

(i) Fluktuáció-vezérelt folyamatok vizsgálata elsődrendű fázisátmenetek esetén

A kristálymag-képződés folyamatát több szempontból vizsgáltuk.

(a) *Kvantitatív teszt:* A megszilárdulási elméletek egyik legfontosabb teszt-rendszere a keménygömb folyadék, melynek minden szükséges tulajdonsága kellő pontossággal ismert. A közelmúltban végzett molekuláris dinamikai szimulációk szerint a kristály-folyadék felületi szabadenergia értéke lényegesen alacsonyabb (0.56 ± 0.02) kT/σ^2 , mint a korábbiakban elfogadott értékek, így a kristálycsíra-képződésre vonatkozó elméletek pontosságát újból meg kell vizsgálni. Ezen vizsgálatokat a klasszikus nukleációs elmélet, annak önkonzisztens változata, egy fenomenologikus diffúz határfelületű modell, valamint a fázismező elmélet olyan egy- ill. kétmezős változata esetén végeztük el, amelyeknél vagy a szokásos kettős-völgy ill. interpolációs függvényeket használtuk, vagy azok Ginzburg-Landau elméletből származó megfelelőit. Megmutattuk, hogy a Ginzburg-Landau szabadenergián alapuló térelméleti és a fenomenologikus diffúz határfelületű modell adja csak pontosan meg a nukleációs gát magasságát, a többiek lényegesen alulbecsülik azt [26].

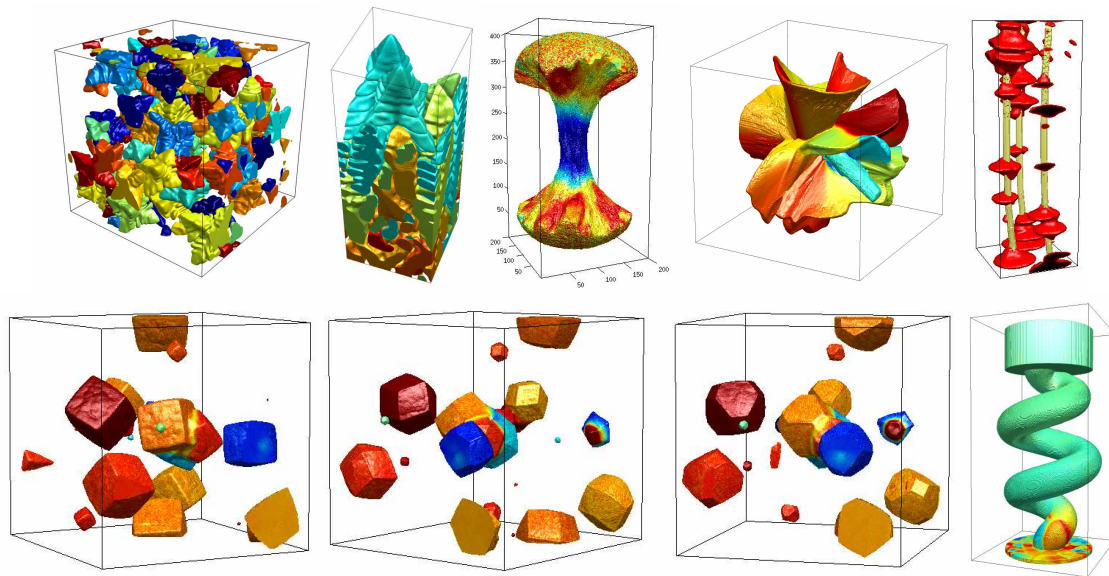
(b) *Többkomponensű, többfázisú rendszerek:* Kifejlesztettünk egy, a szabadenergia Ginzburg-Landau sorfejtésén alapuló, fázismező modellt, melynek keretében, feltérképeztük az Ag-Cu binér eutektikus rendszerben lehetséges nukleációs útvonalakat. A modell paramétereit úgy határoztuk meg, hogy visszaadják a tiszta komponensekre mért felületi szabadenergia értékeket és a molekuladinamikai számolásokból adódó kb. 1nm határréteg vastagságot. Az eutektikus pont közelében az Ag-ben gazdag és a Cu-ben gazdag kristálycsírák versengenek egymással. A folyadék metastabil fázisseparatorációs zónáján belül, a kritikus hőmérséklet alatt hatféle kritikus fluktuáció létezik: két folyadék-folyadék és két szilárd- folyadék típusú nukleusz, és kétféle kompozit nukleusz, ahol a szilárd mag körül egy folyadék "szoknya" alakul ki, amelynek az összetétele a szilárd és a kezdeti folyadékösszetétel közé esik [10,11]. Kidolgoztunk egy az fcc és bcc kristályszerkezetek versengő nukleációját leíró fázismező elméletet, amely a szabadenergia Ginzburg-Landau sorfejtésé alapul. A modellt a Fe-Ni rendszerre alkalmaztuk. Megmutattuk, hogy a harmadik fázis általában megjelenik két tömbi fázis közti határfelületén ill. hogy a modell kielégítő pontossággal jósolja meg a kísérletekben megfigyelt fcc-bcc fázisválasztás határt [39].

(c) *Heterogén nukleáció:* Fázismező modellt fejlesztettünk ki a heterogén nukleációval képződő komplex alakzatok leírására. Meghatároztuk az idegen fal tulajdonságait definiáló határfeltételek és a létrejövő kristálycsíra különféle jellemzői (képződési szabadenergia és kontaktszög) közti kapcsolatot. A modell alkalmazhatóságát olyan gyakorlat szempontjából érdekes eseteken illusztráltuk, mint a fémolvadékok inokulációja, vagy a rendezett (nanoszál "kefe") ill. rendezetlen nanoszálak hatása a kristályosodásra [12]. Az egykomponensű rendszerekre kidolgozott eljárásainkat később kétalkotós ötvözetekre általánosítottuk [23, 30].

(ii) Komplex megszilárdulási morfológiák vizsgálata

Gázhidrát dendritek vizes oldatból való kialakulásának kvantitatív modellezését kíséreltük meg két dimenzióban. Ehhez olyan multi-skálájú megközelítést használtunk, melyben a fázismező modell bemenő paramétereit a Berge-ni Egyetemen elvégzett atomisztikus szimulációk segítségével rögzítettük. A hidrát-képződés mozgásegyenleteinek megoldására implicit spektrális módszeren alapuló, párhuzamos kódot fejlesztettünk ki, mely lehetővé tette a fizikai határréteg vastagság használatát [2]. Megmutattuk, hogy homogén magképződéssel nem lehetséges laboratóriumi időskálán a szilárd CO₂ hidrát létrejötte. A feltételezet diffúzió kontrollált mechanizmus mellett a dendritek növekedési sebessége kb. két-három nagyságrenddel nagyobb, mint a kísérletekben, ami a komplex kristályszerkezetből eredő kinetikus gát létre utal [2]. Fázismező szimulációk segítségével meghatároztuk a CH₄-hidrát CO₂-hidráttá történő konverziójának sebességét a gázhidrát tengerfenéki előfordulási helyére jellemző feltételek mellett [9]. Ennek tisztázása azon elképzelés megvalósíthatósága szempontjából érdekes, mely szerint az ipari eredetű CO₂-t tengeralatti hidrát-mezőkbe pumpálva földgáz nyerhető ki, ami gazdaságossá teheti a széndioxid ilyen módon történő megkötését. A számításokban minden paramétert olyan fizikai paraméterek alapján rögzítettünk, amelyek kísérletekből vagy molekuladinamikai számolásokból adódtak. Vizsgálataink szerint a hidrát-konverzió diffúzió kontrollált folyamat, melynél a $D = 1.1 \times 10^{-11}$ m²/s diffúziós állandó választással a jósolt időfüggő konverziós ráta jól egyezik az MRI kísérletekkel.

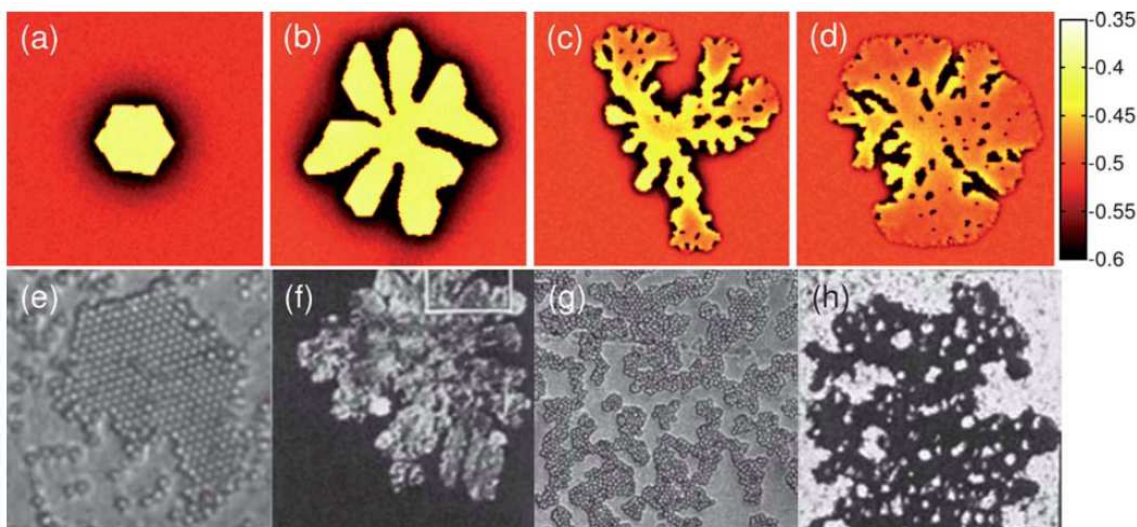
A polikristályos megszilárdulás leírására az orientációs mező 3D kiterjesztésén alapuló, kvaternió reprezentációt alkalmazó fázismező modellt fejlesztettünk ki [5, 23]. Ennek segítségével olyan komplex 3D megszilárdulási morfológiákat modelleztünk, mint nagy számú (~ 200) egymással kölcsönható dendrit, tükristályok, sferolitok, köztük fellépő alakzatok (ideértve a súlyzó alakú sferolitokat), a köbös-, rombo-dodekaéderes-, és oktaéderes (poli)kristályokat, valamint a shish-kebab alakzatokat [5,23] (1. ábra).



1. ábra. Polikristályos megszilárdulási alakzatok az általunk kifejlesztett 3D fázimező modellben: (a),(b) dendrites megszilárdulás; (c), (d) szferolitok; (e) shish-kebab; (f) kocka, (g) rombo-dodekaéder: (h) csonkolt oktaéder, (i) egykristály öntésre kifejlesztett orientáció szelektor („pigtail”).

(iii) Atomisztikus fázismező elmélet

A Kenneth Elder és munkatársai által javasolt, egyszerű dinamikus sűrűség funkcionál technika keretében (Phase-Field Crystal = PFC modell) az egy- és kétkomponensű rendszerekben történő kristályos megszilárdulás atomisztikus vonatkozásait vizsgáltuk. A mozgásegyenletek megoldására operátor szelektélesen alapuló spektrális eljárást dolgoztunk ki [27]. 2D-ben feltérképeztük a homogén és heterogén nukleációra vonatkozó nukleációs gát magasságát és alakját [43]. Megmutattuk, hogy a termodinamikai hajtóerő növekedésével a diffúzió kontrollált növekedési mechanizmust diffúziómentes állandó sebességű növekedés váltja fel, ami során nagy hibasűrűséggel jellemezhető, folyadékhoz közeli sűrűségű kristály képződik [40, 41, 43]. Megmutattuk, hogy a két növekedési módus együtt is felléphet, és kölcsönhatásukból fraktálszerű ill. lyukacsos növekedési formák jönnek létre, magyarázatot adva a 2D kolloidokban megfigyelt komplex növekedési formákra [40, 41, 43] (2. ábra). Elsőként mutattuk meg, hogy 3D-ben a már ismert stabil bcc fázis mellett, metastabil fázisként az fcc és hcp fázisok is megjelenhetnek a túltelített folyadékban, és diffúzió kontrollált mechanizmussal nőnek [28]. A periodikus külső potenciállal reprezentált egyszerű köbös kristályos hordozó esetén megmutattuk, hogy a rácsállandó változással a bcc és fcc szerkezetek közt hangolható a felületen képződő bct kristály szerkezete, és hogy a kialakuló feszültségek következtében



2. ábra. Egykristály növekedési alakzatok a PFC modellben (felső sor) és Skjeltorp kolloidon végzett kísérleteiben. A hajtóerő jobbról balra növekszik.

fellépő Mullins-Sekerka/Asaro-Tiller-Grinfeld instabilitás miatt felület durvulás jön létre [28]. Jaatinen és munkatársaival párhuzamosan mutattuk meg, hogy a 3D fázisdiagram fcc és hcp stabilitási tartományokat is tartalmaz [43]. Megmutattuk, hogy összhangban kolloidokra vonatkozó kísérletekkel, és keménygömbökre vonatkozó molekuláris dinamika szimulációkkal, a PFC modellben és a vasra vonatkozó fél-empirikus általánosításában a bcc fázis nukleációját egy amorf prekursor előzi meg [42, 43]. Az amorf szerkezetből olyan effektív párpotenciált értékeltünk ki, mely alkalmas a sűrűn pakolt szerkezetek elnyomására és magyarázza az amorf prekursor kialakulását. Végül két- és három dimenzióban vizsgáltuk a dendrites és eutektikus megszilárdulást. Megmutattuk, hogy bcc és fcc dendritek és eutektikus kolóniák egyaránt növeszthetők a kétalkotós PFC modellben [23, 27, 40 – 43].

(iv) Nemegeyensúlyi relaxáció és dinamika

Olyan kétdimenziós Ising modell nemegeyensúlyi dinamikáját vizsgáltuk, amelyben horizontálisan két-spin, míg vertikálisan négy-spin kölcsönhatás van és a rendszer elsőrendű fázisátalakulással bír. Hirtelen lehűtve a rendszert a paramágneses fázisból az elsőrendű fázisátalakulási pontba az autokorrelációs függvény nyújtott exponenciális alakban közelít a rendezett fázisban az átalakulási pontban mért mágnesszettség értékéhez. Kis kezdeti mágnesszettségű állapotból indulva a mágnesszettség aszimptotikusan hatványfüggvényszerű relaxációt mutat, ami azt jelenti, hogy nemegeyensúlyi szempontból az átalakulás folytonos [15].

A kétdimenziós Ising spineket tartalmazó modellek univerzalitási osztályai, sőt a fázisátalakulások rendősége is függ a kölcsönhatás hatótávolságától és szimmetriájától (pl. Onsager modell, Baxter-Wu modell, Turban modell), de a kritikus hőmérséklet általában az öndualitásból következően azonos. Vizsgálataink során a kölcsönhatás alakját hirtelen megváltoztattuk és tanulmányoztuk az elsőszomszéd kölcsönhatású modellben lezajló nemegeyensúlyi kritikus relaxációs folyamatokat. A mágnesszettség relaxációja és az autokorrelációs függvény hatványfüggvényszerű lecsengést mutatott, ahol a karakterisztikus exponensek a kezdeti állapot univerzalitási osztályától függtek.

Kétdimenziós teljesen frusztrált Ising modelleket tekintettünk háromszög és négyzetrácsokon. A rendszereket először rendezetlen kezdeti állapotba hoztuk, majd hirtelen a nulla hőmérsékletű kritikus állapotba hűtöttük le őket. Számítógépes szimulációval vizsgáltuk a nemegeyensúlyi relaxációs folyamat tulajdonságait. Meghatároztuk az egyes mintákra jellemző karakterisztikus időskálát és vizsgáltuk hogyan növekszik az a rendszer lineáris méreteinek növekedésekor. Hasonlóképpen tanulmányoztuk az autokorrelációs függvényt is és annak lecsengési exponensét a külső tértől függőnek találtuk.

(v) Rendeződés komplex hálózatokon

Reakció-diffúzió típusú modelleket és az azokat kísérő nemegeyensúlyi fázisátalakulásokat olyan komplex hálózatokon vizsgáltuk, ahol a nagyobb foksámú pontok fertőzési sebességét visszanyomtunk. A probléma dinamikus átlagtér közelítését analitikusan megoldottuk és vizsgáltuk a véges-méret effektusok szerepét is. Az elméleti eredményeket Monte Carlo szimuláció eredményével vetettük össze és jó egyezést találtunk.

A ferromágneses nagy- q állapotú Potts modell fázisátalakulási tulajdonságait komplex hálózatokon vizsgáltuk. Egzaktul megmutattuk, hogy a homogén modell erősen elsőrendű fázisátalakulással bír, mely másodrendűbe fordul véletlenszerű kölcsönhatások esetén. Ezen utóbbi problémát a Barabási-Albert hálózaton numerikusan tanulmányoztuk. Meghatároztuk a véges-méretű rendszerekben mért kritikus pontok eloszlását és a kritikus pontbeli mágnesszettségnek a hálózat N méretével történő skálázását [14].

A klasszikus Ising modellt a Bethe-rácson tárgyaltuk, ahol a csatolások aperiodikusan változtak. A rendszer kritikus viselkedésére vonatkozóan relevancia-irrelevancia kritériumot vezettünk be és a marginális aperiodikus szerkezetek esetén a kritikus viselkedést egzaktul meghatároztuk. A különböző mágneses kritikus exponensekre analitikus formulákat vezettünk le, ahol az exponensek a csatolások arányától függőnek adódtak. Ugyancsak tárgyaltuk a fenti modell és az aperiodikus kvantum Ising modell közötti kapcsolatot is.

(vi) Geometriai fűrtök vizsgálata

A geometriai fűrtöket a spin-modellek szimulációjánál jelentkező párhuzamos spinekből álló domének jelentik. A kétdimenziós véletlen terű Ising modellben a geometriai fűrtök szerkezetét tanulmányoztuk a Gauss-eloszlást követő véletlen tér D erősségének függvényében. A fűrtök átlagos lineáris méretét jellemző, L , geometriai korrelációs hossz a $D > D_c > 1.65$ tartományon végesnek adódott, míg $D < D_c$ esetén divergens lett. A fűrtök tömegének eloszlásfüggvénye, valamint a geometriai korrelációs függvény egyaránt a kritikus perkoláció skálázási exponenseit tartalmazta. Vizsgáltuk a geometriai korrelációk szimmetriáját is és megmutattuk, hogy azok konform invariáns módon transzformálódnak [13]. A geometriai fűrtök eloszlását csík geometriában két olyan rendszerben is vizsgáltuk, ahol a kritikus viselkedést erős rendezetlenségi hatások dominálják. A klasszikus véletlen ferromágne-

ses kötésű Potts modell esetén a nagy- q határesetben az optimális Fortuin-Kasteleyn klasztereket vizsgáltuk kombinatorikus optimalizációs algoritmussal. A rendezetlen kvantum Ising lánc esetén a fürtöket az erős rendezetlenségű renormálási csoport módszer segítségével lehetett definiálni és kiszámítani. A csík határai mellett az eloszlások a skálázási hipotézissel összhangban állónak adódtak. A Potts modell esetén a konform formulák alkalmazhatóságát is igazoltuk.

(vii) Határréteg kritikus viselkedése

Olyan határréteg lokális kritikus tulajdonságait vizsgáltuk, mely két különböző univerzalitási osztályba tartozó rendszert választ el. Az átlagtér közelítésben analitikus eredményeket kaptunk, melyeket a fluktuációkat is figyelembe vevő skálázási elmélettel általánosítottunk. Speciális modelleken Monte-Carlo szimulációt végeztünk és a nyert numerikus eredmények az elméleti jóslatokkal összhangban voltak. A kvantum Ising lánc két azonos méretű darabját lokalizált, vagy kiterjedt defekttel kapcsoltuk össze és vizsgáltuk ezen rendszer összefonódási entrópiáját a rendszer kritikus pontjában. Mind az egyensúlyi, mind a nem-egyensúlyi entrópiát mértük. Az utóbbi esetben a kölcsönhatás alakját időben hirtelen megváltoztattuk és az ennek hatására bekövetkező entrópia változást mértük. Eredményeink szerint az entrópiát jellemző ún. effektív centrális töltés általában a defekt erősség függvénye és értéke azonos mind az egyensúlyi, mind a nem-egyensúlyi entrópia esetén.

(viii) Rendezetlen rendszerek

A rendezetlen rendszerek egyik alapmodelljét, a rendezetlen kvantum Ising modellt w -szélességű csík geometriában numerikusan vizsgáltuk. Az erős rendezetlenségi renormálási csoport módszer alkalmazásával a kritikus exponenseket és az összefonódási entrópiát változó w -szélesség mellett határoztuk meg. Minden véges w -re a kritikus exponensek az egydimenziós modell exponenseivel egyeztek meg. Meghatároztuk azonban a szingularitások előtt álló tényezőket is, melyeknek w -vel történő változásából a kétdimenziós exponenseket pontosan kiszámítottuk. Számítógépes szimulációval és skálázási érveléssel részecske diffúziót vizsgáltunk olyan kvázi-egydimenziós rendezetlen közegben, ahol a " K " darab párhuzamos csatorna között az átugrási rátát, " ν ", homogénnek tekintettük. Általában anomális diffúziót találtunk, ahol a részecske mozgásának diffúziós exponense mind a " K " mind a " ν " függvényének adódott. Általános esetben a részecske mozgásiránya " ν " változtatásával megfordítható volt.

Szcientometriai mutatók

A projekt eredményeiből 43 publikáció jelent meg (közte 6 *Physical Review Letters*), melyek összesített impakt faktora 144.656, és eddig már több, mint 240 független hivatkozás érkezett rájuk.