

Overduin is láthatósági ablak bevezetésével, az ezen ablakra vett integrál maximalizálásával véli felfedezni a helyes leírást, a napsugárzás és a szem érzékenysége közti kapcsolat magyarázatát. Ám okoskodása lényegében ugyanazt a hibát tartalmazza, ami a kifogás volt: ő is kitünteti a hullámhosszat a frekvenciához képest. A másik eltérés az itt közölt optimalizációs elképzeléstől az, hogy ő az ablak abszolút szélességét veszi adottnak, mi pedig nem az intervallumot, hanem a végpontok arányát vesszük adottnak.

Az 1. és a 3. táblázat összevetésével láthatjuk, hogy a különböző optimalizálási követelményekből levonható következtetések közel azonosak mind az 5800 K-es feketetest-sugárzásra, mind a számításainkhoz felhasznált mért napsugárzásra. Tehát a napsugárzás esetünkben is közelíthető 5800 K-es feketetest-sugárzással, ami régóta közismert.

Arra, hogy a hullámhossz szerinti maximumokra alapozott érvelés jól illeszkedik a tényleges láthatósági görbéhez, sőt jobban, mint akár a frekvenciára, akár az energiaoptimumra alapozott érvelés, két magyarázat képzelhető el:

1. Az evolúció során a látásra nem a fekete sugárzás, még csak nem is – vagy pontosabban nemcsak – a napspektrum gyakorolható döntő befolyást, hanem más tényezők, például a konkrét környezetben lévő – a létért való küzdelemben fontos – másodlagos fényforrások által visszavert és szórt napfény, amelynek spektrális eloszlását legfeljebb becsülni lehetne.

2. A másik elképzelhető, de általunk valószínűtlennek tartott magyarázat szerint létezik valami olyan feltáratlan tényező a látás mechanizmusában, amely a hullámhossz szerinti eloszlást kitüntetetté teszi például a frekvencia szerinti eloszláshoz képest is.

Köszönetnyilvánítás

A munkát részben az OTKA T-42708 számú pályázata támogatta. A szerzők köszönetet mondanak *Chbris A. Gueymard*nak, a Solar Consulting Services kutatóintézet (Edgewater, Florida, USA) kutatójának, *Wenzel Klára* egyetemi magántanárnak (BME, Mechatronika, Optika és Műszertechnika Tanszék) és *Verbás József* egyetemi tanárnak (BME, Kémiai Fizika Tanszék) értékes segítségükért.

Irodalom

1. A. NUSSBAUM, R.A. PHILLIPS: *Modern optika mérnököknek és kutatóknak* – Műszaki Könyvkiadó 1982. 367. o., A mű eredeti címe: *Contemporary Optics for Scientists and Engineers* – Prentice Hall Inc.
2. F. JENKINS ET AL.: *Optika* (szerk. *Ábrahám György*) – Panem Kft., 1997, 473. o.
3. University of New Hampshire, Astronomy, *Course Review*, part 7. <http://www-ssg.sr.unh.edu/406/Review/rev7.html>
4. http://home.cwru.edu/~sjr16/advanced/sun_ourstar.html – Case Western Reserve University honlapja
5. N.I. KALITYEVSKIJ: *Vólnovaja optika* – Izdatyelsztvo Nauka, Moszkva 1971, 13. o. (orosz nyelven)
6. CSEREPES L., PETROVAI K.: *Kozmikus fizika* – Egyetemi jegyzet, ELTE, 2. kiadás, Budapest, 2002.
7. NAGY K.: *Termodinamika és statisztikus mechanika* – Tankönyvkiadó, Budapest, 1991.
8. C.A. GUEYMARD, H.D. KAMBEZIDIS: *Solar Spectral Radiation* – in: *T. Muneer et al.: Solar Radiation & Daylight Models* – 2nd ed., Elsevier, 2004, Ch 5, 221–301
9. MOLNÁR G., BLAHA B., HORVÁTH G.: *Látás az ibolyán túl* – Természet Világa, 1997. április, 155–159
10. BUDÓ Á.: *Mechanika* – Tankönyvkiadó, Budapest, 1988.
11. *MSZ 9620, Fénytechnikai terminológia*
12. Renewable Resource Data Center honlapja: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/ASTMG173/ASTMG173.xls>
13. D.M. GATES *Biophysical Ecology* – Springer-Verlag, Heidelberg–Berlin–New York, 1980.
14. G. HORVÁTH, J. GÁL, T. LABHART, R. WEHNER: *Does reflection polarization by plants influence colour perception in insects?* The Journal of Experimental Biology 205/21 (2002) 3281–3298
15. BARTA A., MIZERA F., HORVÁTH G.: *Miért érdemes az égboltfény polarizációját az ultraibolyában érzékelni?* – Fizikai Szemle, 54(2004) 401–408
16. J.M. OVERDUIN: *Eyesight and the solar Wien peak* – Am. J. Phys. 71/3 (March 2003) 216–219

A POLIKRISTÁLYOS MEGSZILÁRDULÁS TÉRELMELETI MODELLEZÉSE

Gránásy László, Pusztai Tamás, Börzsönyi Tamás
MTA SZFKI, Budapest

Legtöbb szerkezeti anyagunk polikristályos szerkezetű, azaz nagyszámú kristályszemcsekből épül fel, amelyeknek méret, összetétel, alak stb. szerinti eloszlása, a *mikroszerkezet* határozza meg az adott anyag fizikai és korróziós tulajdonságait. A fémekkel kapcsolatos több ezer éves gyakorlat és a több mint száz évre visszatekintő tudományos vizsgálatok ellenére a polikristályos anyagok képződésének részletei csak kevéssé ismertek. A polikristályos anyagokat formálisan az alábbi két csoportba sorolhatjuk be:

a) Anyagok, melyeket a nukleálódó és egymással ütköző egykristályok kölcsönhatása során létrejövő „habszerű” *szemcsehatár-hálózat* jellemez. Ez a mikroszerkezet a legtöbb anyagtudós jó ismerőse, minthogy gyakori jelenség az öntéssel létrehozott kristályos anyagokban.

b) *Polikristályos növekedési alakzatok*, melyeknél új, eltérő kristálytani orientációjú szemcsék képződnek a megszilárdulási fronton.

Az 1. ábra a polikristályos szerzetek morfológiai gazdagságát illusztrálja. Az egymással versengő nukleációval és növekedéssel létrejövő habszerű szemcsehatár-hálózat az 1.a ábrán látható. Polikristályos dendrites mintázat figyelhető meg az 1.b ábrán, mely elegendően hosszú idő után az 1.a ábrán látható alakzathoz hasonlóvá válhat. Polikristályos növekedési formák láthatók az 1.c–1.i ábrákon. A közelmúltban végzett kísérletek szerint kristályos szemcsék hozzáadásával az egykristály dendrites megszilárdulási forma polikristályos „szédelgő” dendrité alakítható (1.c ábra). Jellegzetes polikristályos növekedési mintázat a műanyag bevásárlószatyrok anyagában is megtalálható *szferolit* (1.d ábra). Ez az alakzat az anyagok meglehetősen széles körében figyelhető meg, többek között elemi szelénben (Se), noduláris öntöttvasban és különféle ásványokban is. Egyes esetekben a szferolitok képződése a két végén szétterülő *kristálykévék* (1.e

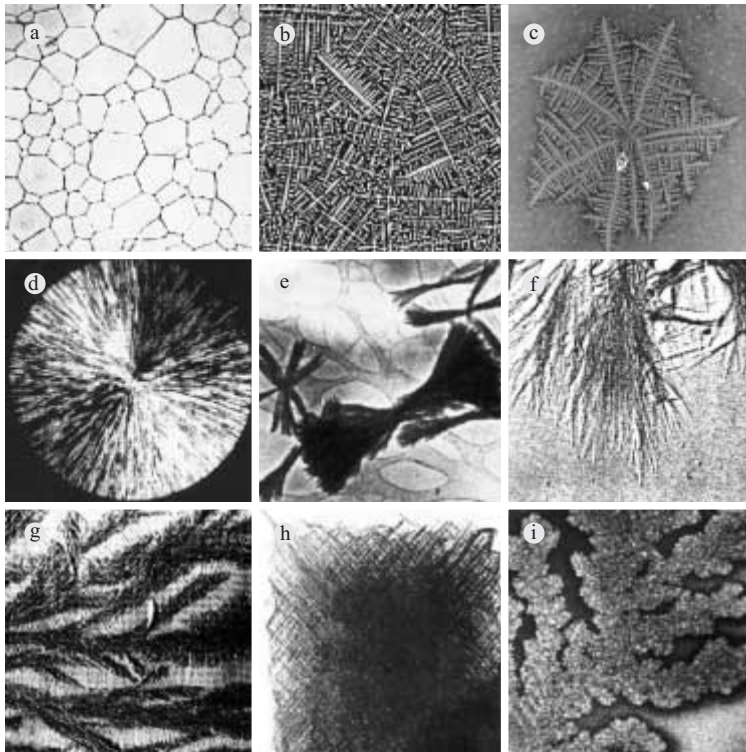
ábra) létrejöttével kezdődik, melyek aztán kevésbé térkitöltő, virágszerű mintázatokká fejlődhetnek (lásd *1.f és 1.g ábrák*). Közel merőleges elágazás esetén úgynevezett *kvadritok* jönnek létre (*1.h ábra*). A rendezetlen polikristályos növekedés gyakran *fraktálszerű*, ágas-bogas szerkezetekre vezet (*1.i ábra*). Bár az *1. ábrán* látható bonyolult alakzatokat létrehozó mikrofolyamatok általában kevésbé ismertek, a kristálycsíra-képződés (*kristálynukleáció*), a diffúziós instabilitások, a kristályszimmetriák és az idegen részecskék várhatóan fontos szerepet játszanak létrejöttükben.

A polikristályos megszilárdulás leírásához tehát olyan elméletre van szükség, amely alkalmas mind a *kristálycsíra-képződés*, mind a *kristálynövekedés* leírására. A modern statisztikus fizikai módszerek és a rohamosan növekvő számítástechnikai kapacitás kombinációjával korábban megoldhatatlannak tűnő problémákra találhatunk megoldást. Az elmúlt évtized tapasztalatai alapján a fázismező-elmélet (*phase field theory*) a számítógépes anyagtudomány egyik leghatékonyabb módszerének bizonyult [1, 2]. Ebben az egyszerű, klasszikus térrelméleti modellben a kristály–folyadék átmenetet a lokális fázisállapotot jellemző ϕ fázismező írja le, melynek időfejlődése más, lassan változó mezők (pl. összetétel, hőmérséklet, orientáció) időfejlődéséhez csatolódik.

A továbbiakban azt vizsgáljuk, hogy ez a modell alkalmas-e a kristálycsíra-képződés, illetve polikristályos megszilárdulás leírására. Ennek kapcsán összefoglaljuk a kristálynukleáció és polikristályos megszilárdulás térrelméleti modellezése területén elért legújabb eredményeinket [3–7]. Olyan bonyolult jelenségeket tárgyalunk, mint az eltérő kristálytani orientációjú kristályszemcsék képződése és egymással versengő növekedése, illetve komplex polikristályos megszilárdulási mintázatok képződése. Ez utóbbi keretében a rendezetlen („szédelő”) dendritok, szferolitok és fraktálszerű polikristályos aggregátumok kialakulását vizsgáljuk. Végül olyan idegen anyag („fal”) jelenlétében zajló folyamatokat modellezünk, mint a heterogén nukleáció, idegen részecskék és a kristályosodási front kölcsönhatása, illetve korlátozott térben (csatornáknak, ill. porózus közegekben) végbemelő fagyás. Mielőtt a fázismező-elméleti eredmények ismertetését megkezdénénk, felidézünk néhány, a polikristályos megszilárdulás alapvető folyamataival, a nukleációval és kristálynövekedéssel kapcsolatos eredményt.

Kristálycsíra-képződés

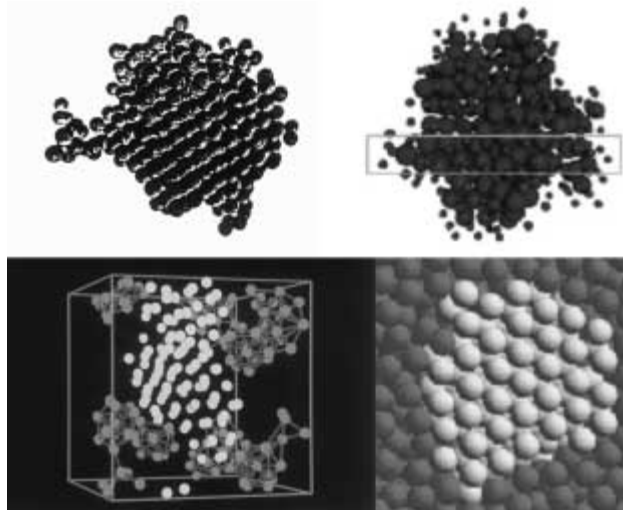
Az olvadáspontjuk alá hűtött homogén folyadékok fagyása *heterofázisú* fluktuációk véletlen kialakulásával kezdődik, melyek belsejében a kristályoshoz hasonló atomi rend figyelhető meg (*2. ábra*) [8–11]. A heterofázisú fluktuációk szabadenergiája durván két részre bontható, egy negatív térfogati és egy pozitív felületi tagra. Kis méreteknél az

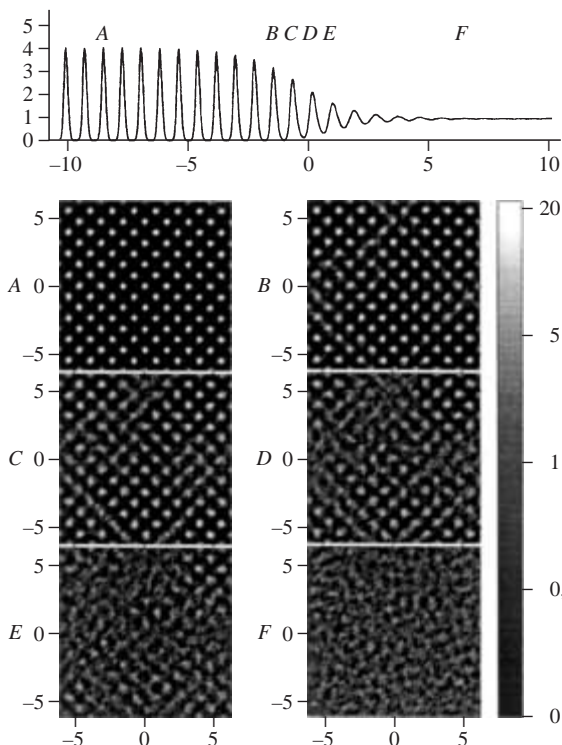


1. ábra. Polikristályos mikroszerkezetek. (a) Versengő nukleáció és növekedés során létrejövő habszerű mikroszerkezet. (b) Polikristályos dendrites szerkezet, melyet versengő nukleáció és növekedés hozott létre a $(\text{ZnO})_{61,4}(\text{B}_2\text{O}_3)_{38,6}(\text{ZnO})_{28}$ oxidüveg kristályosodása során. (c) Agyaggal adalékolt polimer keverékben kialakuló „szédelő” dendrit. (d) Szferolit tiszta szeléniumban. (e) Kristálykévek polimer rétegben. (f) Növényyszerű növekedési forma poliglicinben. (g) Polietilén szferolit részlete n-paraffin jelenlétében zajló kristályosodás során. (h) Közel derékszögű elágazással képződő kvadrit izotaktikus polipropilénben. (i) Réz elektródpozíciója során kialakuló fraktálszerű polikristályos aggregátum.

utóbbi dominál, így a heterofázisú fluktuációk szabadenergiája maximumot mutat a méret függvényében. A maximumnak a kritikus fluktuáció vagy *nukleusz* felel meg, melynek képződési szabadenergiája W^* . Azok a fluktuáci-

2. ábra. Kristályos heterofázisú fluktuációk nemegyensúlyi folyadékban. Balra fenn: Lennard–Jones-folyadékban (szimuláció, [8]), jobbra fenn: kolloid szuszpenzió (kísérlet [9]); balra lenn: Lennard–Jones-üvegben (szimuláció [10]), jobbra lenn: keménygömb-folyadékban (szimuláció [11]). Vegyük észre, hogy a fluktuációk közepe kristályszerű atomi elrendeződést mutat.



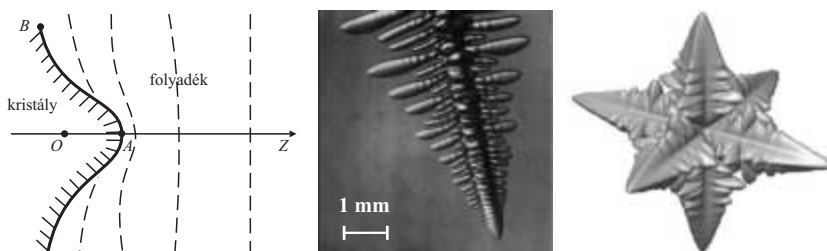


3. ábra. Kristály–folyadék határréteg a keménygömb rendszerben (molekuláris dinamika szimulációja [12]). A távolságok molekulaátmérő egységben mérve láthatók. Alul az A, B, ..., F pozíciókhoz tartozó idő-átlagolt részecskesűrűségek láthatók.

ők, melyek nagyobbak ennél a kritikus méretnél, jó eséllyel tovább növekednek, míg a kisebbek nagy valószínűséggel elbomlanak. Másképp fogalmazva, a kristályos fázis megjelenéséhez a rendszernek véletlen fluktuációkkal át kell jutnia egy termodinamikai gáton. Ez a folyamat a kristálycsíra-képződés, vagy más néven kristály nukleáció. Az emberi időskálán zajló kristályosodási folyamatok esetén a kritikus fluktuációk néhány száz – néhány száz molekulaatmért tartalmaznak. Minthogy a kristály–folyadék határréteg vastagsága néhány molekulaátmérő (3. ábra) [12], a kritikus fluktuációk lényegében csak határrétegből állnak. A nukleáció sebessége (egységnyi idő alatt, egységnyi térfogatban képződő kritikus fluktuációk száma) a kritikus fluktuáció szabadenergiájával hozható kapcsolatba:

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{W^*}{kT}\right), \quad (1)$$

4. ábra. Balra: a növekedési front instabilitása a lokális kitüremkedések képződésével szemben (Mullins–Sekerka-instabilitás), a szaggatott vonalak az azonos hőmérsékletű helyeket jelölik, a legalacsonyabb hőmérséklet jobbra található. Középen: növekedésben levő dendrites szukcinonitril kristály. Jobbra: Dendrites nikkelt egykristály alakzat a fázismező-elméletben [2].



ahol a J_0 nukleációs prefaktor a molekuláris mozgékony-sággal arányos, míg k és T a Boltzmann-állandó és a hőmérséklet. Látható, hogy a nukleációs sebesség igen érzékeny a kritikus fluktuáció szabadenergiájára, így tehát olyan módszerre van szükség, amely lehetővé teszi a több molekularétegre kiterjedő diffúz határréteg kezelését. Mint látni fogjuk, a fázismező elmélet alkalmas erre [3, 5].

Kristálynövekedés

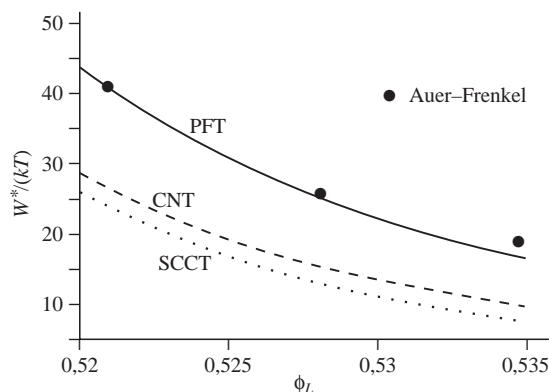
A nukleációt követően a kristályszemcse növekedésnek indul. Amennyiben a növekedést termikus vagy kémiai diffúzió kontrollálja, a növekedés fokozatosan lassul a megszilárdulási front előtt felhalmozódó hő vagy a folyadékfázisban feldúsuló komponens miatt. Ez az állapot azonban instabil a felületi fluktuációkkal szemben (Mullins–Sekerka-instabilitás): egy kidudorodás például nagyobb térszögben adja le a hőt (4. ábra), így gyorsabb növekedésre van módja. Ennek megfelelően diffúzió-kontrollált ujjasodás lép fel – amely a felületi szabadenergia és/vagy a molekulák szilárd fázisához való csatlakozását leíró kinetikus együttható anizotrópiája miatt jól meghatározott kristálytani irányokban történik – és ez dendrites szerkezet kialakulására vezet (4. ábra). A fázismező-elmélet egyik látványos sikere ezen bonyolult szerkezet kialakulásának pontos leírása [2] (4. ábra).

A fázismező-elmélet

Anélkül, hogy teljességre törekednénk, a továbbiakban röviden körvonalazzuk a fázismező-elmélet néhány alapvető vonását. Az érdeklődők részletesebb képet kaphatnak az [1, 2] irodalmi összefoglalókból. A fázismező-moddell olyan fenomenologikus térelméleti leírás, melyben az anyag lokális állapotát több *rendparaméter* segítségével jellemezzük. Ezek olyan lokálisan átlagolt fizikai tulajdonságok, melyek lényegesen eltérnek a két fázisban, és segítségükkel a szabadenergia kifejezhető. A kristály–folyadék átmenetet a ϕ fázismező írja le, melynek értéke egy és nulla között folyamatosan változik a kristály–folyadék határfelületen keresztül. ϕ olyan, a kristályban jelen levő szerkezeti tulajdonság lehet, amely eltűnik a folyadékban. További jellemző a lokális kémiai összetélt meghatározó koncentráció, c . Fontos lokális jellemző lehet a T hőmérséklet is. Többnyire azonban a termikus kiegyenlítődés gyorsan végbemegy, így jogos az állandó hőmérsékletű, izoterm közelítés használata. Az inhomogén kristályosodó folyadék szabadenergiáját több tag összegeként írhatjuk fel. Az egyik a fázismező térbeli változásához rendelhető többlet szabadenergia (ebből ered a felületi energia), míg a második tag a lokális fázismező, illetve összetétel értékekhez tartozó szabadenergia. Ez utóbbi legalább két minimummal rendelkezik, melyek a makroszkopikusan megvaló-

suló stabil és metastabil állapotoknak felelnek meg. A túlhűtött folyadék kristályosodása esetén például a rendszer a túlhűtött (metastabil) folyadékot jellemző lokális minimumból a stabil kristályos fázist jellemző abszolút minimumba kerül át, mely folyamat során át kell jutnia a két minimum közt található szabadenergia-gáton. A rendszer időbeli fejlődése a szabadenergia-felület alakjától (a gát magasságától) és az atomi mozgékonyaságtól függ. A folyamatot leíró mozgásegyenletek erősen nemlineárisak, meglehetősen bonyolultak, és megoldásukra csak a számítástechnika utóbbi évtizedben tapasztalt látványos fejlődése ad lehetőséget.

A fenti probléma tovább bonyolódik, ha több kristály egymással versengő növekedésének leírására van szükség, ekkor ugyanis meg kell különböztetnünk a különféle kristálytani orientációkat, azaz azt is meg kell adnunk, hogy az egyes kristályszemcsék esetén a gyors növekedés iránya milyen irányba mutat. Két dimenzióban ezt a Kobayashi, Warren és Carter [13] által bevezetett újabb, úgynevezett *orientációs rendparaméter* teszi lehetővé, amely azt adja meg, hogy milyen irányban állnak a szerkezetet jellemző kristálysíkok. Két eltérő orientációjú kristályszemcse között kialakuló szemcsehatáron az orientációs rendparaméter értéke élesen változik, amelyhez a javasolt szabadenergia kifejezés extra energiát (a szemcsehatár-energia) rendel. Kobayashi és munkatársai [13] csak a kristályban értelmezték az orientációs rendparamétert. Valójában azonban a kristályos rend és ennek részeként a kristályorientáció is fokozatosan alakul ki a kristály-folyadék határterületben. A folyadék felé haladva „fellazul” a kristályos rend és ennek részeként az orientációs rendezettség. A folyadékbéli atomi mozgások számítógépes szimulációja szerint, elsősorban geometriai megszorítások miatt, a lokális atomi környezet (elsősomszéd-környezet) még egyszerű folyadékokban sem teljesen rendezetlen, hanem többé-kevésbé hasonlít a kristályos elsősomszéd-környezetre. Így, ha megkeressük azt az irányt, melynél a tökéletes kristályos környezet a legjobban hasonlít a vizsgált folyadékatom elsősomszéd-környezetére (a szögkorrelációt vizsgáljuk), minden egyes folyadékatomhoz hozzárendelhetünk egy pillanatnyi orientációt. Ez az orientáció időben és térben ingadozik. Ugyanez az eljárás a kristályos tartományokhoz jól meghatározott orientációt rendel. A kristályosodási fronton áthaladva pedig a folyadékbéli véletlenül ingadozó lokális orientáció fokozatosan beáll az adott kristályszemcsére jellemző rögzített irányba. Ha alacsony szimmetriájú (kevésbé szimmetrikus) molekulájú folyadékkal van dolgunk, az orientációs rendparaméter a molekulák pillanatnyi lokális irányultságát adja meg. A szabadenergia kifejezés harmadik összetevőjeként fellépő orientációs szabadenergiát úgy választottuk meg, hogy az hűten reprodukálja ezeket a jelenségeket. Az ebből a tagból eredő orientációs mozgásegyenlet csak azokban a tartományokban vezet rendeződésre, ahol a fázismező eltér a folyadékra jellemző értéktől [3]. Az orientációs rend kialakulásához időt az orientációs mozgékonyaság határozza meg. Ha ez a mozgékonyaság alacsony, akkor gyors megszilárdulás esetén nincs idő a tökéletes orientációs rend kialakítására, s így orientációs hibák, szemcsehatárok képződnek.



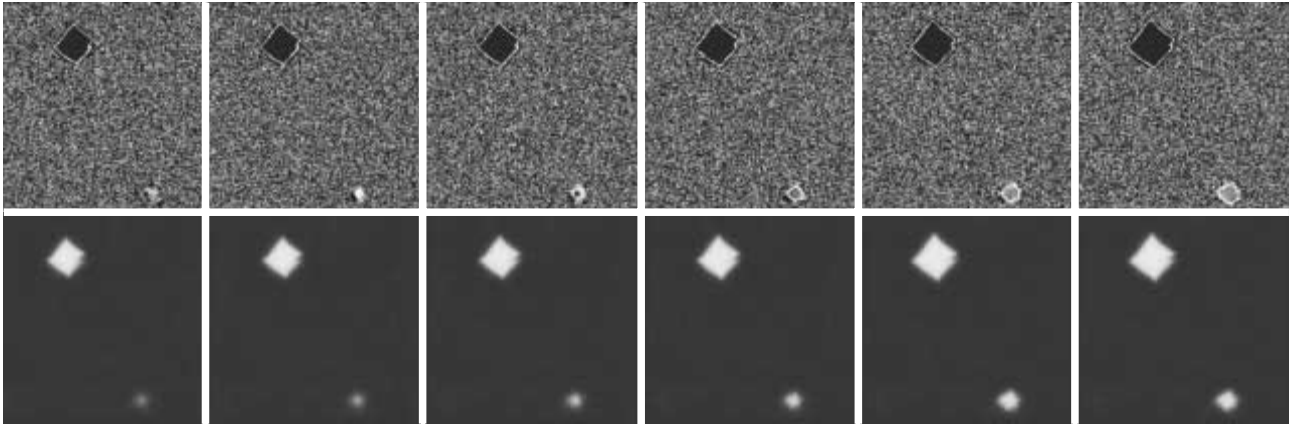
5. ábra. Kristálynukleáció a keménygömb-rendszerben. A nukleációs gát magassága a túlített folyadék térkitöltése függvényében. PFT – fázismező-elmélet, CNT – klasszikus nukleációs elmélet, SCCT – önkonzisztens klasszikus nukleációs elmélet. Összehasonlítás céljából az atomisztikus szimulációk (Monte Carlo [11]) eredményét is feltüntettük (körök).

Itt jegyezzük meg, hogy az orientációs mobilitás az orientációs egyensúly kialakulásának időskáláját meghatározó rotációs diffúziós állandóval arányos. Ezzel szemben a növekedési sebességet meghatározó fázismező-mobilitás a translációs diffúziós állandóval arányos. Komplex folyadékokban alacsony hőmérsékleten a rotációs diffúziós állandó jelentősen lecsökken a translációs diffúziós állandóhoz képest. Ennek tulajdonítható a polikristályos növekedési mintázatok megjelenése nagy túlhűtéseknel.

A fent említett a folyamatokban alapvető szerepet játszanak a véletlen atomi mozgások. A nemegyensúlyi statisztikus fizika elvei szerint az átlagos viselkedésre származtatott mozgásegyenleteink determinisztikusak. A folyamatok statisztikus jellegének figyelembevételéhez alkalmas „zajt” (megfelelő eloszlású és amplitúdójú véletlen számokat) adunk a mozgásegyenletekhez. Ez a zaj hozzá létre véletlen helyen, időben és orientációval a kritikus méretű kristályszemcséket, melyek aztán a felületi energia anizotrópiája és az anyag-, illetve energiátranzport instabilitásainak megfelelően fejlődnek tovább. Az eltérő orientációjú kristályszemcsék létrejöttének beépítésével egy új világ tárul ki előttünk. Olyan bonyolult polikristályos mintázatok leírása válik lehetővé, melyek modellezése korábban elképzelhetetlennek tűnt [3–7].

Kristálycsíra-képződés a fázismező-elméletben

A komplex megszilárdulási morfológiák tárgyalása előtt érdemes megvizsgálni, milyen pontosság várható ettől a lényegében fenomenologikus leírástól. Minthogy a nukleációs sebesség igen érzékeny az alkalmazott közelítésekre, így a fázismező-elméletet a kritikus fluktuáció tulajdonságainak közvetlen számításával teszteljük. A kritikus fluktuáció instabil egyensúlyi állapotban van a környezetével, ennek megfelelően a szabadenergia szélsőértékének felel meg [3, 5], melyet az alábbi határfeltételek mellett keressük. A távotérben az olvadáspontja alá hűtött, kiinduló folyadék található, míg a fluktuáció közepén, szimmetriamegfontolások alapján, a térgradiensek zéró értéket vesznek fel. Az egykomponensű határeset-



6. ábra. Zajindukált kristálynukleáció a fázismező-modellben a felületi szabadenergia négyfogatású szimmetriája mellett. Felső sor: orientációs térkép; alsó sor: fázismező-térkép.

ben a szabadenergia-funkcionál mindössze két paramétert tartalmaz. Amennyiben a felületi szabadenergia és a határréteg vastagsága stabil egyensúlyban (ti. az olvadásponton) ismert, akkor ez a két paraméter rögzíthető, és a nemegyensúlyi állapothoz tartozó kritikus fluktuáció tulajdonságai, beleértve a fluktuáció W^* szabadenergiáját is, *illesztő paraméter nélkül* határozhatók meg. Amennyiben ezen a bemenő adatok mellett a nukleációs gát magassága is ismert, az elmélet pontosságának közvetlen ellenőrzésére nyílik mód. Az egyszerű folyadékokéhoz hasonló viselkedést mutató keménygömb-rendszer esetén ez a helyzet. A számítógépes szimulációk alapján a határréteg tulajdonságai (vastagsága [12], ill. szabadenergiája [14]) és a nukleációs gát magassága [11] egyaránt nagy pontossággal ismertek.

Eredményeink arra utalnak, hogy a fázismező-elmélet – illesztő paraméter nélkül – igen jól közelíti a számítógépes szimulációkból adódó W^* értékeket (5. ábra) [5]. Ezzel szemben az anyagtudományban széles körben alkalmazott klasszikus nukleációs elméletben használt *cseppmodell*, amely éles határ és makroszkopikus termodinamikai tulajdonságok feltételezésén alapul, lényegesen alulbecsüli a nukleációs gát W^* magasságát. Ennek oka elsősorban az, hogy a határréteg vastagsága összemérhető a kritikus fluktuáció méretével, s így makroszkopikus kristálytulajdonságok sehol sem figyelhetők meg a kritikus fluktuáció belsejében [5].

A mozgásegyenletekhez adott (termikus fluktuációkat reprezentáló) numerikus zaj segítségével a fázismező-elmélet a nukleáció *szimulálására* is alkalmazható. A 6. ábrán látható pillanatfelvétel-sorozat anizotróp rendszerben történő kristálynukleációt mutat be. Amint véletlen fluktuációval létrejön egy szilárd tartomány a folyadékban, azonnal megindul az orientációs rendeződés. A végső kristálytani orientáció akkor rögzül, amikor a kristályszemcse elegendően nagyvá válik ahhoz, hogy a makroszkopikus kristály-

tulajdonságok kialakuljanak. Ez az automatizmus lehetővé teszi az 1.a és 1.b ábrán látható polikristályos megszilárdulási morfológiák modellezését.

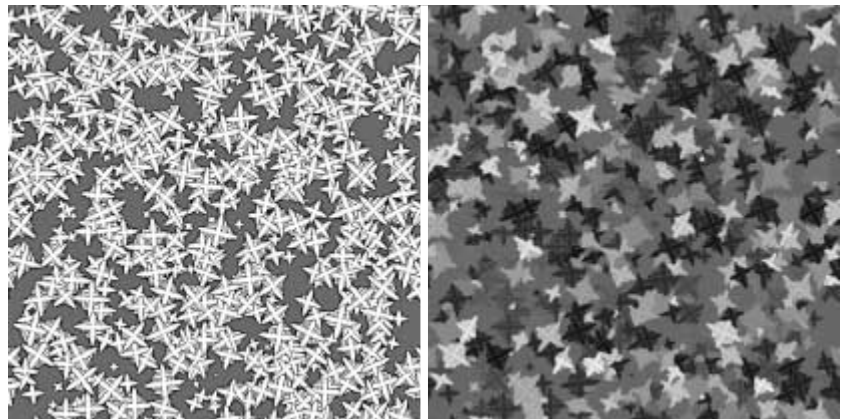
Polikristályos megszilárdulás: versengő nukleáció és szemcsenövekedés

Az állandó nukleációs és növekedési sebesség esetén az X kristályos hányad időfüggése a Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov-skálázást követi:

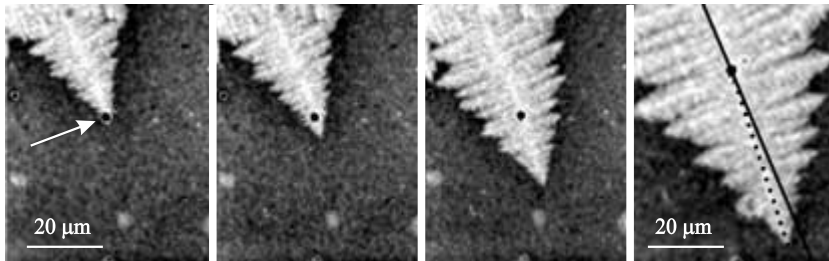
$$X(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{t_0}\right)^p\right], \quad (2)$$

ahol t_0 a nukleációs és növekedési sebességekkel kifejezhető időállandó, míg $p = 1 + d$ a Kolmogorov-exponens, d pedig a dimenziószám. Az egymással versengő nukleáció és növekedés során képződött mintázatok láthatók a 7. ábrán. A diffúziós instabilitás és a kristályanizotrópia kölcsönhatásával dendrites alakzatok jöttek létre. Mint ahogy a nukleációs sebesség állandó, továbbá a közel paraboloid alakú dendritcsúcs a diffúziós egyenlet állandó

7. ábra. Versengő nukleáció és dendrites növekedés a fázismező-elméletben. Ni-Cu ötvözet 1574 K-en való kristályosítása során készült pillanatfelvételek melyek az összetétel- (balra) és orientációs térképeket (jobbra) ábrázolják. A megszilárdulás végére körülbelül 700 dendrites kristály képződik. A számolás 7000×7000-es rácson (92,1×92,1 μm) történt a felületi szabadenergia 5%-os anizotrópiája mellett.



sebességgel haladó megoldása, a kristályos hányad időfejlődését meghatározó Kolmogorov-exponens értéke két dimenzióban $p = 3$ kell legyen, mellyel egyező értéket kaptunk a fázismező-szimulációk alapján [3]. A diffúziós terükön keresztül kölcsönható kompakt kristály szemcsék „lágy felütközése” esetén – a kísérletekkel összhangban – időfüggő Kolmogorov-exponenst figyeltünk meg, mely az idő előrehaladtával csökkent [3].



8. ábra. A dendritcsúcs szennyező szemcse által okozott eltérítése a kísérletekben (J.F. Douglas és V. Ferreira szívességéből). Vegyük észre a dendrit gerincének és oldalágainak irányváltását, ami új orientáció megjelenésére utal.

Polikristályos növekedési formák

A továbbiakban olyan növekedési formákat vizsgálunk, melyeknél a kristályban levő eltérő orientációjú szemcsék száma növekedés során nő. Az ilyen polikristályos alakzatok létrehozásának egyik módja idegen részecskék (nukleációs ágensek) hozzáadása a folyadékhoz. A polimer rétegeken végzett közelmúltbeli kísérletek arra utalnak, hogy ilyen módon a rendezett szimmetrikus dendritek rendtelenné tehetők [4]. Kanyargó, illetve látszólag nem megfelelő kristálytani irányba növekvő ágak jelennek meg. Ezeket a jelenségeket igen jól reprodukálja modellünk, amennyiben az idegen kristályos részecskéket úgynevezett orientáció-*pinning* centrumok (olyan tartományok a folyadéktérben, ahol a lokális orientáció véletlen, rögzített érték) segítségével reprezentáljuk. A rendezetlen alakzat az idegen részecskék hatására létrejövő *dendritcsúcs-eltérítéssel* jön létre mind a kísérletekben, mind a fázismező-szimulációkban (8. ábra) [4]. Amikor a dendritcsúcs körülöleli az idegen részecskét, szükségképpen nagy energiájú határfelületek is létrejönnek. Ezt a kristály úgy kerüli el, hogy szemcsehatárt hoz létre, és az idegen szemcséhez jobban illeszkedő irányban nő tovább, aminek eredményeképpen polikristályos mintázat jön létre (8. ábra).

Vizsgálataink szerint a dendritcsúcs csak akkor térül el, ha pontosan eltalálja az idegen szemcsét, illetve ha az idegen szemcse nagyobb, mint egy, a dendritcsúcs sugarával összemérhető kritikus méret [4]. A kísérleti és fázismező-szimulációs alakzatokat a 9. ábrán hasonlítjuk össze. A kísérletek agyaggal adalékolt polimer rétegeken történtek a National Institute of Standards and Technology intézet Polimer Osztályán (Gaithersburg, Maryland, USA). A szimulációkat nominálisan azonos körülmények között, de különböző véletlen számokkal végeztük (az MTA SZFKI-ban). A véletlen számok amplitúdója és szórása azonos volt, csak a véletlenszám-generátor inicializálásában tértek el. A bemutatott alakzatokat harminc szimuláció közül a kísérleti mintázatokhoz való hasonlóság alapján választottuk ki. Minthogy ezek az alakzatok a természetben sem ismétlődnek meg, csak statisztikus hasonlóság várható el kísérlet és elmélet között.

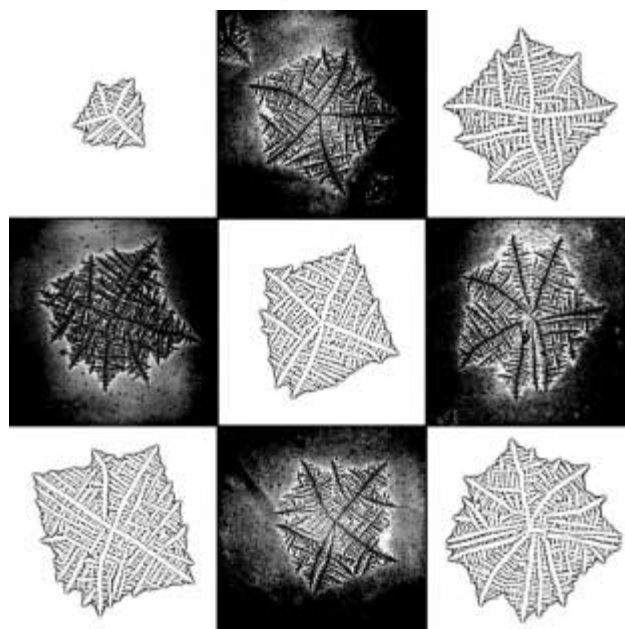
Az idegen részecskék számának növelésével egyre rendezetlenebb alakzatok jönnek létre, és fokozatos átmenet figyelhető meg a szabályos dendrites forma, a „szédelgő” dendritek és a „moszatszerű” (*seaweed*) morfológia között (10. ábra). Ez utóbbi általában az elhanya-

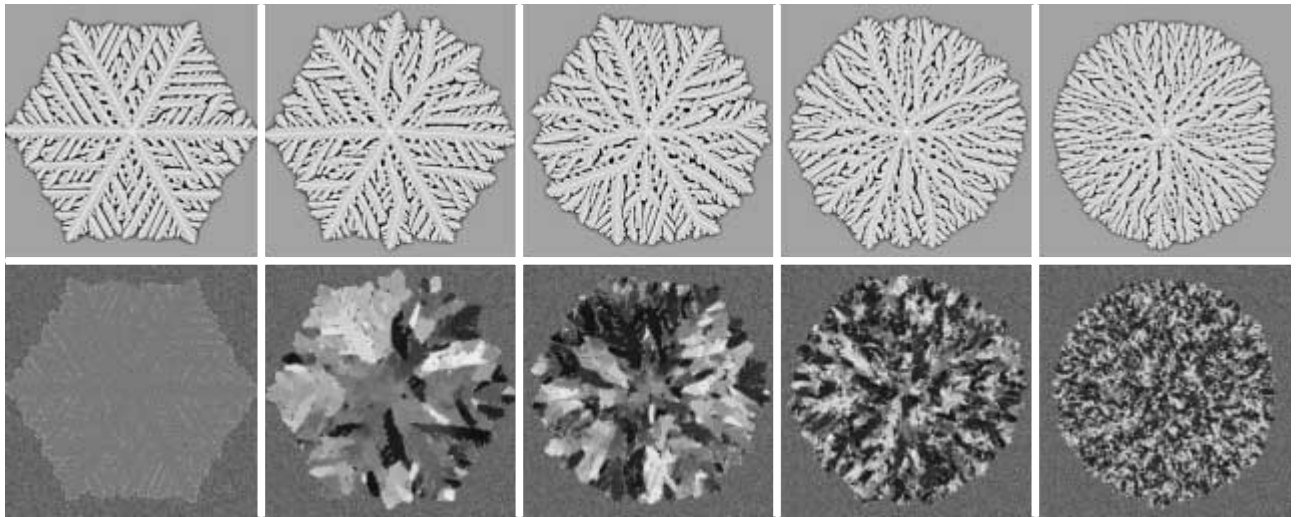
golható kristályanizotrópiával rendelkező rendszerekben figyelhető meg. A dendrites megszilárdulásra képes, anizotróp rendszerekben csak amiatt valósulhat meg, mivel a nagyszámú, kisméretű szemcse anizotrópiájának hatása kiátlagolódik a megszilárdulási front mentén [6].

Érdekes módon hasonló morfológiai átmenet megy végbe akkor is, ha a rotációs diffúziós állandóval arányos *orientációs mobilitást csökkentjük* (11. ábra). Ha az orientációs mobilitás elég kicsi a fázismező mobilitásához képest, akkor a rendszer nem képes egyazon orientációt kialakítani a megszilárdulási front mentén, csupán lokális rendeződés lehetséges, s így részleges orientációs rend fagy be a kristályba (különbféle lokális orientációk és a köztük kialakuló szemcsehatárok). Ebben az esetben is a csökkenő szemcseméret okozta kiátlagolódás felelős a globálisan izotróp viselkedés megjelenéséért [6]. A sztatikus (idegen szennyezők) és a dinamikus heterogenitások (befagyott orientációs rendezetlenség) ezen dualitása általános jelenségnek tűnik.

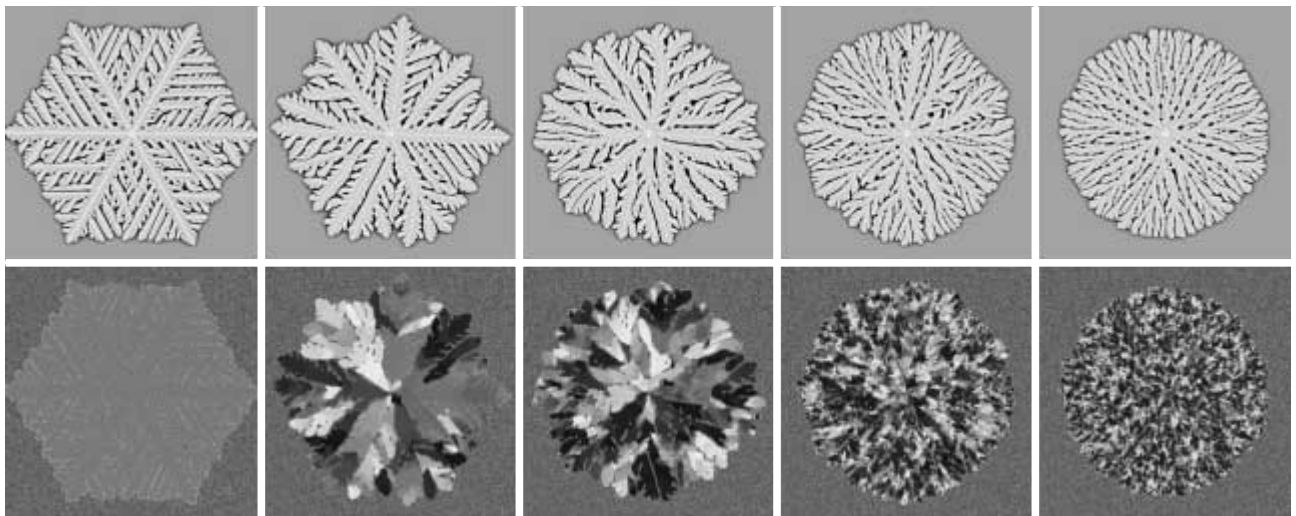
Hasonló okok felelősek az anizotrópia látszólagos elvesztéséért a gyakorlatban használt anyagokban sűrűn előforduló *szferolit* növekedési forma esetén is (1.d

9. ábra. Rendezetlen („szédelgő”) dendritek a polimer rétegeken végzett kísérletekben (sötét panelek, J.F. Douglas és V. Ferreira szívességéből) és a fázismező-szimulációkban (világos panelek, MTA SZFKI). A szimulációkat 3000×3000-es rácson (39,4×39,4 μm), és 18000 egypixel-es orientáció-*pinning* centrum jelenlétében végeztük.





10. ábra. Morfológiai átmenet az idegen részecskék koncentrációjának növekedésével. Balról jobbra az idegen részecskék száma 0, 10 000, 20 000, 50 000 és 100 000. A szimulációk 1000×1000 rácson ($13,2 \times 13,2 \mu\text{m}$) történtek, a felületi szabadenergia hatfogatús szimmetriája 2,5%-os anizotrópiája mellett. Felül: összetétel térkép, alul: orientációs térkép.

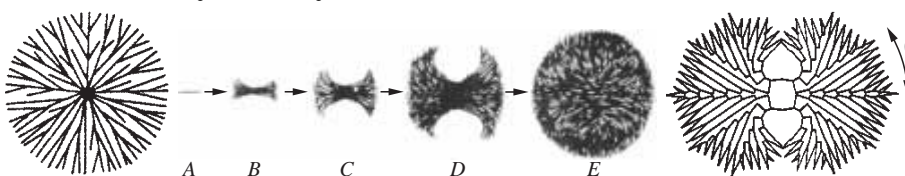


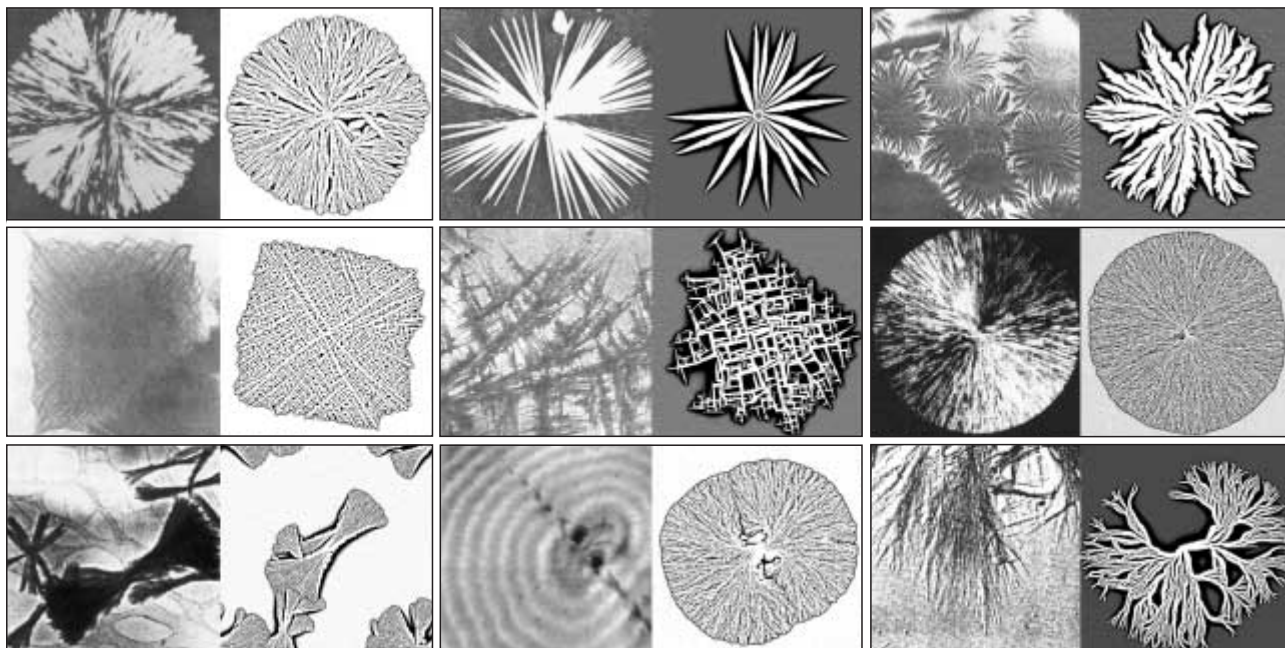
11. ábra. Morfológiai átmenet az orientációs mobilitás csökkenésével. Balról jobbra az orientációs mobilitást 1, 0,089, 0,08, 0,067 és 0,05-ös faktoral csökkentettük. Az egyéb feltételek azonosak a 10. ábrán látható szimulációk során alkalmazott feltételekkel.

ábra). Érdekes megjegyezni, hogy sferolitnak nemcsak a ténylegesen gömb alakú polikristályos alakzatokat szokás nevezni, hanem azokat is, melyek lazább térkitöltésűek, de az alakzat külső burkoló felülete gömbszerű. A sferolitokat két csoportba osztják (12. ábra): Az 1. kategóriájú sferolitok radiálisan megnyúlt formájú kristályszemcsékből állnak össze, és fejlődésük minden fokozatában gömbszerűek. Ezzel szemben a 2. kategóriájú sferolitok kialakulásakor, egyetlen *tűkristály* végeinek fokozatos, többszöri elágazásával először legyezőszerűen szétterülő végű *kristálykéve* alakul ki, majd további elága-

zással gömbszerű (2 dimenzióban körszerű) alakzat jön létre, melyben a kiinduló tűkristály körül gyakran egy nem kristályos, gyűrű alakú csatorna (2 dimenzióban a kezdeti tűkristály két oldalán nem kristályos „szemek”) figyelhető meg (12. ábra). Mindkét alakzattípus kialakulásában alapvető szerepet játszik a tűkristályok *krisztallográfiai elágazása*, melynek során az új ág meghatározott krisztallográfiai irányban történő orientációváltással és szemcsehatár kialakulásával jön létre (12. ábra). Ennek a mechanizmusnak a modellezésére olyan orientációs szabadenergia-tagot vezetünk be, amelynél az állandó orientációjú növekedés mellett egy második, metastabil minimum is jelen van egy előre meghatározott eltérülési szögben. Így a kristályoknak módjuk nyílik adott szögben történő, véletlen elágazásra. A metastabil minimum mélysége és iránya, valamint a felületi szabad-

12. ábra. 1. és 2. kategóriájú sferolitok sematikus rajza (balra és jobbra), valamint a 2. kategóriájú sferolit kialakulása (A–E panelek közepén).





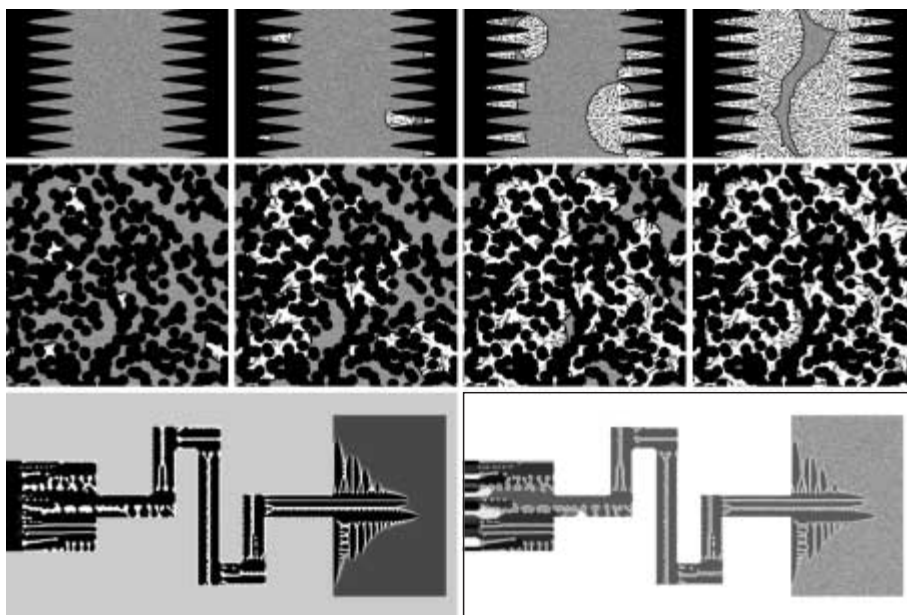
13. ábra. Polikristályos növekedési morfológiák a természetben és a fázismező-modellben. Az egymáshoz tartozó kísérleti és szimulációs alakzatokat párokba rendeztük. Balra a kísérlet látható, jobbra a szimuláció.

energia és a fázismező-mobilitás anizotrópiájának variálásával változatos, a kísérletekben is megvalósuló megszilárdulási morfológiák modellezhetők (13. ábra).

Megszilárdulás fal jelenlétében

Amennyiben a falnál áramlásmentes („no-flux”) határfeltételt írunk elő a fázismezőre (azaz, amikor a fázismező gradiensének falra merőleges komponense eltűnik),

14. ábra. Megszilárdulás fal jelenlétében. Felső sor: heterogén nukleáció durva (szinuszos) felületen. Középen: megszilárdulás porózus közegben. (Fekete – fal, szürke – folyadék, fehér – megszilárdult anyag.) Alsó sor: megszilárdulás derékszögű csatornában. (Balra: fekete – szolidusz-összetétel, fehér – likvidusz-összetétel, sötét szürke – kezdeti folyadék, világos szürke – fal. Jobbra: a különböző szürke tónusok különféle kristálytani orientációkat jelölnek.)



olyan egyszerű, éles határfelületű falat definiálhatunk [15], melynél a kristály–folyadék határra vonatkoztatott kontaktszög 90° (vagyis a kristály–folyadék határ derékszöget zár be a fallal). Ezt az ötletet a kétalkotós, orientációs mezővel kiegészített modellünkre adaptálva, olyan kémiaileg inert falat kapunk, melynek kristálytani orientációját változtathatjuk. Az így definiált „falak” bevezetésével az idegen részecskéken, durva felületeken történő heterogén kristálynukleációt, illetve a korlátozott térrészekben (porózus anyagban, csatornában) végbemenő fagyási folyamatokat vizsgálhatjuk (14. ábra).

Számítástechnikai igény

Végül megjegyezzük, hogy a fázismező-elméleti szimulációk meglehetősen számításgigényesek. A megfelelő számítástechnikai kapacitás biztosítására az MTA SZFKI-ban felépítettünk egy 76 PC-ből álló számítógépklasztert, melynek további bővítése folyamatban van. A 6., 7., 9–11., 13. és 14. ábrán látható szimulációk mindegyike ezen a klaszteren készült.

Összefoglalás

A fázismező-elmélet általunk kifejlesztett változata lehetőséget nyújt a bonyolult polikristályos megszilárdulási alakzatok leírá-

sára. A modell háromdimenziós kiterjesztése termodinamikai adatbázisokkal, illetve hidrodinamikával összekombinálva a számítógépes anyagtervezés egyik hatékony eszközévé válhat. Ez azonban további komoly erőfeszítéseket igényel.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondunk *J.F. Douglas*nak és *V. Ferreiro*nak a 8. és 9. ábrán látható kísérleti felvételekért. Köszönet illeti amerikai társszerzőinket, *J.A. Warrent* és *J.F. Douglast* a értékes diskuszióikért. A fenti vizsgálatok az OTKA (T037323), valamint az ESA Prodex (14613/00/NL/SFe, 90109) és ESA PECS (98005) programok támogatásával történtek. *Pusztai Tamás* megköszöni a Bolyai János-ösztöndíj által nyújtott támogatást.

Irodalom

1. W.J. BOETTINGER, J.A. WARREN, C. BECKERMANN, A. KARMA: *Phase fields simulation of solidification* – Annual Review of Materials Research 32 (2002) 163–194
2. J.J. HOYT, M. ASTA, A. KARMA: *Atomistic and continuum modeling of dendritic solidification* – Materials Science and Engineering R 41 (2003) 121–163
3. L. GRÁNÁSY, T. BÖRZSÖNYI, T. PUSZTAI: *Nucleation and bulk crystallization in binary phase field theory* – Physical Review Letters 88 (2002) 206105-1-4
4. L. GRÁNÁSY, T. PUSZTAI, J.A. WARREN, J.F. DOUGLAS, T. BÖRZSÖNYI, V. FERREIRO: *Growth of “dizzy dendrites” in a random field of foreign particles* – Nature Materials 2 (2003) 92–96
5. L. GRÁNÁSY, T. PUSZTAI, G. TÓTH, Z. JUREK, M. CONTI, B. KVAMME: *Phase field theory of crystal nucleation in hard sphere liquid* – Journal of Chemical Physics 119 (2003) 10376–10382
6. L. GRÁNÁSY, T. PUSZTAI, T. BÖRZSÖNYI, J.A. WARREN, J.F. DOUGLAS: *A general mechanism of polycrystalline growth* – Nature Materials, in print; Advanced Online Publication 8 Aug. 2004, DOI: 10.1038/nm1190.
7. L. GRÁNÁSY, T. PUSZTAI, J.A. WARREN: *Modelling polycrystalline solidification using phase field theory* – Journal of Physics: Condensed Matter, Topical Review, in print
8. L.A. BÁEZ, P. CLANCY: *The kinetics of crystal growth and dissolution from the melt in Lennard-Jones systems* – Journal of Chemical Physics 102 (1995) 8138–8148
9. U. GASSER, E.R. WEEKS, A. SCHOFIELD, P.N. PUSEY, D.A. WEITZ: *Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization* – Science 292 (2001) 258–262
10. F. YONEZAWA: *Glass transition and relaxation of disordered structures* – Solid State Physics 45 (1991) 179–254
11. S. AUER, D. FRENKEL: *Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids* – Nature 409 (2001) 1020–1023
12. R.L. DAVIDCHACK, B.B. LAIRD: *Simulation of the hard-sphere crystal-melt interface*. – Journal of Chemical Physics 108 (1998) 9452–9462
13. R. KOBAYASHI, J.A. WARREN, W.C. CARTER: *Vector-valued phase field model for crystallization and grain boundary formation* – Physica D 119 (1998) 415–423
14. R.L. DAVIDCHACK, B.B. LAIRD: *Direct calculation of the hard-sphere crystal-melt interfacial free energy* – Physical Review Letters 85 (2000) 4751–4754
15. M. CASTRO: *Phase field approach to heterogeneous nucleation* – Physical Review B 67 (2003) 035412-1-8

MEGEMLÉKEZÉSEK

MAKRANCZY BÉLA 1912–2004

Makranczy Béla ny. főiskolai tanárt, tanszékvezetőt, a Debreceni Köztemetőben 2004. december 10-én helyezték örök nyugalomra.

Jól tanuló, nehéz sorsú diákként végezte el a gimnáziumot szülővárosában, Nyíregyházán. 1935-ben szerzett matematika-fizika szakos középiskolai tanári diplomát a debreceni gróf Tisza István Tudományegyetemen. A III–IV. éven díjtalan gyakornokként az egyetem Fizikai Intézetében dolgozott. Diplomásként meghívott óraadó lett korábbi középiskolájában. A gyermekkorában a műszaki tudományokról álmódzó – és a 20-as években már rádiót építő – fiatalt 1939–1942 között a híres Standard Villamossági Rt. alkalmazta mérnöki, fizikusi feladatok megoldására. Repülőgépek és harckocsik rádiótechnikai berendezéseit tervezte, gyártását vezette. Ezután a debreceni Állami Felsőipariskolában tanított,



majd 1944-ben behívták katonának. Tüzérfőhadnagyként 1945–1947 között megjárta a szovjet hadifogságot is. Hazatérve folytatta tanári tevékenységét. Közben akadémiai ösztöndíjasként kutatómunkáját a debreceni Kísérleti Fizikai Intézetben végezte, 1950-ben doktorált, majd ugyanide nyert adjunktusi kinevezést 1953-ban.

Az alapozó kísérleti fizikai kollégium Elektromosságtan stúdiumát oktatta évenként, laboratóriumi méréseket állított be, gyakorlatokat vezetett. Kutatómunkája során a radioaktív sugárzások vizsgálatával, majd gázkiszülési (trigger) csövek fejlesztésével foglalkozott. Az eredményekről több cikkben adott számot. Vértel kísérletezőként a szükséges műszer-technikai háttérrel önmaga teremtette meg. Közben igazgatóhelyettesként tevékenykedett, és az új intézet tervezésével is foglalkozott. Érdemi része volt a tanszéki épü-