

1. Nem-egyensúlyi megszilárdulási morfológiák és dinamikájuk

Az egyensúlytól távoli megszilárdulás folyamatát kontinuum (sűrűség funkcionál, Cahn-Hilliard, és fázismező) modellek és diszkrét módszerek (fürt dinamika) keretében tárgyaltuk. Ennek során:

(i) Kidolgoztuk a kétkomponensű ötvözetekben történő *kristálymag-képződés fázismező elméletét*. Az egykomponensű határesetben (*Lennard-Jones* és jég-víz rendszerek) megmutattuk, hogy ha a modellparamétereket egyensúlyban az ismert határréteg vastagság ill. felületi szabadenergia adatok segítségével rögzítjük, akkor még a nagy túlhűtéseknel megfigyelt magképződési sebességek is nagy pontossággal megjósolhatók [2, 3, 18]. A közel ideális Ni-Cu ötvözet esetén a modellünk kielégítő pontossággal adja meg az elektromágnesesen lebegtetett olvadékcseppek kritikus túlhűtését (azt a túlhűtését, melynél a magképződés perces időskálán zajlik).

A *Shih* és munkatársai által kifejlesztett *Ginzburg-Landau* sorfejtésen alapuló *sűrűség funkcionál technika*ra támaszkodva, kidolgoztuk a tércentrált és lapcentrált kristályos fázisok magképződésének mikroszkopikus elméletét [5]. Molekuláris dinamikai szimulációkból származó felületi szabadenergia és határréteg-vastagság adatok segítségével rögzítettük a modell paramétereket. Megmutattuk, hogy illesztő paraméter nélkül a modell jó egyezésben van a keménygömb folyadéokra vonatkozó pontos, Monte Carlo szimulációból származó eredményekkel.

Kifejlesztettük továbbá a keménygömb folyadékokban történő *kristálymagképződés részletesebb fázismező elméletét*, melyben a lokális állapot jellemzésére egy strukturális rendparamétert (fázismező) és a térkitöltést használtuk [13]. A modell paramétereket az egyensúlyi kristály-folyadék határfelületre vonatkozó molekuláris dinamikai szimulációkból származó adatok segítségével rögzítettük. Így mód nyílt a kritikus fluktuációk tulajdonságainak illesztő paraméter nélküli meghatározására. Megmutattuk, hogy modellünk lényegesen pontosabban adja meg a nukleációs gát Monte Carlo szimulációkból ismert magasságát, mint a klasszikus csepp modell. Vizsgálataink szerint ennek oka elsősorban az, hogy még a kritikus fluktuációk közepén sem valósulnak meg tömbi kristály tulajdonságok. Meghatároztuk a felületi szabadenergia görbületfüggését leíró Tolman-hossz méretfüggését. Megmutattuk, hogy míg a kis méreteknél pozitív és nagysága a másfél molekula-átmérő, a méret növekedésével nagysága csökken, és a molekuláris dinamikai vizsgálatoknak megfelelően a sík határesetben harmad molekula átmérőnek megfelelő negatív értéket vesz fel.

(ii) Kidolgoztuk az olvadt ötvözetekben zajló kristálymag-képződés, a *polikristályos megszilárdulás*, és az azt követő szemcsedurulás *egyesített fázismező modelljét*. A kristály-szemcsék különböző krisztallográfiai orientációjának megkülönböztetésére egy új, orientációs rendparamétert vezettünk be. Nagyméretű (7000×7000 ill. 10000×10000-es rácsokon végzett) szimulációk segítségével meghatároztuk a kristályosodás időfejlődését leíró Avrami-Kolmogorov exponens értékét az összetétel függvényében. Míg dendrites növekedés esetén az elméleti megfontolásokból adódó $p = 1 + d$ értéket kaptuk, ahol d a dimenziószám, kompakt növekedési morfológiáknál a kísérletekben megfigyelthez hasonló, időben változó exponens adódott [2, 3, 9, 12].

Fázismező elméletünket alkalmaztuk az erősen nem-egyensúlyi rendszerekben képződő polikristályos növekedési formák leírására [12, 23-25, 33, 34, 43-45]. Modellünk tartalmazza a diffúziós instabilitásokat, az új kristályszemcsék megszilárdulási fronton zajló nukleációját, valamint a polimer rendszerekben gyakran megfigyelt adott szögben történő polikristályos elágazás folyamatát. (Ez utóbbit az orientációs szabadenergia járulék metastabil minimuma teszi lehetővé.) Megmutattuk, hogy az idegen szemcsék által keltett orientációs rendezetlenség ill. az alacsony orientációs mobilitás következtében befagyó orientációs rendezetlenség hasonló morfológiai átalakulásra vezet az egykristály dendritek és a polikristályos ún.

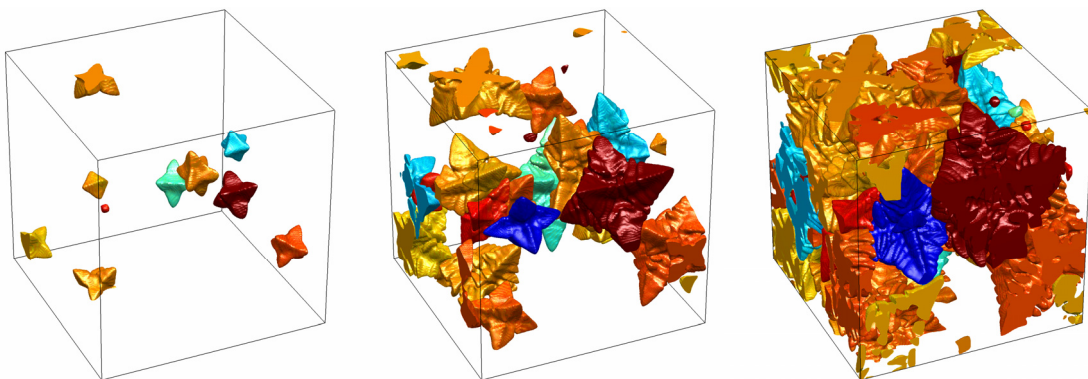
“moszat-szerű” alakzatok között. Egyik leglátványosabb sikerünk a nagyszámú, sugár-irányban megnyúlt kristallitból álló ún. szferolitos kristályok leírása. A szferolitos morfológia egyike a legelterjedtebb polikristályos alakzatoknak. Megtalálható elemi fémekben, fémötvözetekben, polimer műanyagokban, biopolimerekben, ill. vulkanikus kőzetekben. Anyagtudományi és technológiai fontosságuk mellett ezen alakzatok biológiai szempontból is érdekesek. Amiloid szálakból felépülő, részben kristályos szferolit mintázatok kialakulását figyelték meg az emberi szervezetben az Alzheimer- és Jacob-Creutzfeld kór, ill. a II. típusú cukorbetegség kapcsán, valamint vesekövek is képződnek szferolitos morfológiában. Megállapítottuk, hogy idegen kristályos szemcsék növekvő mennyiségű hozzáadásával morfológiai átmenet következik be a rendezett (egykristály) dendrites alakzat és a sűrűn elágazó fraktálszerű növekedési mintázat (polikristály) között.

A fázismező elmélet keretében modelleztük az agyaggal adalékolt vékony polimer rétegekben megfigyelt rendezetlen dendrites alakzatok képződését [14, 20, 23, 24]. A szennyező szemcsék hatását ún. orientáció pinning centrumok (rögzített orientációjú tartományok) bevezetésével vettük figyelembe. Megmutattuk, hogy a rendezetlen morfológia a dendrit-csúcsok szennyező centrumokon való eltérése során kialakuló polikristályos szerkezetből ered. A National Institute of Standards and Technology-ban (Gaithersburg, Maryland, USA) elvégzett kísérletek igazolták ezt a jóslatot.

Fázismező elméletünket alkalmaztuk a CO_2 -hidrát, – energetikai és környezetvédelmi szempontból egyaránt érdekes –, mélytengeri képződésére [16, 22, 42]. A modell paramétereit ismert tömbi termodinamikai adatok ill. nemzetközi együttműködésben (University of Bergen) végzett molekuláris dinamika szimulációk segítségével rögzítettük. Meghatároztuk a CO_2 hidrát növekedési sebességét és becslést adtunk a hidrátok nukleációs sebességének hőmérséklet- és koncentráció-függésére [16, 22]. További molekuláris dinamikai szimulációk segítségével pontosítottuk a fázismező modellen alapuló becsléseinket [42].

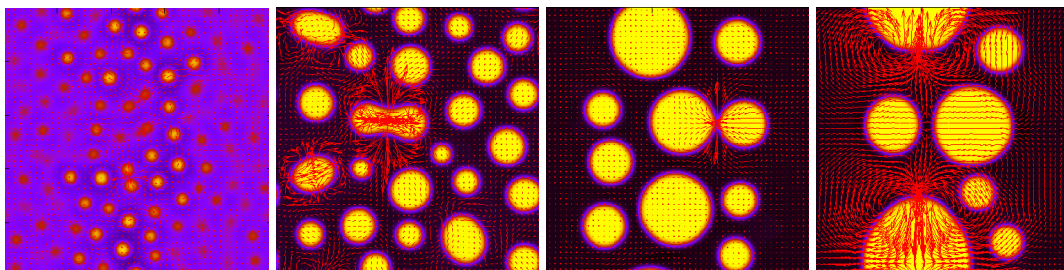
Olyan fázismező elméleti modellt fejlesztettünk ki az eutektikus megszilárdulás leírására, melynél a megszilárduló fázisok között, - a kísérletekkel összhangban -, jól meghatározott orientációs viszony van [17]. A modellen alapuló számítógépes szimulációk reális megszilárdulási morfológiákat ill. átalakulási kinetikát eredményeztek.

Végül kidolgoztuk a polikristályos fázismező elmélet háromdimenziós általánosítását [40, 41] (1. ábra), mely képes a kristályszimmetriák figyelembe vételére. Itt a kristály orientáció leírására a kvaternió reprezentációt alkalmaztuk.



1. ábra Véletlen orientációjú kristályok nukleációja és dendrites növekedése $\text{Al}_{50,8}\text{Ti}_{49,2}$ olvadékbán három dimenzióban az általunk kifejlesztett polikristályos fázismező elmélet szerint. A számolás $480 \times 480 \times 480$ rácson, periodikus határfeltétel mellett történt, a felületi szabadenergia 5%-os anizotrópiája mellett.

Kétdimenziós polikristályos fázismező modellünket kombináltuk a Navier-Stokes egyenletekkel, amivel lehetővé vált kétalkotós fázisszevárlódó folyadékok (2. ábra) megszilárdulásával és a sűrűségváltozással kapcsolatos jelenségek tanulmányozása [32].



2. ábra Folyadékbeli fázis-szétválás 25 at. % Bi tartalmú Al-Bi ötvözetben folyadékáramlás mellett. A számolás 500×500 -as rácson történt. A hőmérséklet lineárisan növekszik a bal- és jobbszélekről a függőleges középvonal felé, ami a középvonal felé mutató termokapilláris erő fellépésére vezet (Marangoni-hatás). A folyadékáramlás erősen felgyorsítja a cseppek koagulációját. A sebességteret piros nyilak mutatják.

(iii) *Fürt dinamikai számítások* és a Cahn-Hilliard elmélet segítségével az oxidüvegeken mért nukleációs sebességekből kiértékeljük az olvadásponti felületi szabadenergiát ill. a határreteg-vastagságot. Míg a normált felületi szabadenergiára $\alpha = 0.28 - 0.51$ adódott, a határreteg-vastagság a $d = 0.8 - 1.6$ nm tartományban változott. Megfigyeléseink szerint oxidüvegek esetén $\alpha \propto n^{-1/3}$, ahol n a formula-egységekben levő atomszám [6].

2. Rendezetlen rendszerek dinamikája

Vizsgálataink két egymással szoros kapcsolatban álló témakörben folytak. (i) A klasszikus rendszerek kritikus viselkedését és az átalakulásnál fellépő geometriai fürtök (klaszterek) tulajdonságait vizsgáltuk [1, 2, 8-10, 26, 28, 30, 36, 48]. Itt egyik meghatározó probléma a q -állapotú véletlen kötésű ferromágneses Potts modell fázisátalakulásának vizsgálata volt két- és három dimenzióban. Ugyanakkor tanulmányoztunk korreláltan rendezetlen rendszereket is (perkoláció, Ising modell). (ii) Nem-egyensúlyi folyamatokat vizsgálatunk rendezetlenség jelenlétében [11, 21, 27, 35, 37, 38, 46]. Az itt használt renormálási csoport módszereket rendezetlen kvantum rendszerek tulajdonságainak tanulmányozására is alkalmaztuk [15, 19, 29, 31, 39]. Elért eredményekről a továbbiakban kissé részletesebben írunk.

(i) A véletlen ferromágneses kötésű q - állapotú Potts modell termodinamikai tulajdonságait a nagy - q határesetben a magas-hőmérsékleti sorfejtés egyetlen diagramja határozza meg. A fenti diagram számítógépes felkutatására olyan kombinatorikus optimalizációs algoritmust fejlesztettünk ki, mely erősen polinom idő alatt dolgozik. Ez az algoritmus a szubmoduláris függvények első ilyen alkalmazását jelenti a statisztikus fizikában. A fenti algoritmussal két- és háromdimenziós rendszerek kritikus viselkedését tanulmányoztuk. A kétdimenziós modell kritikus exponenseite egzakt értékeket jósoltunk, melyek a numerikus eredményekkel jól egyeznek. Három dimenzióban az elsőrendű-másodrendű fázisátalakulás-váltást és a megjelenő trikritikus pont tulajdonságait elsőként vizsgáltuk az irodalomban.

A perkolációs folyamatot olyan közegben tanulmányoztuk, ahol az élbetöltési valószínűségek véletlenszerűek, de síkonként korreláltak. Az ilyen típusú rendezetlenség anizotrop perkolációs klaszterek kialakulására vezet. Monte Carlo típusú szimulációk

eredményei szerint gyengébb rendezetlenség mellett a perkolációs fázisátalakulás kritikus exponensei a rendezetlenség erősségétől függenek. Elegendően erős, de még véges erősségű rendezetlenségnél a kritikus perkolációs klaszter végtelenül anizotroppá válik, a kritikus exponensek pedig egy bolyongási analógia felhasználásával egzaktul kiszámolhatóak.

Komplex hálózatok a természetben és az emberi civilizációs tevékenység eredményeként számtalan helyen és formában létrejönnek. A hálózatokat alkotó elemek közötti kölcsönhatások különböző kooperációs viselkedéseket eredményeznek, melyek hatására fázisátalakulások jöhetnek létre. Az általános, ún. skála nélküli (scale free) hálózatok esetén az átlagtér közelítés valószínűleg egzakt eredményekre vezet. Megmutattuk, hogy általános modellek esetén hogyan konstruálhatóak meg az önkonzisztens egyenletek. A kapott kritikus viselkedés eltérő a hagyományos átlagtér módszerben megszokottól, a kritikus exponensek általában a hálózati csatlakozási fokot leíró exponenstől függenek.

(ii) A nukleációs folyamatoknál különböző reakció-diffúzió típusú jelenségek fontos szerepet játszanak. Ezen folyamatok stacionér állapotai a kontrol-paraméter (pl. a reakció sebességek hányadosa) változtatása esetén különböző nem-egyensúlyi fázisátalakulásokat mutatnak, melyek egyik legfontosabb univerzalitási osztálya az ún. irányított perkoláció (IP). Az IP folyamatot régóta nagyon pontos numerikus módszerekkel vizsgálják, de nem ismert egzakt eredmény, még a legegyszerűbb (1+1) - dimenzióban sem. További különös tény, hogy ezen alapvető univerzalitási osztály kísérleti megfigyelése mind a mai napig nem sikerült, mely valószínűleg a rendezetlenség jelenléte miatt van így, mivel hatására az univerzalitási osztály megváltozik. Az IP univerzalitási osztályba tartozó modellek prototípusát az ún. kontakt folyamatot rendezetlenség jelenlétében renormálási csoport (RCS) módszerrel és numerikus szimulációval vizsgáltuk. Legfontosabb eredményünk szerint kellően erős rendezetlenség esetén a rendszer kritikus tulajdonságait egy végtelenül rendezetlen fixpont szabályozza, mely izomorf a rendezetlen kvantum rendszereknél találttal. Ennek segítségével az (1+1) - dimenziós rendezetlen rendszer kritikus tulajdonságait egzaktul meghatároztuk. Gyengébb rendezetlenség esetén rendezetlenségtől függő kritikus exponenseket tartalmazó konvencionális fixpontok jelenlétét mutattuk ki.

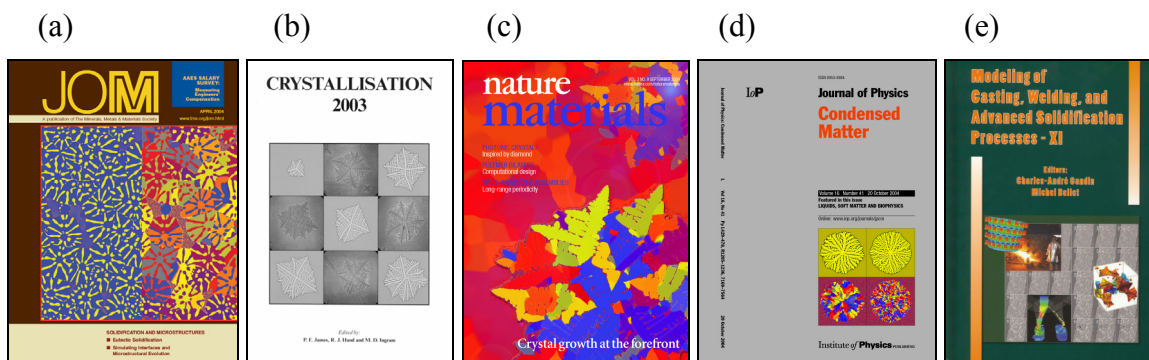
Egy másik vizsgálatokban hajtott rácsgázok stacioner és nem stacioner (pl. durvulási - coarsening) tulajdonságait tanulmányoztuk rendezetlenség jelenlétében. A hajtott rácsgázok prototípusa az egyszerű kizárási folyamat (asymmetric simple exclusion process - ASEP), melynek számos biológiai, kémiai és közlekedési alkalmazása ismeretes. Az ASEP esetén a részecskék egy egydimenziós rácstól üres szomszédos rácshelyeire ugorhatnak, ahol az ugrási ráták függhetnek (a) a részecskétől (részecske rendezetlenség), vagy a (b) rácshelytől (rácshely rendezetlenség). Vizsgálataink az ún. részlegesen aszimmetrikus folyamatra történtek, amikor a részecskék mindkét irányba elmozdulhatnak és a részecskék (rácshelyek) preferenciális ugrási iránya is véletlen változó. RCS analízissel és extrém érték statisztika alkalmazásával megmutattuk, hogy a modellben a leglassabb részecske mögött a többiek feltorlódnak és a stacioner sebesség, v , a rendszer méretével, L , a $v \sim L^{-z}$ összefüggés szerint tűnik el. A z dinamikai exponens részecske rendezetlenség esetén egzaktul meghatároztuk, és megmutattuk hogy annak értéke rácshely rendezetlenség esetén (z_{rh}) a $z_{rh} = z / 2$ összefüggést teljesíti. Ugyancsak vizsgáltuk az egydimenziós zérus hatótávolságú folyamatot (zero range process) rendezetlenség jelenlétében. A részlegesen aszimmetrikus változatban részecske kondenzációt találtunk és vizsgáltuk az áramot, a részecskék eloszlását és a durvulási folyamatot is.

Ferromágneses rendszerek nem-egyensúlyi dinamikai tulajdonságait vizsgáltuk felületek mellett, amikor a rendszert a magas-hőmérsékleti fázisból a kritikus pontjára hűtjük le. Megmutattuk, hogy amennyiben a felületi (térbeli) kritikus korrelációk elegendően gyorsan csengenek le, úgy a felületi mágnesezettség és az autokorrelációs függvény a tömbi viselkedéstől eltérő rövid-idejű relaxációt mutat. Szabad felület mentén a domén növekedés

helyett klaszter felbomlás is létrejöhet, aminek következtében a stacionér dinamikai korrelációk nyújtott exponenciális alakúak. Ez a jelenség a háromdimenziós Ising modellben is megfigyelhető és láthatónak kell lenni valós kísérletekben is.

3. Scientometriai mutatók ill. eredményeink tudományos visszhangja

Az OTKA azonosító feltüntetésével megjelent 48 publikációnk kumulatív impaktfaktora 147,89. A szerződés keretében megjelent publikációinkra már eddig is több, mint 250 független hivatkozás ismeretes. 2002 és 2006 közötti eredményeink kapcsán több, mint 30 meghívott előadás megtartására kértek fel bennünket nemzetközi konferenciákon ill. workshop-okon. Fázismező elméleti szimulációink öt tudományos kiadvány címlapján szerepeltek. Ez alatt az idő alatt három, a szerződésben elért eredményekkel kapcsolatos összefoglaló cikk megírására kértek fel. A 2004-es TMS konferencia JJ szekciójában elnyertük a "Trophy Award"-ot (a legjobb előadás díja). A Science News szerkesztősége a [24] cikkben közölt eredményeket a fizika összes ágát tekintve a 2004 során elért 15. legfigyelemreméltóbb eredménynek ítélte (ld. <http://www.sciencenews.org/articles/20041218/bob21.asp#physics>).



3. ábra A pályázat keretében végzett számítógépes szimulációk tudományos kiadványok címlapján: (a) *J. of Miner. Metals. Mater. folyóirat* 2004. áprilisi száma; (b) a "Society of Glass Technology, Sheffield" 2004-ben publikált konferencia kiadványa; (c) a *Nature Materials folyóirat* 2004. szeptemberi száma; (d) a *J. Phys.: Condens. Matter folyóirat* 2004. október 20-i száma; (e) az MCWASP konferencia 2006-ban megjelent kiadványa.

Hivatkozások:

A fenti anyagban szereplő hivatkozások a "Közlemények" listáján felsorolt publikációkra vonatkoznak.