



Az 1988-ban alapított Academia Europaea (AE) 2017-es éves konferenciáját szeptember elején Budapesten rendezte a Magyar Tudományos Akadémián. A konferenciához kapcsolódóan a Fizika és Műszaki Tudományok Szekciók közös szimpóziumán az AE tizenkét új tagja tartott székfoglaló előadást. A nyolc országból érkezett előadók között volt az AE négy új magyar tagja, *Bíró Tamás Sándor*, *Gránásy László*, *Gyulai József* és *Kamarás Katalin*. Felkértük őket, hogy a *Fizikai Szemle* számára írják meg eredetileg angolul tartott előadásuk magyar változatát. A négy cikkből kettőt a jelenlegi, kettőt a következő számunkban közlünk.

SZÁMÍTÓGÉPES ANYAGTUDOMÁNY: TŰKRISTÁLYOKTÓL A KOMPLEX POLIKRISTÁLYOS ALAKZATOKIG

Gránásy László

MTA Wigner FK Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

A polikristályos anyagok, mint például technikai ötvözetek, a kerámiák, a polimerek, különféle ásványok, egyes élelmiszerek stb. fontos szerepet játszanak mindennapi életünkben, akár csak a biológiában és az orvostudományban. Az utóbbiaknál gondoljunk a fogakra, csontokra, a vesekőre, az artériákban kialakuló koleszterinlerakódásokra, illetve az Alzheimer-kór során az emberi agyban kialakuló amiloidplakkokra, amelyek szintén polikristályos képződmények.

A kristályokban az atomok vagy molekulák térben periodikus módon helyezkednek el. A polikristályos anyagok nagy számú kristályszemcséből épülnek fel, amelyek méret-, alak-, orientáció- és összetétel-eloszlása határozza meg az adott anyag fizikai és kémiai tulajdonságait. A létrejövő polikristályos szerkezetek morfológiája igen változatos, ám a különféle anyagcsaládokban kialakuló szerkezetek közt széleskörű hasonlóság figyelhető meg. Így például a fenyőfaszerrű, úgynevezett dendrites alakzatok egyaránt létrejönnek a hideg környezetben fűjt szappanbuborék fagyásakor, a fémötvözetekben, a kristályos polimerekben, jégvirágként, vagy éppen a megfagyott sörben. Hasonló a helyzet a polikristályos szferolitok esetén is, amelyek radiális irányban növekvő kristálysálakból állnak. Ezért – talán szokatlan módon – fagyott italokról polarizált fényrel készített fényképekkel [1] illusztrálom a polikristályos szerkezetek morfológiai sokféleségét (*1. ábra* az első belső borítón).

Ezek az alakzatok a kristálycsíra-képződés (másnépp nukleáció), a kristálynövekedés, illetve a szem-

cesdurvulás jelenségeinek kölcsönhatásával jönnek létre. Az, hogy igen eltérő molekulageometriájú rendszerekben, hasonló morfológiák jönnek létre, felveti egy általánosan alkalmazható matematikai modell lehetőségét.

Ilyen problémák vizsgálatával a számítógépes anyagfizika foglalkozik, amelynek célja a különféle anyagok viselkedésének megértése és megjósolása. Minthogy a szóba jövő folyamatok méretskálája az atomi méretektől a mérnöki gyakorlatban előforduló makroszkopikus méretekig terjed, a számítógépes anyagfizika mikro-, mezo- és makroskálákon alkalmazható módszerekre egyaránt támaszkodik. Ezek között, egyebek mellett, az első elvekből történő kvantummechanikai számolások, a klasszikus sűrűségfüggő-funkcionál-technika (statisztikus fizikai módszer a fázisátalakulások leírására), a molekuláris dinamika (a newtoni mozgásegyenletek megoldása alkalmas potenciálokkal kölcsönható tömegpontokra), a fázismező-elmélet (lásd alább részletesen), illetve a számítógépes folyadékdinamika (a Navier–Stokes-egyenletek numerikus megoldása megfelelő határfeltételek mellett) említendő.

Az *1. ábrán* látható polikristályos mikroszerkezetek a 10^{-6} – 10^{-2} méteres hossz-, illetve a 10^{-6} másodperctől percekig terjedő időskálán képződnek. Ezek leírására a fázismező-elmélet szolgál, amelynek két változata ismert: a molekuláris fázismező-elmélet (PFC = Phase-Field Crystal modell), illetve a kristályfolyadék fázisátmenetet lokálisan átlagolt rendparaméterrel, az úgynevezett fázismező segítségével leíró konvencionális fázismező-elmélet (PF = Phase Field). Ezen elméleteket és eredményeiket több korábbi cikkben tárgyaltuk a *Fizikai Szemle* oldalain [2–5]. A molekuláris elméletben az anyag lokális állapotát időátlagolt részecskesűrűséggel jellemezzük. Ez a molekulák vándorlása miatt a folyadékban homogén, míg a kristályban csúcsokkal rendelkezik a molekulák helyén, amely csúcsok elrendezése a kristálytani orientációt is rögzíti (*2. ábra*). Ezzel szemben a konvencionális fázismező-elméletekben a sűrűségcsúcsok

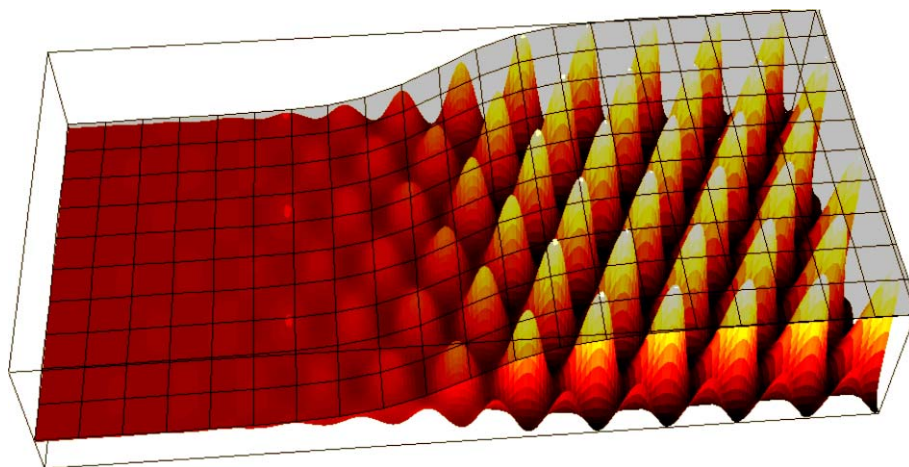


Gránásy László fizikus az MTA doktora, az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont tudományos tanácsadója, az Academia Europaea tagja. Diplomát és PhD-fokozatot az ELTE-n szerzett. Több európai, amerikai és japán egyetem, kutatóintézet ösztöndíjasa, vendégkutatója, professzora. Fő érdeklődési területe a komplex megszilárdulási folyamatok térbeli modelljezése atomi skálán működő és lokálisan átlagolt (coarse grained) módszerekkel.

burkolóját (amit a 2. ábrán látható háló szemléltet) használjuk annak jelzésére, hogy melyik fázisban vagyunk. Ekkor azonban egy újabb, úgynevezett orientációs mezőre van szükségünk, hogy megadjuk a lokális kristálytani orientációt. A polikristályos anyagok leírásának további lehetősége a multifázismező-elmélet, amelyben minden kristályszemcséhez (orientációhoz) külön fázismezőt rendelünk, ami az adott szemcsében 1, azon kívül 0 és a szemcse határán, e két érték között folytonosan megy át. Munkánk során mindhárom megközelítést használtuk, de leglátványosabb eredményeinket az első két modellsalád továbbfejlesztésével/alkalmazásával értük el.

A kristály-folyadék rendszer szabadenergiája kifejezhető a molekulásűrűséggel, illetve a fázismező segítségével. A lokális állapot időfejlődésének leírására – a szabadenergiából kiindulva, a statisztikus fizika szabályainak megfelelően – az adott rendszer sajátosságainak megfelelő mozgásegyenletek származtathatók. A rendszer időfejlődését általában más, lassan változó mezőkhöz (például hőmérséklet, összetétel, illetve orientáció) csatoljuk. A mozgásegyenletek bonyolult, erősen nemlineáris, sztochasztikus parciális differenciálegyenlet-rendszerek, amelyek megoldása általános esetben csak numerikus (véges differencia, véges elem, illetve spektrális) módszerek alkalmazásával lehetséges. A polikristályos szerkezet kialakulásának leírásához a matematikai modellen túl meglehetősen részletes információra van szükségünk az adott anyag jellemzésére (az egyes fázisok szabadenergiája a hőmérséklet és összetétel függvényében, a felületi szabadenergiák és anizotrópiák, illetve az időskálákat meghatározó diffúziós együtthatók), amelyek bemenő adatként rögzítik a modellparamétereket. Végül a numerikus problémamegoldáshoz számítástechnikára van szükség, ami ebben az esetben CPU és GPU klasztereket, illetve szuperszámítógépeket jelent. Amennyiben mindez rendelkezésre áll, lehetőség nyílik a polikristályos mikroszerkezet megjóslására. A fentiek szematikusan ábrázolása a 3. ábrán látható.

A teljes folyamat csak néhány anyagcsalád (egyes fémötvözetek) esetén volt megva-



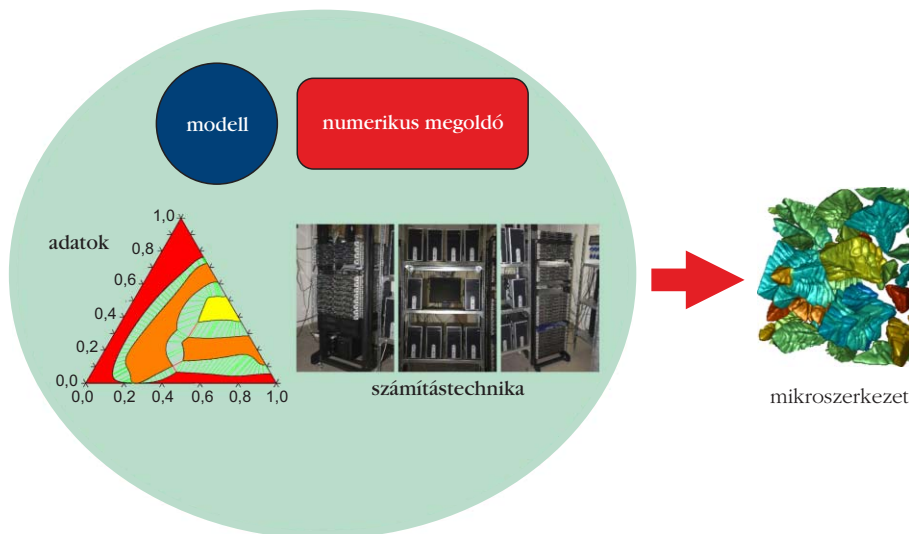
2. ábra. Az időátlagolt molekulásűrűség térbeli változása a kristály-folyadék határon. A kristály-folyadék átmenetet leíró strukturális rendparaméter, a fázismező, ennek megfelelő változását a felület fölé rajzolt háló jelzi.

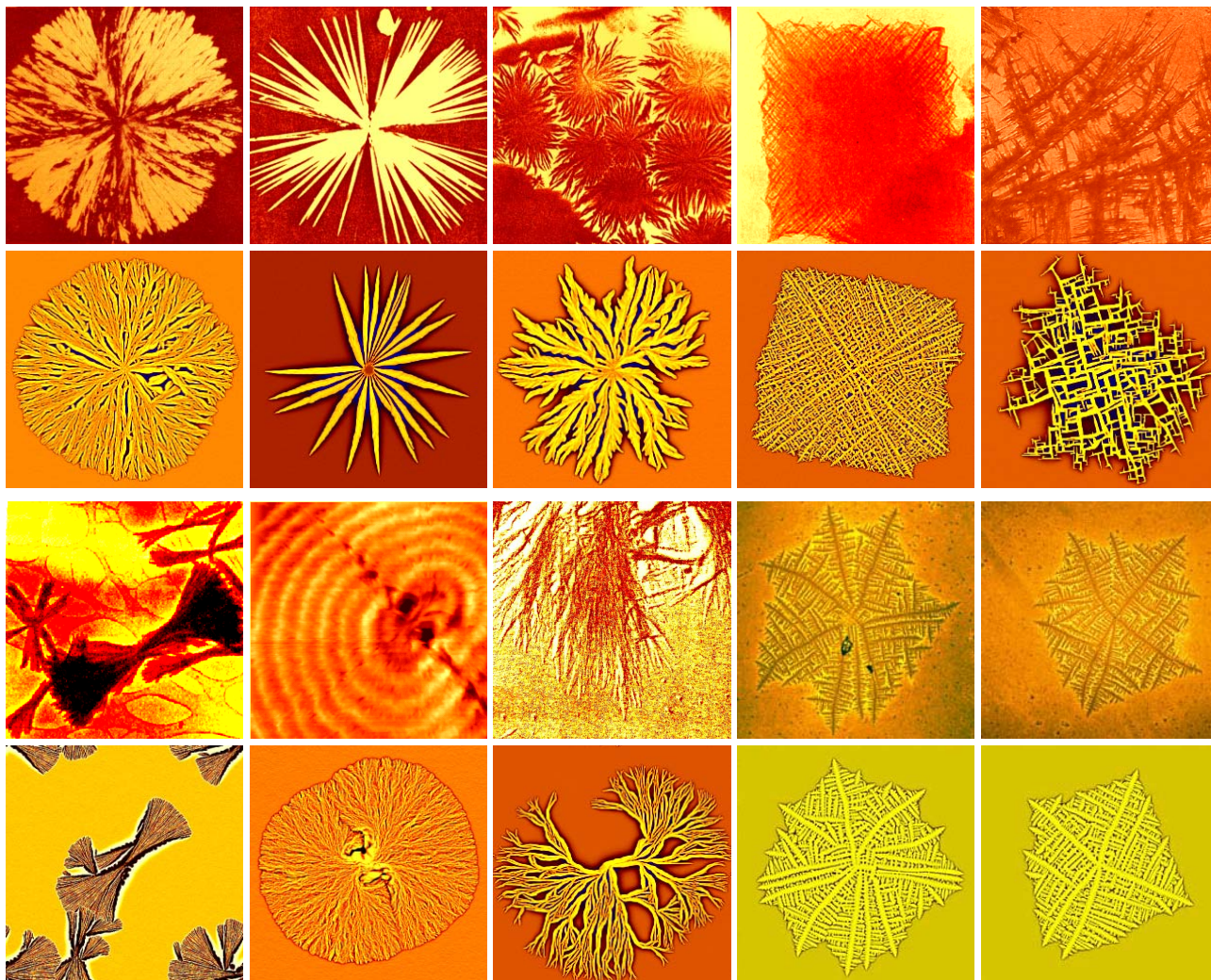
lósítható, ahol elegendően részletes információ áll rendelkezésre. Ezeknél megvalósulhatott a tudásalapú anyagtervezés.

A fenti megközelítés „elke” az alkalmazott matematikai modell. Ha értő szemmel vizsgáljuk a polikristályos alakzatokat, akkor a modell az alábbi fizikai jelenségeket kell tartalmazza: (1) Diffúziós instabilitások (amelyek a dendrites szerkezetek kialakulását vezérlik). (2) Növekedési centrumok nukleációja az olvadáspontja alá hűtött folyadékokban, ami történhet homogén módon a folyadékbeli véletlen atomi mozgásokkal, vagy heterogén módon valamely idegen felület (a folyadékot tartalmazó edény fala, lebegő részecskék stb.) segítségével. (3) Új kristályszemcsék nukleációja a növekvő kristály felületénél (a továbbiakban „front menti nukleáció”), amely folyamat elsősorban a polikristályos növekedési formák, mint például a szferolitok, kialakulásánál játszik meghatározó szerepet.

Az elmúlt másfél évtizedben fokozatosan felépítünk egy olyan orientációs mezőn alapuló modellt,

3. ábra. A polikristályos mikroszerkezetek számítógépes szimulációjának szematikusan ábrázolása.





4. ábra. Polimerfilmekben megfigyelt polikristályos növekedési formák (első és harmadik sor) és fázismező elméleti szimulációjuk (második és negyedik sor). Ezen bonyolultabb alakzatok kialakulásában a véletlen események fontos szerepet játszanak, így az elmélet és szimuláció között csak statisztikus hasonlóság várható.

amely két, illetve három dimenzióban tartalmazza mindezeket az elemeket. Modellünket sikerrel alkalmaztuk olyan bonyolult polikristályos növekedési formák leírására, mint a különféle szferolitalakzatok (4. ábra és az 5. ábra az első belső borítón) [6], az idegen részecskék hatására kialakuló rendezetlen, úgynevezett „szédelő” (dizzy) dendritek [7] (4. ábra), illetve a fraktálszerű polikristályos aggregátumok [8]. Ugyancsak sikerrel írtuk le a polimerrétegek megkarcolásának, illetve átszúrásának hatását a kristályosodás morfológiájára [8]. Ahol kísérleti adat áll rendelkezésre [9] az orientációeloszlásra, ott jó egyezés figyelhető meg a kísérlet és elmélet között (6. ábra az első belső borítón).

Természetes módon vetődik fel a kérdés, hogy az új orientációk milyen mikromechanizmussal jelennek meg. Az orientációs mező modellben akkor lépnek fel, ha az orientációs rendeződés lassú a növekedéshez képest, s így orientációs hibák fagynak be a növekvő kristályba (7. ábra az első belső borítón). Ezek a hibák feltehetően diszlokációk megjelenéseként értelmezhetők a molekuláris skálán. Ennek tisztázása

érdekében vizsgálatokat végeztünk a molekuláris skálán működő fázismező-elmélet keretében, az egyszerűség kedvéért egyelőre két dimenzióban [10]. Nagy túlhűtéseknel (mélyen az olvadáspont alatt) kétféle mechanizmust figyeltünk meg: (1) diszlokáció (kristályhiba) sorok képződése, amely valószínűleg a kristályos fázisba befagyott feszültségek hatására jön létre, illetve (2) a front közelében történő nukleáció, amely – megfigyeléseink szerint – a front előtt kialakuló sűrűség hullámok interferenciája miatt lép fel. A kétféle mechanizmus jól látható a 8. ábrán (az első belső borítón), amelyen a részecskesűrűség-térkép, az orientációs térkép (a $g_6 = \sum \exp(i\theta_k)$ komplex strukturális rendparaméter fázisszögét mutatja, ahol θ_k a k -adik szomszéd irányába mutató vektor dőlésszöge), valamint az úgynevezett Voronoi-sokszöganalízis eredménye látható. Az utóbbi esetben a molekulákból szomszédjaikhoz vezető szakaszok feléhez berajzolt merőleges vonalak belső burkolója egy sokszöget ad meg (a Voronoi-sokszög), amelyet a szomszédok n számának meghatározására használhatunk. Az ábrán sokszögeket a szomszédok szám függvényében színez-

tük ki: az $n = 4, 5, 6$ és 7 eseteket rendre szürke, piros, sárga és kék színekkel jelöltük. Ebben a megfogalmazásban a diszlokációk 5 és 7 szomszédral rendelkező (piros-kék) molekulákból álló párokként jelentkeznek. Megjegyezzük, hogy a *7. ábrán* látható szimuláció a 10 mikronos méretskálán zajló eseményeket mutat, míg a *8. ábra a)–c)* paneljein 20 nanométeres skálán zajló folyamatok láthatók. A nagyobb molekuláris szimulációkban ($\sim 0,2$ mikron) megfelelő körülmények közt szferolityszerű polikristályos alakzatok jönnek létre (*8.d ábra*).

Érdeemes megjegyezni, hogy a molekuláris fázismező által megjósolt front előtti nukleációs folyamatot velünk lényegében egyidőben japán kutatók is megfigyelték nagyméretű háromdimenziós molekuláris dinamikai szimulációkban [11].

A komplex polikristályos morfológiák leírása mellett sikeresen alkalmaztuk az orientációs mezőn alapuló modellünket olyan ipari szempontból érdekes anyagok fejlesztése során, mint a lágymágneses anyagok, ólommentes öntenő csapágyanyagok, magas olvadáspontú anyagok gázturbinalapátokhoz, illetve eutektikus megszilárdulással előállított különleges optikai tulajdonságú, úgynevezett metaanyagok. Ezek a fejlesztések nemzetközi együttműködésben, kutatóintézetekből és ipari cégekből álló konzorciumok keretében történtek. A fentiek mellett főbb kutatási irányaink közé tartozik a kristálycsíra-képződés vizsgálata molekuláris skálán [10, 12, 13], illetve a folyadékáramlás megszilárdulásra gyakorolt hatásának feltárása [10]. A közeljövőben azon fontos kérdés tisztázását tervezzük, hogy az anyagtudományban felhalmozott ismeretek milyen mértékben vihetők át a biológiai rendszerekben zajló kristályosodási folyamatokra.

További, a fentiekhez kapcsolódó eredmények (publikációk, számítógépes animációk) találhatóak csoportunk honlapjain [14].

Végül szeretnék köszönetet mondani munkatársaimnak, elsősorban *Pusztai Tamásnak, Tóth Gyulának, Tegze Györgynek, Börzsönyi Tamásnak, Pod-*

maniczky Frigyesnek, Rátkai Lászlónak és Korbuly Bálintnak, akik nélkül ezek az eredmények nem vagy nehezebben születtek volna meg, valamint külföldi együttműködő partnereimnek *James A. Warrennek és Jack F. Douglasnak* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA).

Irodalom

1. <https://www.pinterest.com/jamesmsims/crystalline-dreams>
2. Gránásy L., Pusztai T., Börzsönyi T.: A polikristályos megszilárdulás térelméleti modellezése. *Fizikai Szemle* 55 (2005) 203–211.
3. Pusztai T., Bortel G., Tóth G., Gránásy L.: Komplex kristályos morfológiák három dimenzióban. *Fizikai Szemle* 56 (2006) 412–415.
4. Tegze G., Tóth G., Gránásy L.: Kristályos önszerveződés határfeleleteken: kétdimenziós kristályok. *Fizikai Szemle* 62 (2012) 185–187.
5. Szállás A., Rátkai L., Pusztai T., Gránásy L.: Helikális mintázat eutektikus ötvözetben. *Fizikai Szemle* 63 (2013) 333–337.
6. Gránásy L., Pusztai T., Börzsönyi T., Warren J. A., Douglas J. F.: A general mechanism of polycrystalline growth. *Nature Materials* 3 (2004) 645–650.
7. Gránásy L., Pusztai T., Warren J. A., Douglas J. F., Börzsönyi T., Ferreira V.: Growth of „dizzy dendrites” in a random field of foreign particles – *Nature Materials* 2 (2003) 92–96.
8. Gránásy L., Szállás A., Korbuly B., Tóth G. I., Környei L., Pusztai T.: Phase-field modeling of polycrystalline solidification: From needle crystals to spherulites – a review. *Metallurgical and Materials Transactions A* 45 (2014) 1694–1719.
9. Gatos K. G., Minogianni C., Galotis C.: Quantifying crystalline fraction within polymer spherulites. *Macromolecules* 40 (2007) 786–789.
10. Podmaniczky F., Tóth G. I., Tegze G., Gránásy L.: Hydrodynamic theory of freezing: nucleation and polycrystalline growth. *Physical Review E* 95 (2017) 052801.
11. Shibuta Y., Sakane S., Miyoshi E., Okita S., Tanaka T., Ohno M.: Heterogeneity in homogeneous nucleation from billion-atom molecular dynamics simulation of solidification of pure metal. *Nature Communications* 8 (2017) 10.
12. Gránásy L., Podmaniczky F., Tóth G. I., Tegze G., Pusztai T.: Heterogeneous nucleation of/on nanoparticles: a density functional study using the phase-field crystal model. *Chemical Society Reviews* 49 (2014) 2159–2173.
13. Gránásy L., Tóth G. I.: Crystallization: colloidal suspense. *Nature Physics* 10 (2014) 12–13.
14. <http://www.szfi.hu/~grana/crystal.html> és <http://www.phasefield.hu>

