \right]^{-\delta} \quad (2.1.5)$$

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,
- A kötésszögek figyelembe vételére a következő összefüggés vonatkozik:

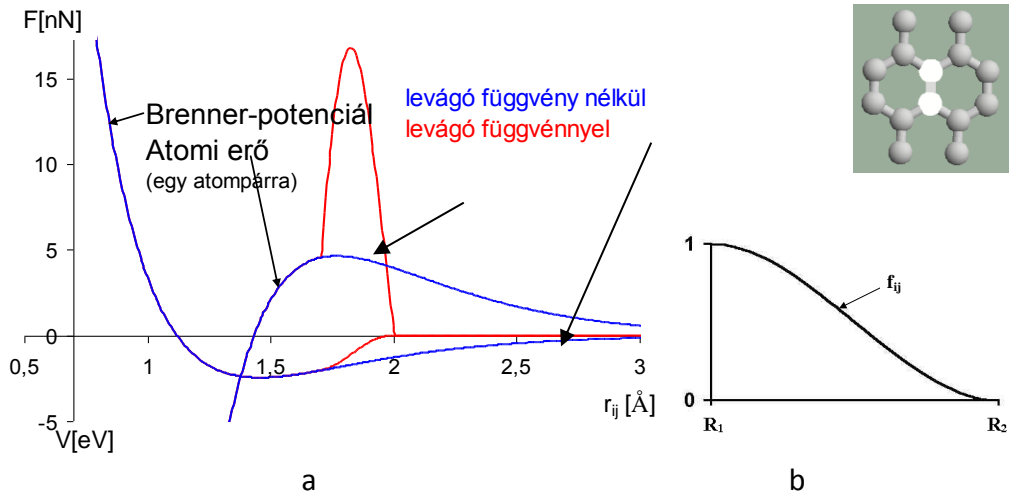
$$G(\Theta_{ijk}) = a_0 \left[1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \Theta_{ijk})^2} \right] \quad (2.1.6)$$

A (2.1.5) és a (2.1.6) 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 (2.1.1) formulához:

$$\bar{B}_{ij} = (B_{ij} + B_{ji})/2 \quad (2.1.7)$$

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 gradiensén, tehát az atomi erőt meghatározó függvényen R_1 helyen szintén töréspont jelenik meg, amely itt hirtelen meredekség változással is együtt jár, 1/a. ábra.

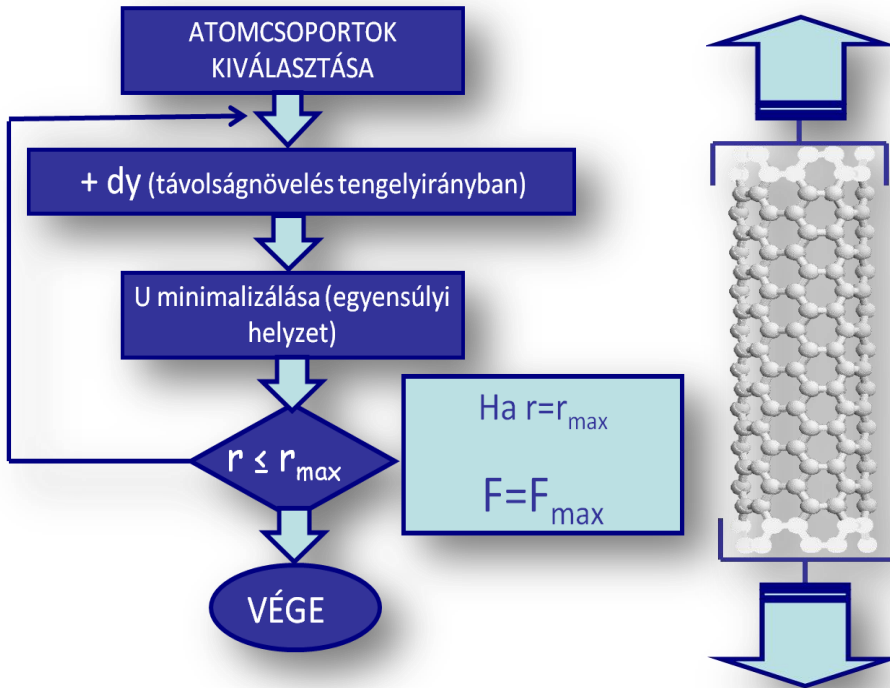


1. ábra a: A levágó függvény hatása a Brenner-potenciálra és annak deriváltjára, az atomi erőt meghatározó függvényre. Mindkét diagram a grafén egy közvetlen szomszédos atompárjára vonatkozik. **b:** A levágó függvény, $f_{ij}(r_{ij})$ menete R_1 és R_2 között.

2.3. Az algoritmus

Az algoritmus lépéseit a 2. ábrán szemléltetem:

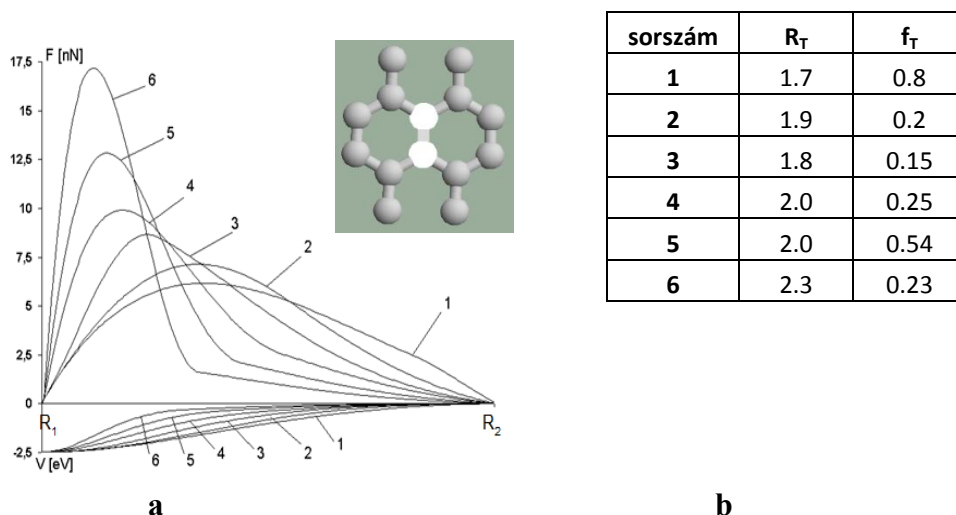
- Az algoritmus bemenete a vizsgált szén nanoszerkezet modelljéből a szénatomok (x , y , z) koordinátáinak táblázata.
- Az indítás előtt szükség van a szerkezetben a szélső, rögzített helyek definiálására.
- A húzás-szimuláció egy lépése a rögzítések közötti távolság nagyon kis értékkel (ebben a munkában minden futtatásban 0,01 Angströmmel) való növelésével kezdődik.
- A megnövelt távolságban lévő rögzített helyek közötti atomok egyensúlyi helyének számítása tartozik még az adott lépéshez. Ez a számítás egy iteráció, amely matematikailag egy többváltozós függvény (a Brenner potenciálfüggvény) minimumának megkeresésére irányul. A minimumkereséshez gradiens módszert alkalmaztam.
- Megfelelő számú lépés során végigkövethető a szerkezet viselkedése a húzás folyamatában. A folyamat szemléltetését a DTMM (Desktop Molecular Modeller) molekuláris modellező rendszer grafikus felületén oldottam meg.



2. ábra: A folyamatábra, melyen a húzás-szimuláció folyamata látható, illetve egy modellen a szemléltetés

2.4. Húzás-szimuláció algoritmusának alkalmazhatósága

Az energetikai potenciálfüggvény és az atomi erőgörbe lefutásának változtatásához hét különböző esetet vizsgáltam. Az első esetben a Brenner-formulákból elhagytam az $f_{ij}(r_{ij})$ függvényt, vagyis azonosan „1” értékűnek értelmeztem. A következő hat esetben az $f_{ij}(r_{ij})$ korrekciós függvényhez hat különböző R_T , f_T értékpárt választottam, és ezzel hat különböző atomi erőfüggvényt állítottam elő. A 3. ábrán ezt a hat különböző esetet mutatom. A diagramon a vízszintes tengely alatti részen az potenciálfüggvény lefutását látjuk a hat különböző esetben. A vízszintes tengely feletti részen az potenciálfüggvény deriváltja, azaz az atomi erőfüggvény van feltüntetve a hat különböző esetben. Az potenciálfüggvényeken a különbségek kisebbek, az atomi erőfüggvényeken azonban drasztikusabb változásokat okoz a korrekciós függvényben a szabad paraméterek variálása. Kérdés tehát: milyen változásokat fog okozni az atomi erő függvény változtatása a szén nanoszerkezetek viselkedésében?

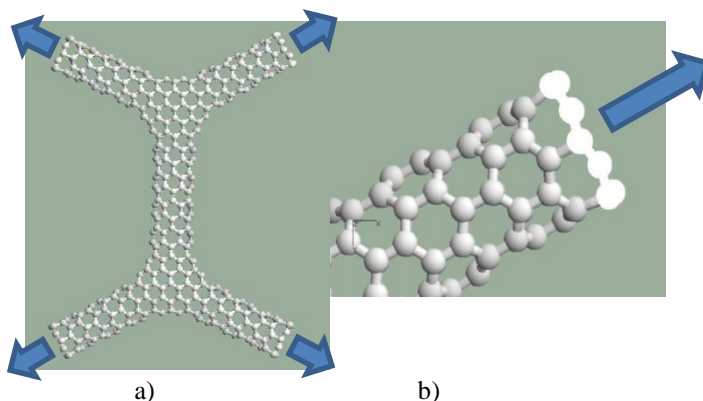


3. ábra: a.) Vízszintes tengely alatti részen az energetikai potenciálfüggvény, vízszintes tengely feletti részen az atomi erőfüggvény van feltüntetve, két szomszédos (fehérellel jelölt) atom között kalkulálva. b.) A korrekciós függvény szabad paramétereit.

Hét húzás-szimulációt végeztem el a hét különböző atomi erőfüggvényt használva az előzőekben ismertetett algoritmussal. A futtatásokat a roncsolódás (meghibásodás) megjelenéséig végeztem. A terheléseket mindig tengely irányban alkalmaztam a szerkezeteken (4. ábra).

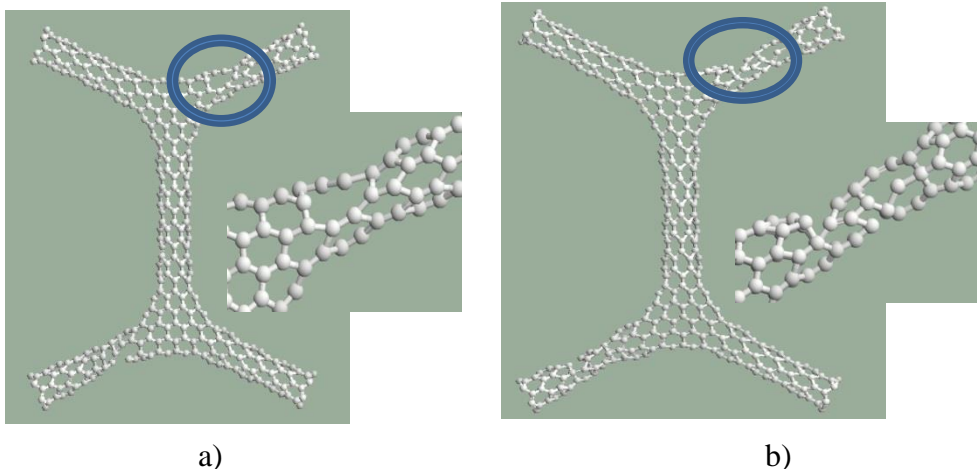
Az első esetben az eredeti Brenner-potenciállal számoltam, ahol a levágó függvény, vagy korrekciós függvény hatását nem vettem figyelembe, azaz az értéke azonosan „1” volt. A húzás-szimulációs folyamat során kerestem azt a helyet, ahol a szerkezet roncsolódott.

Ezek után a korrekciós függvény hatását határoztam meg a szabad paraméterek hat különböző értékpárjának alkalmazásával. Ezzel a szimulációs sorozattal azt akartam vizsgálni, hogy a gyenge pont meghatározáshoz mennyire szükséges az atomi erőfüggvény pontos, kísérleti eredményekhez való illesztése.



4. ábra: a.) kiinduló szerkezet 580 atomból áll b.) A húzás minden ágnál tengelyirányú

A 5. ábrán az eredeti Brenner-potenciállal vizsgált futtatás, valamint a módosított korrekciós függvénnyel végzett futtatás eredményét mutatom. A futtatást akkor fejeztem be, amikor a szerkezeten megállapítható volt a roncsolódás helye.



5. ábra: a.) Az eredeti Brenner-potenciállal vizsgált és roncsolódott szerkezet b.) Példa a módosított korrekciós függvénnyel végzett szimuláció eredményére

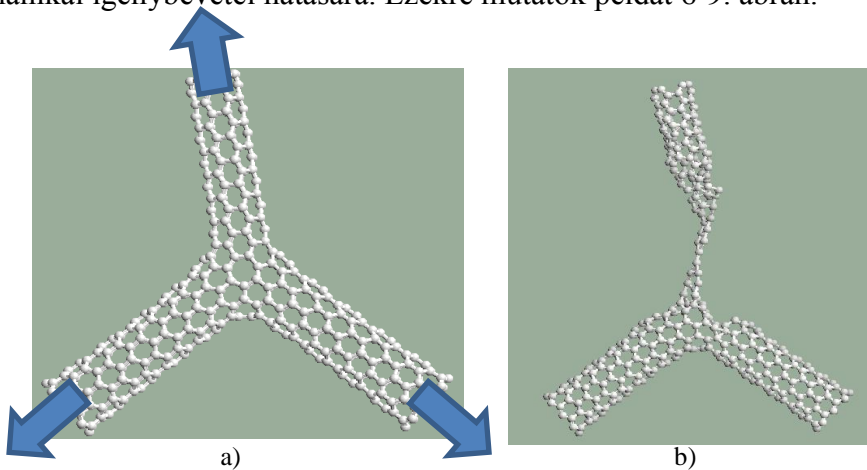
A futtatások befejeztével megállapítottam, hogy a különböző korrekciós függvények különböző intenzitású erőfüggvényeket képeztek, de ezek nem befolyásolták a végeredményt. A célom, miszerint az algoritmusommal meg tudom becsülni a szerkezetek viselkedését, beigazolódott. A gyenge keresztmetszet megkeresése nem függ a terhelő erő intenzitásától.

Annak ellenére, hogy az potenciálfüggvény gradienseből származtatott atomi erőfüggvény lefutása az egyensúlyi helyzet környezetén kívül még nem pontosan definiált, az atomi erőfüggvény mégis alkalmas adott szén nanoszerkezet húzó igénybevétellel szemben való viselkedésének vizsgálatára, a szerkezet gyenge pontjának megkeresésére, a tönkremenetel folyamatának a vizsgálatára.

3. Eredmények

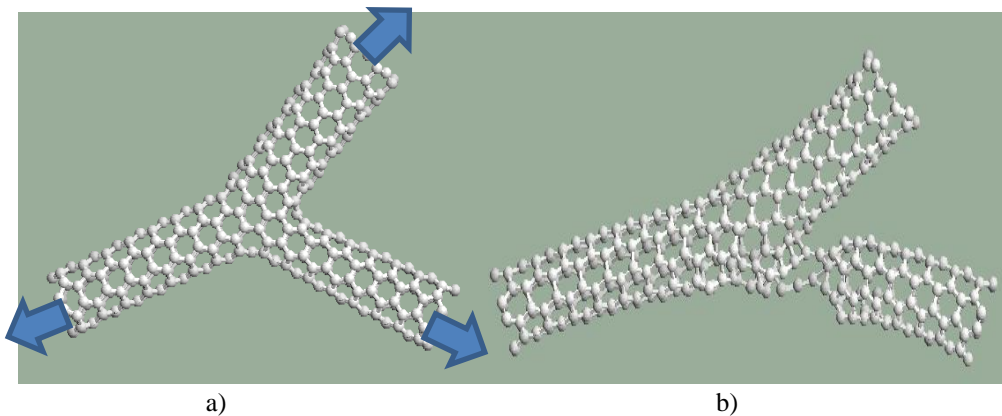
3.1. Szén nanocső elágazás vizsgálatai

Dolgozatomban különböző nanocső szerkezetek viselkedését vizsgáltam húzó igénybevétellel szemben. Az alapelemek, melyekből különböző szerkezeteket lehet készíteni az Y elágazások. Ezek az elágazások nanocsövekből épülnek fel. Az elágazások csomópontjában nem csak hatszög gyűrűk találhatók, mint a nanocsövekben, hanem hét szög gyűrűk is. Attól függően, hogy ezek a hétszög gyűrűk hogyan helyezkednek el más és más lesz az Y elágazás topológiája, szerkezeti felépítése, máshogy viselkednek mechanikai igénybevétel hatására. Ezekre mutatok példát 6-9. ábrán.



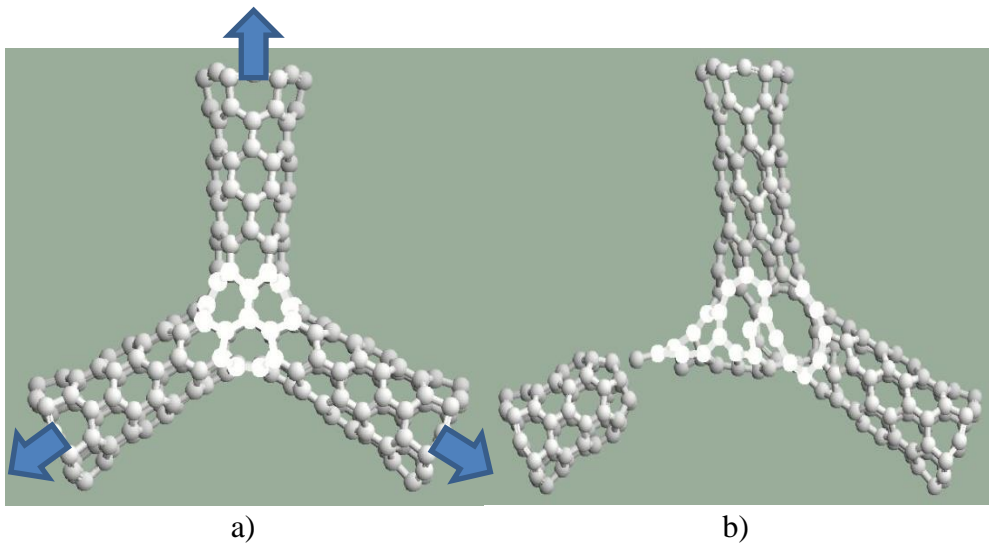
6. ábra: a) Aszimmetrikus elágazás (alsó két ág: 8;0 nanocső, felső ág: 4;4), jelölve a húzási irányokat.

b) A roncsolódott szerkezet

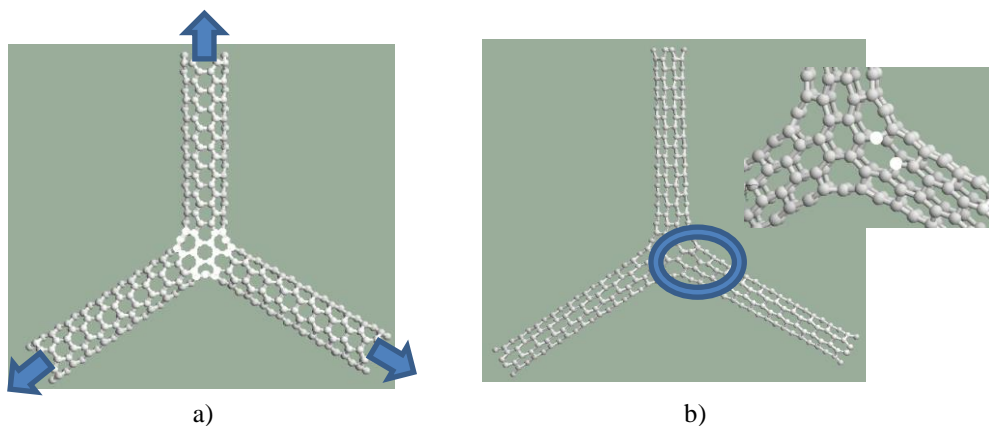


7. ábra: a) Aszimmetrikus elágazás (alsó két ág: 4;4 nanocső, felső ág: 8;0), jelölve a húzási irányokat.

b) A roncsolódott szerkezet.



8. ábra: a) Szimmetrikus Y elágazás (6;0) nanocsövekből, a húzás irányok jelölésével
b) Az elszakadt szerkezet.



9. ábra: a) Karosszék típusú nanocsőből képzett Y elágazás terhelésekkel
b) Az elsődleges roncsolódási pont

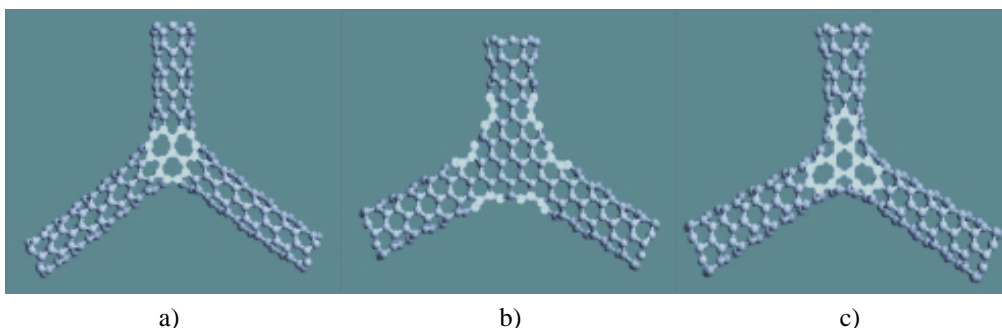
Miután az előzőekben említett szimulációkat befejeztem megállapítottam, hogy mechanikai igénybevétellel szembeni viselkedés szempontjából az Y elágazásokat két fő csoportba sorolható. Az egyik az aszimmetrikus csoport, melyek nem azonos nanocsövekből épülnek fel. A másik nagy csoport a szimmetrikus Y elágazások csoportja, melyeknél azonos a nanocsöveknek a fajtája, átmérője és hossza, melyekből felépülnek. Ennél a csoportnál a tengely irányú terhelés hatására az elágazás ágai azonos módon és ütemben deformálódnak mind a cikk-cakk típusú, mind a karosszék típusú nanocsövek esetén.

A futtatási eredményekből megállapítottam, hogy mind a két esetben három szakaszt tudok megkülönböztetni. 0-1 Å között egy meredek változási szakasz van a kötésszögeknél, míg a kötéshossz diagram nem változik. a következő szakaszon mind a két diagram egyenletesen változik egy újabb meredek szakaszig. Ez a pont a két típusnál eltérő. Ez az a pont, amit átlépve a nanocső elveszti rugalmasságát. E pont előtt a nanocső visszanyeri eredeti méretét, ha megszüntetjük a terhelést, utána nem. Megállapítottam, hogy a kötésszögek előbb befordulnak terhelés irányába és ezután kezd el nőni a hosszuk.

3.3. Szén nanocső Y elágazás szakítódigramja

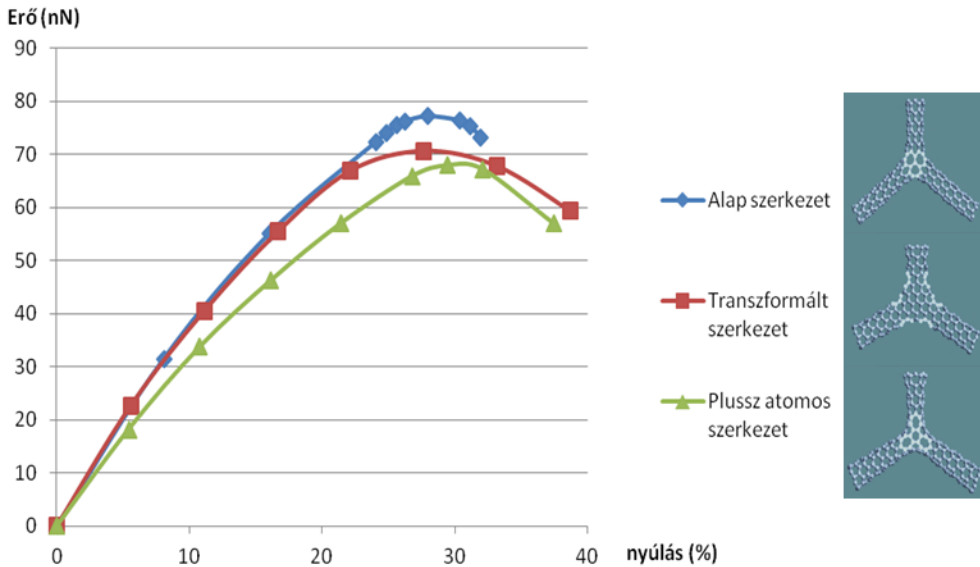
Az előzőekben a nanocsövek rugalmasságát tárgyaltam. Most a nanocsövek másik extrém magas mechanikai tulajdonságát ismertetem, a kimagasló szakító szilárdságukat. Ezt a tulajdonságot a tér minden irányába ki lehet terjeszteni Y elágazások segítségével. Az elágazások modellezése közben megállapítottam, hogy a szerkezet gyenge pontját befolyásolja a szerkezeti felépítés. Megvizsgáltam, hogyha módosítom a szerkezetet, az hogy befolyásolja a mechanikai teherbírást.

Vizsgálatom tárgyai ebben a részben szintén az Y elágazások voltak, csak szerkezeti felépítés szempontjából kétféle módosítást végeztem. Az egyik egy topológiai transzformáció, a másik egy atombevitel (13. ábra).



13. ábra: a) Alap szerkezeti felépítés; b) transzformált szerkezet; c) Atombevitellel való módosítás végeredménye

A szerkezeteket minden esetben ugyan azzal a szimulált terheléssel vettem igénybe. A módosított korrekciós függvény minden esetben az $R_t=1,9$; $f_t=0,2$ értékpárral módosult. Az így kapott maximális terheléseket a szakirodalomban is használt módon elemeztem és értelmeztem. Az eredményeket diagramon ábrázoltam (14. ábra).



14. ábra: A három szakítódíagram

A kapott eredményeken kívül mind a három szerkezetnek kiszámoltam a szakító szilárdságát (Belytschko, 2002).

$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{\pi D t} \cdot 4$$

ahol: F_{\max} a maximális erő, melyet a diagramból is le lehet olvasni.
 D a nanocső átmérője
 t grafén síkok közötti távolság

Az **alap esetben** a nanocső szerkezet szakítószilárdsága:

$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{\pi D t} \cdot 4 = \frac{77,1939 \cdot 10^{-9} \cdot 4}{\pi \cdot 4,701 \cdot 10^{-10} \cdot 3,4 \cdot 10^{-10}} = 153,73 \text{ GPa}$$

A **transzformált esetben** a szerkezet szakítószilárdsága:

$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{\pi D t} \cdot 4 = \frac{70,7001 \cdot 10^{-9} \cdot 4}{\pi \cdot 4,701 \cdot 10^{-10} \cdot 3,4 \cdot 10^{-10}} = 140,80 \text{ GPa}$$

A **plussz atommal módosított esetben** a szerkezet szakítószilárdsága:

$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{\pi D t} \cdot 4 = \frac{68,0040 \cdot 10^{-9} \cdot 4}{\pi \cdot 4,701 \cdot 10^{-10} \cdot 3,4 \cdot 10^{-10}} = 135,43 \text{ GPa}$$

Egy táblázatban foglaltam össze az elágazásokkal kapcsolatos megállapításaimat. A táblázat kitöltéséhez egy erő faktort vezetek be, mellyel a szerkezetekben jelenlévő nanocső típusoknak adok egy jelölést, amivel a terhelhetőségüket határozom meg. Ezzel a számmal rangsort lehet állítani a különböző nanocső típusok között. Ez a faktor a Ψ melyet a következő módon határoztam meg:

$$\Psi = \frac{F_{sz}}{F_{kk}}$$

ahol:

- F_{sz} : A szerkezetre ható maximális erő a roncsolódás pillanatában, mely a nanocső tengelyével párhuzamos
- F_{kk} : A kritikus (roncsolódott) kötésben létrejövő erő a szerkezetre ható maximális erő hatására, természetesen ez minden esetben ugyan annyi, mivel két szénatom közötti kötés megszüntetésére mindig ugyanakkora erő kell (13,453 nN).

A számításoknál a szerkezetet terhelő maximális erőnek mindig a felépítő nanocső tengelyével kell párhuzamosnak lenni, a szerkezetet mindig tengely irányú erők terhelik. A kritikus kötésben ébredő erőnek ugyanakkor semmilyen vetületét nem kell számolni, mivel a két atom közötti erő maximuma a gömbfelület minden irányában értelmezett.

5. táblázat: nanocsövek teherbírásának összehasonlítása

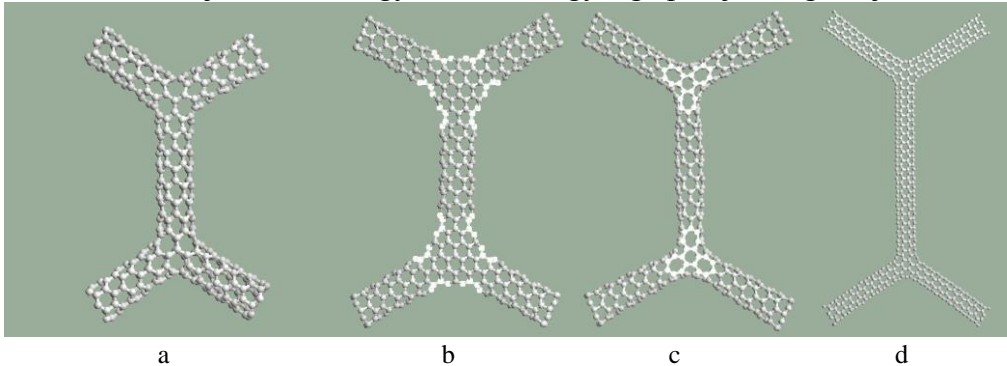
	Ψ_{alap}	$\Psi_{\text{transzformált}}$	Ψ_{plusz}
Y Cikk-cakk	5,73	5,25	5,05
Y Karosszék	4,21	-	-

- Ψ_{alap} Alapszerkezetre vonatkozó érték
- $\Psi_{\text{transzformált}}$ Transzformált szerkezetre vonatkozó érték
- Ψ_{plusz} Plusz atomos szerkezetre vonatkozó érték

A táblázat adataiból megállapítottam, hogy a szerkezeteket felépítő nanocsövek eltérő mechanikai terhelhetőséggel rendelkeznek. Ezáltal az aszimmetrikus Y elágazásoknál a karosszék típusú nanocsövek lesznek mindig a gyengébbek. Ez abból is adódik, hogy a cikk-cakk típusú nanocsövek topológiai módosításai is erősebbek, mint a karosszék típusú nanocsövekből épített elágazás

3.4. Szén nanocső szerkezetek

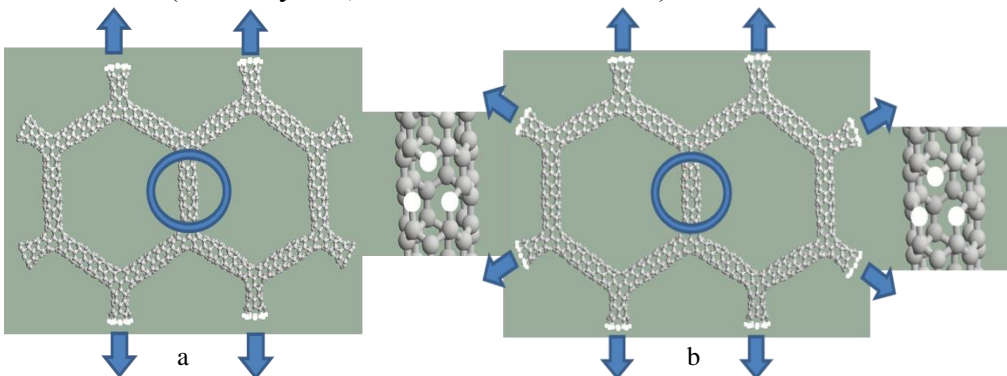
A következő lépés a hálózatok felé, ha ezeket az Y elágazásokat összeillesztem úgy, hogyha periódikusan rakom a kapott szerkezeteket egymás mellé akkor egy hálózat alakul ki. ezeket a modelleket mutatom be a 15. ábrán. Ebben az esetben is négy féle szerkezetet vizsgáltam. A szimulációk célja itt is az, hogy a szerkezet gyenge pontját megtaláljam.



15. ábra: **a)** Alapmodellből épített hálózat elem; **b)** Transzformált modell; **c)** Atombevittel erősített; **d)** Karosszék típusú hálózat részlet

A futtatások után megállapítottam, hogy minden esetben a szerkezetek gyenge pontja a hétszög gyűrűk mellett található.

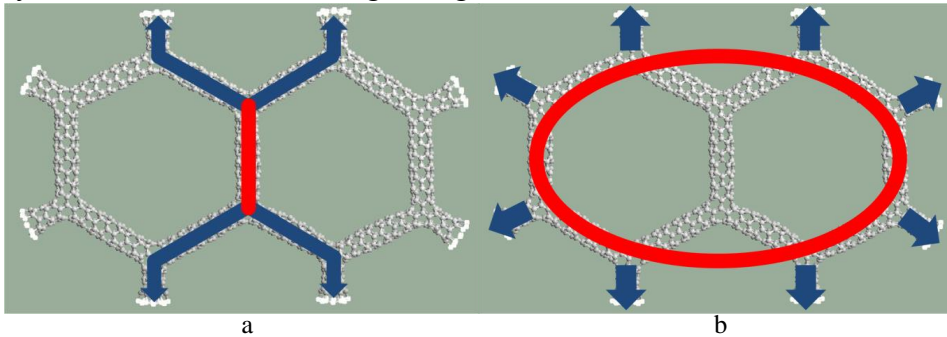
A következőkben még egy lépést teszek a hálózatok felé és vizsgálom a szerkezeteket több irányú terhelésekkel. A vizsgált szerkezetet a 16. ábrán szemléltetem. Terheléseket vagy párhuzamosan, vagy több irányból helyeztem a szerkezetre, ezzel is szimulálva a különböző mechanikai igénybevételeket. A szerkezeteket módosítottam is, mert létrehoztam bennük vakanciákat (üres helyeket, ahol nincsenek atomok)



16. ábra: Nanocső hálózat részlet, kiemelve a vakancia; **a)** Párhuzamos terheléssel; **b)** többirányú terheléssel

A szimulációk eredményeiből két megállapítást tettem. Az első hogy a párhuzamosan terhelt szerkezetben a belső feszültségek úgy alakultak, hogy

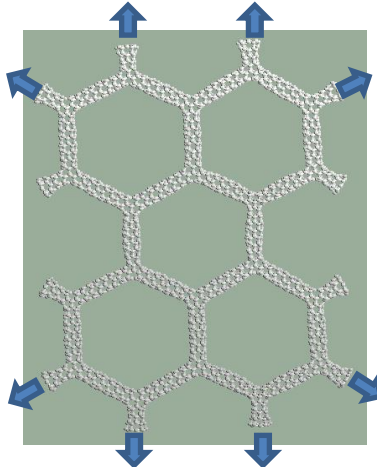
a középső nanocső szakaszon következett be a roncsolódás az ép szerkezeten és a vakanciával rendelkező szerkezeten is. A második esetben, amikor többirányú volt a terhelés, akkor a szerkezetem teherviselés szempontjából két készre osztódott. Egy belső részre, ahol a feszültségek azt mutatják, hogy a szerkezet e része nincs akkora terhelés alatt, mint a másik rész. A másik rész egy gyűrű amely a szerkezet határán található. Ezen a gyűrűn fog bekövetkezni a roncsolódás. Megállapítottam itt is, hogy az elsődleges roncsolódások mindkét esetben a hétszög gyűrűk mellett található. A két eset eredményét a 17. ábrán mutatom be, ahol pirossal emeltem ki azokat a helyeket ahol a belső feszültség kimagasló és a roncsolódás bekövetkezett. .



17. ábra: A szerkezetek terheléssel és a belső feszültségek magas értékei pirossal kiemelve;
a) Párhuzamos terhelés esetén; b) Többirányú terhelés esetén

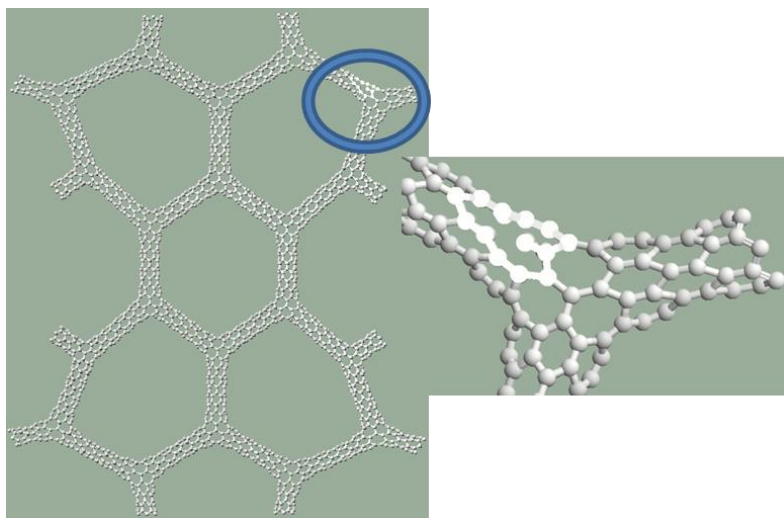
3.5. Szén nanocső hálózatok húzásának modellezése

Dolgozatom utolsó részében eljutottam odáig hogy egy egész hálózat húzásának szimulációját elvégezzem. Az előzőekben említett megállapításaim alapján vártam a szimuláció végeredményét. A hálózatomat több irányból terheltem, de minden terhelés egységnyi és tengely irányú. Ezeket a terheléseket és a szerkezetet a 18. ábrán szemléltetem

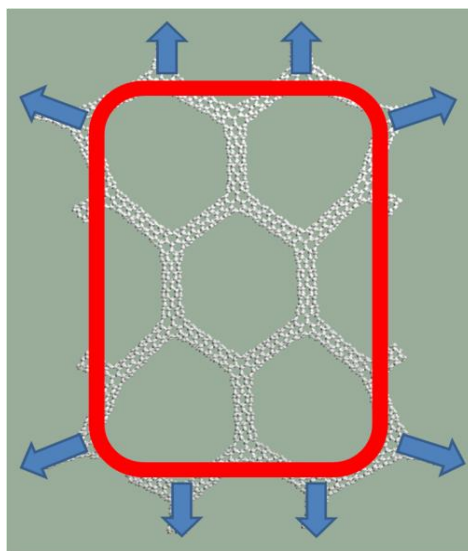


18. ábra: Szén nanocső hálózat a terhelésekkel

Miután a vizsgálataimat befejeztem, megállapítottam, hogy ez a hálózat is hasonló képen viselkedett, mint az eddigi szerkezetek. Az előző fejezetben említett többirányú terhelés hatására bekövetkező tagolódást itt is megfigyeltem. Kialakult a belső szerkezet, és a külső gyűrű is. Dolgozatom folyamán minden esetben megállapítottam, hogy a roncsolódási pontok a szerkezeten mindig a hétszög gyűrűk környezetében találhatók. A hálózat vizsgálatával ezt is bebizonyítottam. Az eredményemet a 19. és a 20. ábrán mutatom be.



19. ábra: Az elsődleges roncsolódási pont a hálózaton;



20. ábra: A hálózaton megtalálható gyűrű, melyen a roncsolódási pontok megjelentek

4. Új tudományos eredmények

- 1. tézis:** Szén nano szerkezetek molekuláris dinamikai szimulációival megmutattam, hogy a Brenner-potenciálfüggvénynek korrekciós függvénnyel való módosítása során a szerkezet gyenge keresztmetszetének meghatározása pontos marad. Ez a megállapítás azért fontos, mert a kémiai kötések energetikai potenciál függvényei ma még csak az egyensúlyi hely környezetében definiáltak pontosan.
- 2. tézis:** Egyenes szén nanocsövek terhelésvizsgálatainak szimulációival megmutattam, hogy a nagy rugalmasság a kötéshosszak megváltozása mellett a kötésszögeknek a jellemző változásaival, a kötések terhelés irányába való befordulásával is magyarázható. A húzás-szimulációk azt mutatják, hogy a kötések befordulása hamarabb kezdődik meg, amíg a kötéshosszak változása csak később alakul ki.
- 3. tézis:** Molekuláris mechanikai szimuláció alkalmazásával megállapítottam, hogy a legkisebb átmérőkülönbséggel megválasztott cikkcakk és karosszék típusú nanocsövekből álló aszimmetrikus Y elágazásoknál mindig a karosszék típusú nanocsöveknél következett be a roncsolódás.
- 4. tézis:** A molekuláris mechanikai húzás-szimulációk futtatásainak sorozatával megmutattam, hogy a szén nanocső Y elágazások szerkezetében megtalálható hétszög gyűrűk a gyenge keresztmetszetet pontosan meghatározzák. Egy szén nano szerkezetben a leggyengébb hely, azaz elsődleges roncsolódások, a hétszög gyűrűk közvetlen környezetben vannak.
- 5. tézis:** Azonos szén nanocsövekből álló Y elágazásoknak szerkezeti módosításai (hétszögyűrűk áthelyezései) és molekuláris mechanikai vizsgálatai után megállapítottam, hogy az eltérő csomóponti szerkezettel, de azonos átmérőjű csövekből álló elágazások között mechanikai tulajdonságban számottevő különbség nincsen.
- 6. tézis:** Megmutattam, hogy az Y elágazás csomópontjában a topológiai szerkezet megváltoztatásával, azaz a hétszög gyűrűk elmozgatásával a szerkezet gyenge pontja is eltolódik.
- 7. tézis:** Nagyobb hálózatok molekuláris dinamikai vizsgálatai során megállapítottam, hogy a húzó-igénybevétel hatására a szerkezetek kétféle képen viselkednek. A párhuzamos terhelés következtében a szerkezetben ébredő feszültségek a szerkezetet azon a nanocső szakaszon roncsolják a hétszög gyűrűk környezetében, ahol az erők koncentrálnak. A több irányból terhelődő szerkezet kettétagolódik. Egy belső részre melyben a feszültségek kisebbek, és egy külső gyűrűre, mely a terhelések nagy részét felveszi, ezáltal a roncsolódási pontok ebben a részben lesznek.

5. Következtetések és javaslatok

Az általam kidolgozott algoritmus egy kísérleti alapokra helyezett számítási módszer alapján becsüli meg a szerkezetek mechanikai igénybevétellel szembeni tulajdonságát. Az eddigi laboratóriumban végzett kísérleteknek a próbatestét nem tudták meghatározni. Úgy lehet következtetni a nanocső tulajdonságaira, hogy az átmérőből számolható illetve vehető ki a típus. Ebből következően az algoritmus használata előre meghatározott típusú nanocsővekből épült szerkezetek tulajdonságának becslésére használható.

A nanocső szerkezetek vizsgálata során egyértelműen beigazolódott, hogy a karosszék típusú nanocsővek topológiai felépítéséből következően (vannak olyan kötések a szerkezetben, melyek tengelyirányúak) ez a típus a leggyengébb. A szerkezetek mechanikai tulajdonságát vizsgálva arra a következtetésre jutottam, hogy a szerkezetben szükségszerűen fellelhető hétszög gyűrűk helyzete a szerkezet egészére vonatkozóan nem befolyásolják a mechanikai teherbírást. Viszont igen is befolyásolják a szerkezet gyenge pontját, oly módon hogy a hétszög gyűrűk közvetlen környezetében történt az elsődleges szakadás.

Nanocsővek rugalmasság megállapítottam, hogy miből tevődik össze egy nanocső nyúlása. Két fő részből áll a deformáció. Első részben a nanocsőben található atomi kötések a terhelés irányába fordulnak be, mindaddig, amíg az egymáshoz közeledő atomok el nem érik azt a helyet a szerkezetben, ahol az egymásra ható vonzó és taszító hatások még kiegyenlítik egymást. A második részben következik be az atomok egymástól való távolodása, azaz kezdenek el nőni a kötэшosszak.

A makro anyagokhoz nem hasonlítható a szén nanoszerkezet mechanikai igénybevétellel szembeni viselkedése. A hálózatok felépítése két részre osztható. Minden esetben van egy belső, testrész, és van egy, ezt a testet körülvevő héjszerkezet, mely a terhelés nagyobb részét veszi fel. Ezen a körbevevő héjszerkezeten alakulnak ki a roncsolódási pontok.

A tudomány fejlődése lehetővé fogja tenni, hogy a szén nanocsővekből kifejezetten a kitűzött célokhoz készítsenek megfelelő szerkezetet. Ebben az esetben ezek a szerkezetek oly módon lesznek megtervezhetők, mint egy ma használatos bármilyen szerszám vagy készülék. Algoritmusom számolási módszere alapul szolgálhat majd egy később kifejlesztésre kerülő 3D-s tervező szoftvernek. Ezzel a szoftverrel a szén nanocsővekből felépülő szerkezeteket lehet majd megmodellezni, illetve különböző mechanikai igénybevétellel terhelni. Meg lehet becsülni majd a szerkezet teherbíró képességét és a cél érdekében lehet módosítani a szerkezet felépítését.

6. Összefoglalás

Szén nanocső Y elágazások jelentősége két nagyon fontos tulajdonság miatt kiemelkedő:

- Mivel a szén nanocső Y elágazások 3 csatlakozó csőágból állnak, ezért alkalmas ipari technológia megtalálása után a molekuláris félvezető technika alapvető elemei lehetnek. A szakirodalom szerint már bizonyított, hogy szén nanoszerkezetek esetében a molekuláris méretű tranzisztorok Y elágazásokból készülhetnek.
- A szén nanocsövek az extrém magas szilárdságukat a nagyon erős kovalens kötésekkel rendelkező graféntól öröklik. Az extrém magas szilárdság azonban csak tengelyirányban adódik. A szén nanocső elágazások lehetnek azok a szerkezetek, amelyekből felépülő hálózatokban az extrém magas szilárdság a tér több irányában is adódik.

Ebben a munkában az utóbbi probléma, a szén nanocső Y elágazások és a belőlük felépülő hálózatok mechanikai tulajdonságainak vizsgálatát tűztem ki célul. Molekuláris mechanikai algoritmus segítségével húzás-szimulációkat végeztem először szén nanocső Y elágazásokon, azután Y elágazásokból álló kisebb-nagyobb hálózat szerkezeteken. Az algoritmus alapja az volt, hogy az atomi erő a kémiai kötések leíró energetikai potenciálfüggvény gradienseként határozható meg. A Brenner-potenciált választottam a számításokhoz. A Brenner-potenciál empirikus formula, de a kísérletekhez való illesztés csak az egyensúlyi környezet közvetlen környezetében bizonyított. A húzás-szimulációk során, terhelt szerkezeteknél azonban az atomi erő függvénynek az egyensúlyi helyzettől távolabbi szakaszaira is szükség van. Itt azonban a kísérleti adatokhoz való illesztés ma még csak nagyságrendileg megoldható. A munka első részében tehát meg kellett vizsgálnom, milyen feladatokra alkalmazható ilyen pontosság mellett realisan a molekuláris mechanikai algoritmus. Azt találtam, hogy realisan vizsgálható adott szén nanoszerkezet tönkremenetelének folyamata, a gyenge helyek meghatározása, valamint különböző szerkezetek tönkremenetelének összehasonlítása.

Különböző szerkezetű Y elágazások húzás-szimulációit végeztem el. Azt találtam, hogy a szerkezet topológiája meghatározza a tönkremenetelt, a gyenge helyek a hétszög gyűrűk közvetlen környezetében adódnak.

A húzás-szimulációk során megfigyeltem a kötések hosszának és a kötőszögeknek az alakulását. Azt találtam, hogy a folyamat első szakaszában a kötések befordulnak a terhelés irányába, a kötőhosszak növekedése csak később megy végbe, összességében a két jelenséggel együttesen magyarázható a szén nanoszerkezetek extrém rugalmassága.

Végül Y elágazásokból szerkesztett hálózatok kisebb-nagyobb részleteit vizsgáltam. A húzás-szimulációk eredményeiből megállapítást tettem arra, hogy különböző terhelési esetekben hol kezdődik meg a tönkremenetel.

7. Summary

Y branching in carbon nanotubes is of paramount importance because of at least two features:

- As Y branches contain 3 joint tube elements, they may become the basic units of molecular electronics provided that a proper industrial production technology is found. It has been proved in the literature that in the case of carbon nanostructures molecular size transistors may consist of Y branches.
- The extremely high strength of carbon nanotubes is due to the very strong covalent bonds of graphene. They exhibit this extremely high strength only in the axial direction. Carbon nanotube branching can be a structural unit which, organized into a network might allow the extension of extreme strength into various spatial directions.

This work aims at the investigation of the latter problem, the mechanical properties of carbon nanotube Y branches and of networks consisting of them. Tensile simulations were performed by molecular mechanical algorithm first on carbon nanotube Y branches then on smaller or larger network structures consisting of Y branches. The basis of the algorithm was that the atomic force can be determined as the gradient of an energetic potential function describing the chemical bonds. The Brenner potential was chosen for the calculations. The Brenner potential is an empirical equation, but the fitting to the experimental data is proven only in the immediate neighborhood of the equilibrium structure. In the tensile simulations, however, parts of the potential function farther from the equilibrium position are also needed. In such cases however, only an order of magnitude agreement with the experimental data can be achieved nowadays. In the first part of my work therefore I had to investigate what kind of problems can be solved realistically with the presently available precision of the molecular mechanical algorithm. I found that it is possible to study realistically the failure process of the given carbon nanostructure, it is possible to identify the weak sites and it is possible to compare the failure of various structures.

Tensile simulations of Y branches of various structures have been performed. It was found that the failure is determined by the topology of the structures, weak spots occurred in the immediate neighborhood of 7-membered rings.

During the tensile simulations the changes in bond length and bond angle values were monitored. It was found that in the first stage of the process the bonds turn towards the load direction, bonds become elongated only later, these two phenomena together explain the extreme elasticity of carbon nanostructures.

Finally smaller or larger portions of networks consisting of Y branches were investigated. From the results of the tensile simulation it was concluded where is the failure process initiated under various loading conditions.

8. Témával kapcsolatos fontosabb publikációk

Lektorált cikk világnyelven

Pataki, T., Zsoldos, I., Molecular mechanics simulations on carbon nanotube Y-junctions, Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2014 (under review) (IF.: 0.76*)

Pataki, T., Kári-Horváth, A. , Szakál, Z. , Drawing process of carbon nanotube "Y" junctions, MECHANICAL ENGINEERING LETTERS: R AND D : RESEARCH AND DEVELOPMENT 10, 2013 pp. 140-144.

Pataki, T., Kári-Horváth A., Carbon nanostructures behaviour on the strength of different atomic force function, MECHANICAL ENGINEERING LETTERS: R AND D : RESEARCH AND DEVELOPMENT 9, 2013 pp. 112-117.

Pataki, T., Zsoldos, I., Loading simulations of carbon nanotube junctions; MATERIALS SCIENCE FORUM 729: 2012 pp. 162-168.

Pataki, T., Szakál, Z., The symmetrical behaviour of carbon nanotubes junctions, SUSTAINABLE CONSTRUCTION & DESIGN 2, 2011 pp. 128-133.

Zsoldos, I., Kakuk, Gy., **Pataki, T.**, Theoretical Models for Some Possible Elements of Carbon Nanotubes Networks; MECHANICAL ENGINEERING LETTERS: R AND D : RESEARCH AND DEVELOPMENT 3, 2009 pp. 120-132.

Pataki, T., Kakuk, Gy., Zsoldos I., Dynamical Behaviour of Carbon Nanotube, DIAMOND AND RELATED MATERIALS 15, 2006 pp. 288-291., (IF.:1,935)

Lektorált cikk magyar nyelven

Pataki T., Nanoszerkezetek Szakítóvizsgálatának Szimulációja; GÉP 2011/1-2, 2011 oo. 64-66.

Pataki T., Szakál Z., Polimerek erősítésére alkalmas szén nanoszerkezetek mechanikai teherbírásának vizsgálata, Műanyag és Gumi 2014/3, 2014 oo. 112-114.

Pataki T., Molekuláris szimulációk szén nanoszerkezeteken, Anyagok világa 2014/3-4, 2014 8 o. (megjelenés alatt)

Pataki T., Kári-Horváth A., Műanyag alkatrészek erősítésének módszerei szén nanoszerkezetekkel, GÉP 2014/3, 2014 oo. 38-41.