

KRISTÁLYOS ÖNSZERVEZŐDÉS HATÁRFELÜLETEKEN: KÉTDIMENZIÓS KRISTÁLYOK

Tegze György, Tóth Gyula, Gránásy László
MTA Wigner F. K. Sz. F. I.

Határfelületeken adszorbeálódó részecskék gyakran mutatnak kristályos rendeződést. Ez az elsőrendű fázisátalakulás több méretskálán is megfigyelhető, kezdve a folyadékfelületen lebegő néhány mikrométeres kolloid részecskéktől a nanorészecskéken át az egykristály-felületen megkötött atomokig és molekuláig. A tömbi anyagoktól eltérően a határfelületeken a részecskék kollektív, hidrodinamikai jellegű mozgása gátolt (a rendszer túlcillapított), a részecskék túlnyomó részben véletlenszerű bolyongással, diffúziósan közlekednek. A diffúziós dinamika egyik következménye, hogy a határfelületen kialakuló kétdimenziós kristályok változatos – gyakran ujjas, elágazó vagy fraktálszerű – mintázatokat mutatnak. Az önszerveződés és a mintázatképződés jobb megértése utat nyithat különleges tulajdonságú – például szuper hidrofób, kémiaiilag aktív katalitikus, biokompatibilis, különleges elektromos vagy nemlineáris optikai tulajdonságú – felületek előállításához.

A létrejövő mintázatokat megjelenési formájuk alapján két csoportba sorolhatjuk: egyedi kristálysíkokkal határolt, úgynevezett fazettált kristályok (1. ábra), illetve nem fazettált kristályok, amelyek pereme minden kristálytani orientációjú határfelületet tartalmaz. Az eltérő megjelenési formákat az egyensúlyi kristály-folyadék felületi feszültség (statikus hatás), illetve a perem kiépülésének, azaz az új részecskék csatlakozásának (dinamikus hatás) irányfüggése magyarázhatja. Az irányfüggés (más néven anizotropia) elméleti modellezését megnehezíti, hogy növekedés közben a fenti két hatás nem választható el egyértelműen, illetve az, hogy az anizotropia erősen függ mind az anyagi paramétereiktől, mind a fizikai körülményektől, mint például a hőmérséklet és a túltelítés (sűrűség).

Az Atomi Felbontású Fázismező-elmélet

A mintázatképződést leíró fenomenologikus kontinuum-modellek a kristály-folyadék határfelület irányfüggő tulajdonságait jellemzően explicit módon tartalmazzák (azaz a kísérletek eredményeit beépítjük a modellbe), emellett általában nem veszik figyelembe az anizotropia hőmérséklet-, illetve túltelítésfüggését. Ez alól kivételt képeznek azok a klasszikus sűrűségfüggő elméletek, amelyek a kristályos fázis leírásánál megtartják a kristályrács szimmetriáját, így automatikusan irányfüggő módon tartalmazzák a kristály egyes tulajdonságait, mint például a rugalmas állandókat vagy a kristály-folyadék határreteg felületi feszültségét. E sűrűségfüggő elméletek diffúziós dinamikával kombinálva alkalmasak lehetnek mind a fazettált, mind a

nem fazettált kristályos mintázatok leírására. A továbbiakban egy egyszerű időfüggő sűrűségfüggő elméletet, az Atomi Felbontású Fázismező-elméletet (angolul Phase-Field Crystal) használunk a mintázatok kialakulásának tanulmányozására. Az inhomogén rendszer szabadenergiáját – a sűrűségfüggő elméletekben megszokott módon – az egyrészecskés-sűrűség-függvény funkcionáljaként adjuk meg [2]:

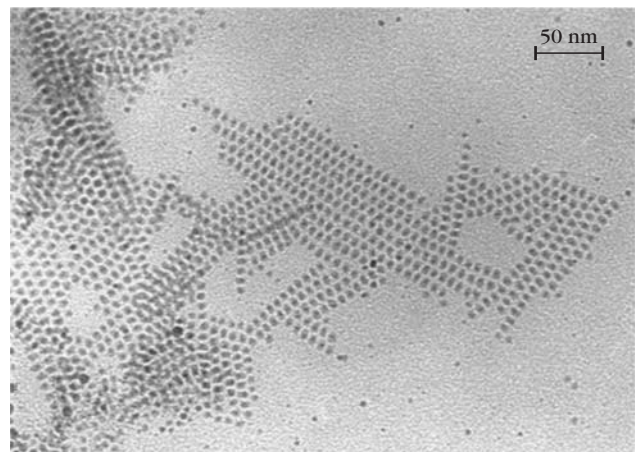
$$F = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{\Psi}{2} \left[\varepsilon + (1 + \nabla^2)^2 \right] \Psi + \frac{\Psi^4}{4} \right\}, \quad (1)$$

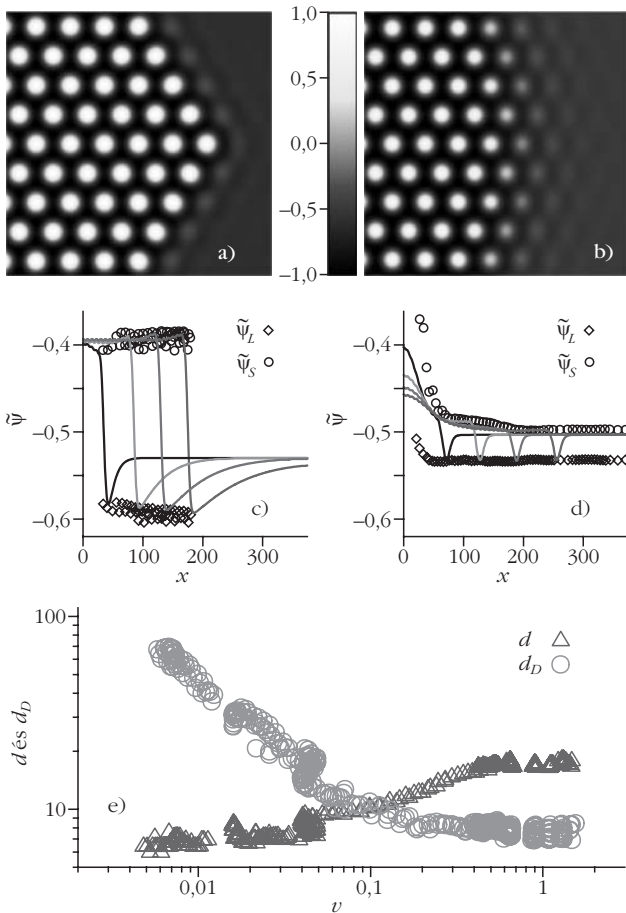
ahol $\Psi(\mathbf{r}, t)$ a skálázott, referenciához normált egyrészecskés-sűrűség, míg az ε modellparaméter az egyensúlyi kristály-folyadék határfelület vastagságát szabályozza. Látható, hogy a fenti funkcionál magasabb rendű téroperátort ($\Psi \nabla^4 \Psi$) és nemlinearitást (Ψ^4) tartalmaz, s e két tag már elegendő ahhoz, hogy a modell stabil (rács)periodikus sűrűségfüggvényeket is képes legyen leírni. Az Atomi Felbontású Fázismező-elméletben a rendszer időfejlődését diffúziós dinamikával írjuk le:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \Psi} + \zeta, \quad (2)$$

ahol $\delta F / \delta \Psi$ a szabadenergia első funkcionális deriváltját jelöli, míg ζ egy konzervatív Langevin-zaj, amely a rendszerben jelenlévő termikus fluktuációkat reprezentálja. A rácsperiodikus megoldások létezése lehetővé teszi a különböző orientációjú kristály-folyadék határfelületek tanulmányozását is, azaz a modell természetes módon tartalmazza a kristály-folyadék egyensúlyi felületi feszültségének anizotropiáját, illetve a kinetikus anizotrópiát is [3].

1. ábra. Fazettált kristállyá szerveződő molekuláris ezüst monoreteg [1].





2. ábra. A kristály-folyadék határfelület közeli pillanatképen a) diffúzióvezérelten növekvő fazettált kristály, b) kinetikavezérelten növekvő izotróp kristály; Az átlagsűrűség ψ időfejlődése a határfelületen keresztül c) diffúzióvezérelt növekedés esetén, d) kinetikavezérelt növekedés esetén. ψ_s , illetve ψ_L a kristályos és a folyadék fázis átlagsűrűségét jelöli a határfelület két oldalán. e) A kristály-folyadék határréteg d vastagsága és a d_p diffúziós úthossza a kristály v növekedési sebességének függvényében.

A túltelítés hatása a kristály-folyadék határfelületre

Vizsgálatunk során olyan ϵ paramétert választottunk, ahol egyensúlyban a kristály-folyadék határfelület keskeny és az egyensúlyi kristályalak fazettált. A rendszerben a túltelítést (átlagsűrűség) változtatva hangoltuk a kristályos fázis növekedési sebességét, és ennek függvényében vizsgáltuk a kristály-folyadék határfelület tulajdonságait és a növekedési mintázatokat [4].

A határfelületet megvizsgálva elmondható, hogy kis túltelítések (egyensúlyhoz közel) esetén a kristály-növekedés lassú és diffúzióvezérelt, míg a határfelület keskeny és fazettált (2.a ábra). Nagy túltelítésen végzett szimulációk esetében a növekedés gyors, a határfelület széles és nem fazettált (2.b ábra). A növekedést ebben az esetben felületkinetika-vezéreltnek (a továbbiakban röviden kinetikavezéreltnek) nevezzük, mivel a kiépülő perem alakját az új részecskék beépülésének irányfűgése határozza meg.

Mindkét esetben jól megfigyelhető a kristályban kialakuló periodikus rend, a sűrűségcsúcsok a kristályrácsbeli atomi pozícióknak feleltethetők meg, míg az átlagsűrűség az egyes pozíciók átlagos betöltöttségét adja meg.

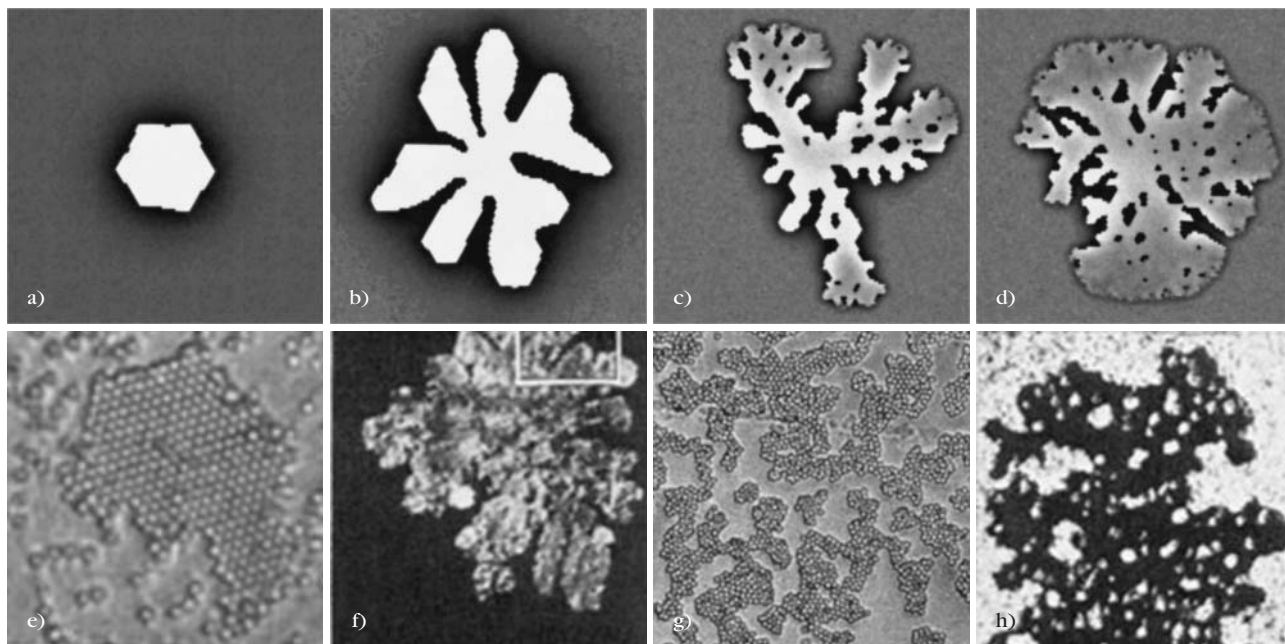
A kristályosodás dinamikájának eme megváltozását a hibaszerkezet módosulása indokolhatja, ugyanis nagy növekedési sebesség esetén üres rácshelyek, vakanciák fagynak a kristályba. Habár a modell a vakanciákat expliciten nem tartalmazza, a fenti jelenségre utal, hogy a megszilárduló kristály átlagos sűrűsége megegyezhet a folyadék sűrűségével, azaz az egyes rácshelyek átlagos betöltöttsége a diffúzióvezérelt módushoz képest jelentősen csökkenhet.

Az átlagsűrűség változását a határfelületen keresztül a 2.c–d ábrák mutatják. Jól megfigyelhető, hogy a diffúzióvezérelt esetben a kristály jelentősen sűrűbb a folyadéknál (2.c ábra) és időben előrehaladva a kristály előtt egy alacsony sűrűségű kiürült réteg fejlődik ki. A kinetikavezérelt megszilárdulás esetén a határfelületen ugyan kialakul egy kisebb sűrűségű réteg, de annak szélessége időben nem fejlődik, és a tömbi kristály, illetve a folyadék átlagsűrűsége közel azonos.

Az előzőekben megmutattuk, hogy a diffúziós réteg szélessége összefügg a kristály-folyadék határréteg dinamikus viselkedésével, valamint azt is, hogy a határréteg szélessége jelentősen eltér a diffúzióvezérelt és a kinetikavezérelt esetben. Arra a kérdésre, hogy adott körülmények között milyen kristályosodási dinamikát várhatunk, választ ad e két eredmény összevetése. A 2.e ábrán a kristály növekedési sebességének függvényében ábrázoljuk a két karakterisztikus hosszt, amelyek adott növekedési sebességnél átmetszenek. A dinamika módusváltása éppen ott történik meg, ahol a két hossz összemérhetővé válik.

Növekedési dinamika és mintázatképződés

A továbbiakban megvizsgáljuk, hogy a határfelület dinamikája hogyan befolyásolja a két dimenzióban kialakuló kristályos mintázatokat. Kis túltelítés esetén a teljes kristály növekedését a fő kristálysíkok irányában tapasztalt növekedés uralja, így a jellemző alak kompakt hatszöges (3.a ábra). Ebben az esetben a kristály növekedése az egész határfelületen diffúzióvezérelt, amit jól mutat a kristály körül kialakult széles, kis sűrűségű diffúziós réteg, illetve az, hogy a folyadék és a kristály átlagsűrűsége jelentősen eltér. A túltelítést növelve, de még a diffúzióvezérelt tartományban először a kristály „ujjasodása” figyelhető meg (3.b ábra), ez a jelenség Mullins–Sekerka-féle diffúziós instabilitásként ismert a szakirodalomban. Továbbhaladva a nagyobb túltelítések felé kinetikavezérelt dinamikával növekvő felületek jelennek meg, amelyek érdekes módon egyszerre létezhetnek a diffúzióvezérelt határfelületekkel. Az eltérő dinamikával képződő határfelületek fraktálszerű mintázatokat hozhatnak létre (3.c ábra), míg a túltelítést még tovább növelve porózus mintázatokat is kaphatunk.



3. ábra. Kétdimenziós kristálymintázatok termikus fluktuációk jelenlétében. Az Atomi Felbontású Fázismező-elmélet eredményei (átlagsűrűség-térkép) (felső sor) és A. T. Skjeltorp kétdimenziós kolloid kristályokról készített mikroszkópos felvételei (alsó sor). A túltelítés balról jobbra nő: a) és e) kis túltelítés esetén kompakt hatszöges fazettált növekedés; b) és f) nagyobb túltelítés esetén ujjas mintázat; még tovább növelve a túltelítést c) és g) fraktálszerűen elágazó majd d) és h) porózus a mintázat.

Eredményeinket a kétdimenziós kolloid kristályosodásra végzett kísérletek megfigyeléseivel (3.e–h ábra) összevetve jó egyezést tapasztalunk, ami arra enged következtetni, hogy az egyidejű kinetika- és diffúzióvezérelt kristály-folyadék frontnövekedési módusok versengése magyarázatot ad a kísérletekben tapasztalt mintázatok keletkezésére.

Összességében elmondható, hogy az Atomi Felbontású Fázismező-elmélet jellegében helyesen írja le a határfelületeken végbemenő kristályosodási folyamatok során keletkező mintázatokat. Ez az egyszerű modell – mivel a kristályos állapot rácsperiodikus függvényekkel írja le – természetes módon tartalmazza az egyensúlyi kristály-folyadék határreteg irányfüggő tulajdonságait (a felületi feszültség anizotrópiája), valamint a diffúziós dinamika számot ad a kinetikus anizotrópiáról is. A mozgásegyenlet numerikus megoldásának segítségével sikerrel modelleztük a kétdi-

menziós kolloidokban megfigyelt kristályos mintázatok kialakulását. Azt találtuk, hogy a kísérleti megfigyelésekkel összhangban a kristály-folyadék határreteg időbeli fejlődése alapvetően kétféle módon mehet végbe: a szokásos diffúzióvezérelt frontterjedés mellett egy felületi kinetika által vezérelt módus is található, s ezek versengése a kristályos mintázatok széles választékának megjelenéséhez vezet.

Irodalom

1. S. A. Harfenist et al.: Highly oriented molecular Ag nanocrystal arrays. *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 13904.
2. K. R. Elder, M. Grant: Modeling elastic and plastic deformations in nonequilibrium processing using phase field crystals. *Phys. Rev. E* **70** (2004) 051605.
3. G. Tegze et al.: Diffusion-controlled anisotropic growth of stable and metastable crystal polymorphs in the Phase-Field Crystal Model. *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 035702.
4. G. Tegze, G. I. Tóth, L. Gránásy: Faceting and branching in 2D crystal growth. *Phys. Rev. Lett.* **106** (2011) 195502.

A HÍRES PARITÁSSÉRTÉS-KÍSÉRLETRŐL

Hargittai Magdolna

BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék és MTA

Ki is volt *Chien-Shiung Wu*? Amerikai kísérleti fizikus (1912–1997), aki elsősorban a paritássértést bizonyító kísérlettel írta be magát a fizika történetébe. Kínában született 1912-ben. Egyetemi tanulmányai után az Egyesült Államokba ment, ahol 1940-ben Kaliforniában, a Berkeleyi Egyetemen szerezte meg doktorátusát. Hivatalosan *Ernest O. Lawrence* No-

bel-díjas (1939) fizikus volt a témavezetője, de munkáját egy másik későbbi Nobel-díjassal (1959), *Emilio Segrè*vel végezte. Már ekkor felhívta magára a figyelmet; amennyiben megállapította, hogy az urán radioaktív bomlásakor kétféle láncreakció során radioaktív xenon keletkezik – ez a megfigyelés később fontos volt az úgynevezett reaktor-mérgezés