

Doktori Értekezés

**Atomisztikus fázismező-elmélet alkalmazása
komplex megszilárdulási folyamatokra**

Tegze György

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Fizika Doktori Iskola

Vezetője: Dr. Horváth Zalán, egyetemi tanár, DSc.

Anyagtudomány és Szilárdtestfizika Program

Vezetője: Dr. Lendvai János, egyetemi tanár, DSc.



Témavezetők:

Dr. Borbély András, PhD.

ELTE TTK, Anyagfizika Tanszék

és

Dr. Gránásy László, DSc.

MTA SZFKI

Budapest, 2009

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
1.1. Célkitűzések	7
1.1.1. Az atomisztikus fázismező modellek hatékony megoldása	7
1.1.2. Kétdimenziós kolloid rendszerek mintázatai	8
1.1.3. Háromdimenziós kolloid rendszerek mintázatai	9
1.1.4. Kétkomponensű anyagok dendrites megszilárdulása	9
2. Elméleti áttekintés	11
2.1. Az atomisztikus fázismező modell helye az anyagtudományban	11
2.1.1. Mozgó perem módszer	11
2.1.2. Térfogat átlagolás	12
2.1.3. Sejtautomata	12
2.1.4. Fázismező modellek	13
2.1.5. Atomisztikus fázismező modellek	13
2.1.6. Molekuladinamika	14
2.2. Atomisztikus fázismező modellek részletezése	14
2.2.1. Az egykomponensű PFC modell származtatása a Ramakrishnan-Yussouff típusú sűrűség funkcionál elméletből	16
2.2.2. A kétkomponensű PFC modell	18
3. Numerikus megoldás	21
3.1. Bevezetés	21
3.2. Véges differencia módszer	23
3.2.1. A diffúziós egyenlet explicit és implicit megoldása véges differencia módszerrel	23

3.3. Véges térfogat módszer	24
3.4. Spektrális differencia módszer	25
3.4.1. Parciális differenciálegyenletek spektrális megoldása	25
3.4.2. A diffúziós egyenlet explicit és implicit megoldása spektrális módszerrel	26
3.5. Operátor szeletelés	26
3.5.1. Helyfüggő együttthatójú diffúziós egyenlet szemi-implicit megoldása operátor szeleteléssel	27
3.6. Az atomisztikus fázis-mező (PFC) módszer megoldása	28
3.6.1. Egykomponensű PFC egyenletek megoldása operátor szeleteléssel	28
3.6.2. A binér PFC egyenletek megoldása operátor szeleteléssel	29
3.6.3. A numerikus megoldás analízise	36
3.6.4. A megoldó hatékonysága erősen párhuzamos környezetben	41
4. 2D kolloid rendszerek önszerveződése	43
4.1. 2D kolloid modell rendszer	44
4.2. Szimulációk termikus fluktuációk hozzáadása nélkül, gyors és lassú megszilárdulási módusok	46
4.3. Szimulációk termikus fluktuációk hozzáadásával	51
4.4. Kristályosodás belső határvonaleken, mintázott felületeken	55
4.4.1. Kolloid kristályosodás hullámos szubsztráton, választás diffúziómentes és diffúzió vezérelt kristályosodási módusok között	55
4.4.2. Néhány klasszikus példa kolloidok irányított rendeződésére, a lokális rend befolyásolása	56
4.4.3. Epitaxiális növekedés és heterogén nukleáció PFC modellben	58
5. 3D kolloid rendszerek kristályosodása	63
5.1. Kristályos-folyadék határfelület vizsgálata	65
5.2. Dendrites növekedés	72

TARTALOMJEGYZÉK	3
5.3. Epitaxiális növekedés	75
6. Binér rendszerek kristályosodása	77
6.1. Kompakt-dendrites átmenet	78
6.2. A dendritcsúcs sebesség	79
6.3. A dendritág képződés, és a dendritcsúcs sugár	81
6.4. Diffúzió vezérelt polikristályos megszilárdulás	82
7. Összefoglalás	86

1. fejezet

Bevezetés

A természetben előforduló, ill. az emberiség által használt anyagok jelentős része kristályosodási folyamat során alakult ki. Ide tartoznak a különféle technikai ötvözetek (acél, bronz stb.), élelmiszerek, gyógyszerek, természetes ásványok és részben a polimerek. Sok biológiai vonatkozású anyag is ide tartozik. Ilyen például az élőlények szilárd váza. Újabb kutatások szerint polikristályos amiloid alakzatok jelennek meg az Alzheimer-kór és a II. típusú cukorbetegség során, ill. polikristályos képződmény a vesekő és számos proteinkristály is. Előfordulásuk sokfélesége több tudományterület számára tartogat érdekességet, és gazdasági jelentőségük is kiemelkedő. A kristályosodó anyagtípusok közül érdemes külön megemlíteni a kolloidokat. Amellett hogy mindennapi életünkben gyakran előforduló anyagcsaládokról van szó, rendkívül jól „kutatható”, a molekuláris anyagokhoz képest nagyobb részecskeméretüknél fogva könnyebben vizsgálhatók, fázisátalakulásaik akár valós időben nyomonkövethetők [1] (1.1. ábra). Kolloid rendszerek viselkedése számos tekintetben analóg a molekuláris anyagokéval, néhány esetben a két anyagcsalád közötti határ a méretbeli különbséget illetően el is mosódik, mint például a csillag alakú blokk kopolimerek esetében.

Az anyag alapvető, makroszkopikusan is érzékelhető tulajdonságait az atomi szerkezeten, és a kristályrácscon túl jelentősen befolyásolja az anyag belső nanométeres-mikrométeres mintázata, melyek fejlődésének megértése döntő fontosságú kapaszkodókat adhat új anyagok fejlesztéséhez. Ilyen min-



1.1. ábra. Kolloid kristály folyadék határfelületek és szemcsehatárok (Paul Heiney és Othmar Marti elektronmikroszkópos felvételei)

táztatot adhatnak szemcsehatárok, különböző atomi szerkezetek (fázisok) és az összetétel vagy a sűrűség térbeli változásai. Speciális, esetleg szabályos mintázattal rendelkező anyagok vizsgálata és előállítása széles körben kutatott terület. A teljesség igénye nélkül néhány alkalmazás: nanoszemcsés anyagok, folyadékkristályok, nagyfokú rendezettséggel bíró blokk kopolimerek [2]. Megjegyzendő hogy mikroszkopikus mintázattal rendelkezhetnek folyadékok is; például folyadék kristályok (nematikus folyadékok) esetében orientációs mintázatok alakulhatnak ki. Folyadékékban az összetétel is mutathat mikroszkopikus mintázatot [2, 3]

A mikroszkopikus mintázatok fejlődését az esetek döntő többségében nem egyetlen folyamat eredményezi, már tiszta anyagok megszilárdulása is két jól elkülöníthető folyamatra, csíráképződésre és kristálynövekedésre bontható. A két folyamat eredménye a polikristályos tiszta anyag, mikroszkopikus textúráját a szemcsehatárok hálózata, illetve a kristálytani orientációk mintázata adja. Bonyolultabb anyagok esetében a textúra kialakulásában aktívan részt vehetnek az anyag- és hőtranszport folyamatok (diffúzió), a folyadék áramlás, illetve a kristályosodáskor már meglévő folyadék mintázat. A legbonyolultabb, de egyben legérdekesebb morfológiákat gyakran különféle folyamatok versengése eredményezi; ide sorolható például a Mullins-Sekerka típusú diffúziós instabilitások, ahol a kapilláris erők versenyeznek az anyag- illetve hődiffúzióval, vagy a polikristályos szferulitok, amelyek az anizotrop kristálynövekedés és a növekedési fronton történő csíráképződés versengéséből jöhetnek létre[4].

Bár a kristályosodás és a kapcsolódó alapfolyamatok, mint a csíráképződés, kristálynövekedés, hő és anyagdiffúzió vagy az anyagáramlás alapjaiban meglehetősen jól ismertek, gyakorlatban előforduló anyagok esetében az alapfolyamatok olyan szorosan csatolódnak egymáshoz, hogy akkor sem egyszerű a szétválasztásuk, ha a kristályosodás in situ megfigyelhető. Legtöbb esetben azonban csak az anyag végső mikroszerkezetét ismerjük, vagy közvetett információval rendelkezünk a szerkezet időfejlődéséről, így az eredmények értelmezésekor, a lényeges alakító folyamatok feltárásában általában segítségre szorulunk. A kísérleti munkát elméleti modellekkel megtámogatva eredményesebben érthetjük meg a kristályosodás jelenségét.

Az elmúlt néhány évtizedben a számítógépek kapacitása robbanásszerű fejlődésen ment keresztül, lehetővé téve hogy a kristályosodást, és egyéb fázisátalakulásokat egyre nagyobb felbontással, és egyre bonyolultabb elméleti modellekkel vizsgáljuk. Ahogy fokozatosan haladunk az atomok mérettartománya felé, egy idő után már nem beszélhetünk éles fázishatárokról, a nanométeres képződmények tulajdonságai lényegesen eltérhetnek ugyanazon anyag tömbi tulajdonságaitól. Pontosan ez a nano- mikrométeres mérettartomány az, ahol a különböző diffúzió határreteg modellek, mint a klasszikus fázismező elmélet (angolul: Phase-field Theory, PFT) eredményesen alkalmazhatóak. A klasszikus PFT elmélet egyik legismertebb alkalmazása a dendrites megszilárdulás leírása[5, 6]. A dendrites megszilárdulás során egy hő- vagy anyagdiffúziós folyamat hat kölcsön a megszilárdulással, amely során a sík határfelület instabillá válik[7]. Az instabilitás miatt a felületen ujjasodás figyelhető meg, amely később faszerűen elágazó szemcse-alak kialakulásához vezethet. A PFT módszer ezen kívül széleskörűen használható különféle mezo-skálájú textúrához vezető folyamatok leírására, mint például eutektikus [8, 9], vagy monotektikus [10] megszilárdulás, ill. a repedések terjedése.

A PFT rendkívüli népszerűsége tett szert az anyagmodellezésben, és segítségével a megszilárdulás sok aspektusát tisztázni tudták, azonban számos, a kristályrács atomosságából fakadó jelenségre nem képes megfelelő választ adni. Napjainkban az atomisztikus fázismező elméletek megjelenésével [11, 12] (angolul: Phase-field Crystal, PFC) lehetővé vált a kristályszerkezet

hatásának leírása diffúziós időskálán zajló kristályosodási folyamatok esetén. PFC modell keretében vizsgáltak többek között üvegesedési átmenetet [13], plasztikus alakváltozást [14] és szemcsehatár dinamikát. Érdemes kiemelni, hogy a módszer atomos térbeli felbontással képes diffúziós időskálájú folyamatok leírására, így hiánypótlónak számít az anyagmodellezésben. A dinamikus sűrűség funkcionál elméletek közé sorolható [15] PFC sok tekintetben újszerű megközelítésekre ad lehetőséget, ugyanakkor mind az elméleti modell, mind a matematikai megoldás oldaláról jelentős potenciál van még a módszerben.

1.1. Célkitűzések

1.1.1. Az atomisztikus fázismező modellek hatékony megoldása

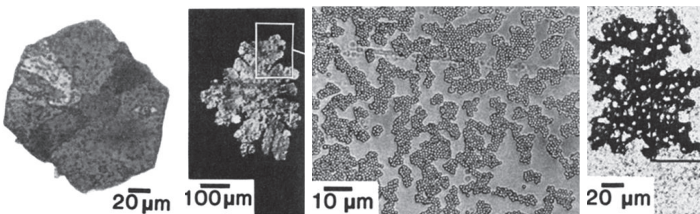
Az elérhető számítási kapacitások rohamos fejlődése ellenére a PFC szimulációk meglehetősen korlátozott idő- és mérettartományban valósíthatók csak meg. A megszilárdulás dinamikáját leíró mozgásegyenletek általános esetben helyfüggő együtthatókkal rendelkező erősen nem lineáris parciális differenciál egyenletek (PDE), megoldásukkor a kutatók döntő többsége hagyományos véges differencia és véges elem módszereket használ, többnyire egyszerű explicit idő-integrálással kombinálva. A hatékonyság növelésére leggyakrabban használt adaptív (dinamikusan változó felbontású) háló, és implicit időléptetés egyidejű használata egyfelől valóban jelentősen csökkenti az egységnyi térfogatra jutó számítási igényt, másfelől viszont számos hátránnyal is jár. Ezek közül talán kettőt érdemes kiemelni: Adaptív háló esetén nem megoldott a termikus zaj konzisztens hozzáadása a rendszerhez, így csak olyan jelenségek vizsgálhatók ahol a fluktuációk szerepe elhanyagolható. A másik probléma inkább matematikai és számítástudományi jellegű: az egyenletek diszkrétizálása nagy, ritka, mátrix alakú algebrai egyenletrendszerhez vezet, amelyeknek megoldása nagy szakértelmet igényel, és még napjainkban sem teljesen automatikus. A megoldó nagy fokú párhuzamosítása a szekvenci-

ális megoldáshoz képest általában jelentős számítási-teljesítmény többletet igényel.

A probléma feloldására egy operátor-szeletelésen [16] alapuló spektrális szemi-implicit módszer kifejlesztését tűztem ki célul, amelyben a szeletelés segítségével az idő-integrálás stabilitása rugalmasan alakítható (3. fejezet). Megjegyzendő, hogy az eljárás alkalmazható mind diffúziós kinetikát követő klasszikus PFT [17, 18], mind áramlással csatolt PFT [19, 20, 21] esetében is.

1.1.2. Kétdimenziós kolloid rendszerek mintázatai

Számos anyag esetében megfigyelhető, hogy a hajtóerő változásával a mezoszerkezet jelentős átalakuláson megy keresztül [22, 23]. Az átmenet egyik legérdekesebb formája a 2D kolloid rendszerekben jelenik meg. A részecskesűrűség növelésével először kompakt, hexagonális kristályból dendrites alakzathoz jutunk, majd fraktálszerű és kompakt, de porózus anyagot kapunk (1.2. ábra). Érdekes módon a fraktál-szerű alakzat is kristályos szerkezetű, így kialakulása nem magyarázható a kolloidokban gyakran előforduló amorf szerkezetű fraktálokat leíró diffúzió, és reakció vezérelt aggregációk szimulációkkal[24].



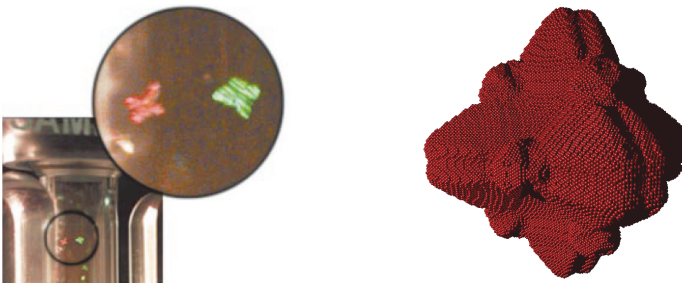
1.2. ábra. A mezoszerkezet változása a részecskesűrűség függvényében 2D kolloid oldatban (A. T. Skjeltorp mikroszkópos felvételei[25]). Balról jobbra haladva a részecskesűrűség növekszik.

A 4. fejezetben PFC modell segítségével vizsgálom a jelenséget, és a jelenség mögött meghúzódó fizikai folyamatokat. Általános összefüggéseket

keresek a kialakuló morfológiák és a határfelület mikroszkopikus tulajdonságai között.

1.1.3. Háromdimenziós kolloid rendszerek mintázatai

A PFC módszer talán legfontosabb erénye, hogy természetes módon tartalmazza a kristály anizotrópiáit, rugalmas tulajdonságait, a kristályosodás hajtóerejének tömbi és felületi járulékait. Egyszerre alkalmas a nukleáció, az azt követő atomosan sima vagy atomosan durva felületű megszilárdulás, illetve a szilárd fázis szemcsedurvulásának modellezésére.



1.3. ábra. Az űrkísérletekben megfigyelt kolloid kristályok[26] (balra), és atomisztikus fázismező szimulációban (saját eredmény jobbra), mindkét esetben dendrites alakú a kristály.

A módszer segítségével elemzem egykomponensű kolloid rendszerekben megfigyelt kristály gyors és lassú kristály-növekedési módusokat [27], a különböző kristályszerkezetű polimorfok növekedésének kinetikus eredetű anizotrópiáit, és azok hatását a növekvő kristály morfológiájára. Az 1.3 ábrán jellegzetes kolloid kristály morfológia látható. A PFC elmélet a kristálynövekedés során mikroszkopikus betekintést ad a kristálýsíkok képződésének mechanizmusába.

1.1.4. Kétkomponensű anyagok dendrites megszilárdulása

Két és több komponensű anyagok jellegzetes megszilárdulási formája a dendrites kristály. Ezen alakzatok a diffúziós mező, és a növekvő határfelület bonyolult kölcsönhatása során Mullins-Sekerka instabilitással[7] jönnek létre. Mezoskopikus modellekkel vizsgálva a dendrit ágak képződésében jelentős szerepe van a kristály felületi tulajdonságainak irányfüggésének, illetve a termikus fluktuációknak, azonban ezek a módszerek a jelenség atomi, mikroszkopikus leírására nem alkalmasak. Dolgozatomban valódi mikroszkopikus modell (a PFC) keretében kívánom megvizsgálni a dendrites megszilárdulás folyamatát. Az 1.4 ábrán jellegzetes dendrites megszilárdulási forma látható.



1.4. ábra. Jellegzetes dendrites szerkezetű 2D jégkristály mikroszkópos felvétele [26] (balra), és 2D dendrit atomisztikus fázismező szimulációiban (saját számolás jobbra)

2. fejezet

Elméleti áttekintés

2.1. Az atomisztikus fázismező modell helye az anyagtudományban

A kristályosodás vizsgálatára elméleti módszerek széles köre áll rendelkezésre. Az alábbiakban a legtöbbet használt módszerek előnyeit, hátrányait, alkalmazhatóságukat és korlátaikat foglalom össze. A módszereket csökkenő méretskála szerint sorolom fel, megjelölve a jellemző mérettartományt.

2.1.1. Mozgó perem módszer

A mozgó perem módszer jellemzője, hogy a fázisátalakulást a fázisokat határoló görbék (három dimenzióban felületek) mozgása írja le[28]. A határoló görbék a számolási tartományt altartományokra osztják amelyeken a vonatkozó transzport-egyenleteket megoldjuk. A megoldások az altartományok peremén konzisztens peremfeltételekkel érintkeznek. A módszer hátránya numerikus szempontból hogy a vonatkozó egyenletek megoldásához a fázisok határfelületének explicit követésére van szükség, ami bonyolítja a megoldást. A modell szempontjából korlátozó tényező, hogy a fázishatárok „mozgásegyenletei” rendszerint empirikus összefüggéseken alapulnak, olyan véletlenszerű folyamatok leírására, mint például a termikus zaj nem alkalmasak. A fentiekből következik, hogy a módszer alkalmazásának jellemző mérettartó-

mánya nagyobb, mint 10^{-3} m azaz a sztochasztikus folyamatok közvetlen modellezésére nincs szükség.

2.1.2. Térfogat átlagolás

A térfogat átlagolásos (angolul: volume averaging), más néven Euler-Euler többfázisú módszer esetében, ahogy a soron következő összes többi módszernél nincs szükség a határfelület explicit követésére. A fázisokat egy folytonosan változó paraméter írja le ami egyenértékű az adott helyen (számolási cellában) a fázisok arányával. A fázisok transzportegyenleteit az adott fázis arányával súlyozzák, míg a fázisok közti kölcsönhatást az egyenletekben konzisztens forrástagok reprezentálják[29]. A fenti modell megfeleltethető annak a fizikai képnek, hogy egy számolási cellát a dendritek (faág szerű kristályok) sokasága illetve az olvadék izotrop módon tölti ki. Ilyenkor a térfogat átlagolt egyenletek jól írják le a rendszert. A fentiekből következik, hogy a modell 10^{-3} m-nél nagyobb méretskálán alkalmazható, amely mérettartományban már megfelelő számú dendrites kristály helyezkedik el egy számolási cellában.

2.1.3. Sejtautomata

Sejtautomata (angolul: cellular automata, rövidítve CA) módszerek komplex rendszerek térbeli és időbeli fejlődését írják le. A diszkrét rácson értelmezett állapotváltozó csak diszkrét értékeket vehet fel, értéke szabályok szerint változik. Ez tekinthető a hagyományos numerikus módszerek általánosításának, ahol a diszkrétizációs sémákat sokkal általánosabb szabályokkal helyettesítjük. A szabályok lehetnek determinisztikusak vagy sztochasztikusak, illetve lokálisak vagy globálisak. Bizonyos szempontból azonban megszorításokkal kell számolni, hiszen a változók csak diszkrét értékeket vehetnek fel. Ezen korlátok feloldhatóak, ha a CA módszereket hagyományos modellekkel ötvözzük. A fázisátalakulások témakörében is fellelhetőek olyan módszerek, ahol a CA módszereket véges elem (CAFE) [30] vagy véges differencia (CAFD) [31] megoldókkal használják együtt. A CAFE és CAFD módszerek közös jellemzője hogy a nukleációt és a fázisok növekedését CA megoldó számolja,

míg az alapvető transzportfolyamatokat, mint a hőterjedés és a komponensek diffúziója, hagyományos parciális differenciál egyenletek írják le. Az egyes fázisokat leíró állapotváltozó csak diszkrét értékeket vehet fel, így minden egyes cellában csak tiszta fázisok lehetnek jelen. A sejtautomata módszereket jellemző méretskálája 10^{-6} m-től 10^{-3} m -ig terjed, azaz a dendrites kristályok tartományába esik.

2.1.4. Fázismező modellek

A fázismező-elmélet egy klasszikus térelméleti modell, amelyben a kristály-folyadék átmenetet egy kontinuum mező, a fázismező elnevezésű strukturális rendparaméter írja le[32]. A PF lokálisan az atomi rendezettséget jellemzi, amely a klasszikus sűrűségfüggvény leírásban tekinthető az időátlagolt atomi skálán vett sűrűség normált domináns Fourier amplitúdójának, értéke tökéletes periodicitás esetén 1 illetve rendezetlen folyadékban 0. Az, hogy a kristály - rendezetlen átmenetet egy folytonos változó írja le, nanométeres skálán nem jelent megszorítást, molekula dinamika (2.1.6. alfejezet) szimulációkkal is bizonyított hogy a kristály - folyadék átmenet a valóságban is folytonos. A PF modellek figyelembe veszik hogy a fázis-határok közelében az anyag nem rendelkezik tömbi tulajdonságokkal, ezért pontosan írják le olyan fázisátalakulásokhoz kapcsolódó jelenségeket, amelyek nagyon kis méretskálán játszódnak le mint például a nukleáció[6], vagy a fáziszeperáció[33]. A fentiekből következik, hogy a jellemző mérettartomány 10^{-9} m-től 10^{-4} m, nagyobb méretek jelentős számítási kapacitást, illetve fejlett numerikus módszerek használatát igénylik. A PF módszer esetében ki kell emelni, hogy rendkívül flexibilis, sokrétűen alkalmazható akár szemese növekedés, dendrites megszilárdulás[22], nukleáció[6], spinórális bomlás[33] vagy szilárd fázisú átalakulások modellezésére.

2.1.5. Atomisztikus fázismező modellek

Az atomisztikus fázismező modell, angolul: Phase-Field Crystal (PFC) modellek egy egyszerűsített klasszikus sűrűségfüggvény technikának tekinthető, amelyben a fázisokat az időátlagolt atomi sűrűség jellemzi. Ennek meg-

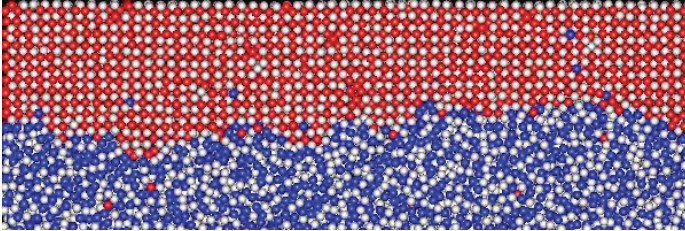
felelően a kristályos fázisok esetében a sűrűség periodikus változást mutat, a sűrűség maximumok az atomi rácshelyhelyeken jelentkeznek, míg a folyadék állapotot egyenletes sűrűség eloszlás jellemzi. A modell előnye, hogy parciális differenciálegyenlet (a klasszikus sűrűségfunkcionál technika esetében integro-differenciálegyenlet) megoldva modellezhetünk atomi folyamatokat, diffúziós időskálán, míg molekula dinamikai számítások esetében az időléptetésnek az atomi rezgések periódusidejével kell egy nagyságrendbe esni, ami erősen korlátozza a modellezés számára elérhető időtartamot.

2.1.6. Molekuladinamika

A molekula dinamika (MD)[34] a leggyakrabban használt módszer atomi skálán, amikor nem csak egyensúlyi mennyiségekre vagyunk kíváncsiak. A MD szimulációk az elemi folyamatokat utánoznak azáltal, hogy minden egyes részecske mozgásegyenletét megoldják. A soktestprobléma korrekt kezelése a Schrödinger egyenlet minden részecskére történő megoldását kívánná meg, azonban megmutatható, hogy az atomok közti kölcsönhatás kvázi-klasszikus figyelembevétele, atomi potenciálok és klasszikus mozgásegyenletek segítségével bizonyos határok között konzisztens a Schrödinger egyenlet megoldásával. A részecske-sokaság időfejlődése a mozgásegyenletek diszkrét időléptéssel történő integrálásával halad előre. Minden egyes lépésben az atomok pozíciói, és sebességei kerülnek kiszámításra. Az időlépés jellemzően a 10^{-15} - 10^{-14} másodperc. Egy szimuláció általában 10^3 - 10^9 atomot tartalmaz, és valós időben piko-szekundum ideig tart.

2.2. Atomisztikus fázismező modellek részletezése

A kontinuum mező elméletek között egy viszonylag új, ígéretes módszer, az atomisztikus fázismező, angolul Phase Field Crystal (PFC) módszer[11], amely szoros kapcsolatban áll az időfüggő klasszikus sűrűség funkcionál elméletekkel [35]. A sűrűségfunkcionál technika, angolul Density Functional



2.1. ábra. Szilárd-olvadék határfelület Al-Ni ötvözetben. Mark Asta molekula dinamika szimulációja

Theory (DFT) egy hatékony elméleti eszköz inhomogén folyadékok szerkezetének számolására, amelyet időátlagolt részecskesűrűséggel jellemez. Bár a módszer több mint négy évtizedes múltra tekint vissza [36], különféle variánsait a mai napig használják inhomogén folyadékok, folyadékkristályok, illetve kristályok leírására. Az egyik elterjedt válfaja a perturbatív DFT, amely az inhomogén rendszer többlet szabadenergiáját a homogén folyadékhoz képesti sűrűségkülönbség szerint fejti sorba[37]. Ezt a technikát gyakran nevezik Ramakrishnan-Yussouff típusú sűrűség funkcionál elméletnek is. A sorfejtés együttthatói a homogén folyadék direkt korrelációs függvényei. Az esetek többségében a sorfejtést kéttest korrelációig végezzük, ugyanis a magasabb rendű korrelációk csak speciális esetekben ismertek. Amennyiben a Ramakrishnan-Yussouff típusú DFT-t kristályosodásra alkalmazzuk, feltételezzük, hogy a kristály felfogható inhomogén folyadékként[37], a kristályállapot leírható a folyadékállapot körüli sorfejtéssel. A kristályosodás leírása azonban még azzal a jelentős egyszerűsítéssel is nagy kihívás, hogy a korrelációt csak másodrendig vesszük figyelembe, a vonatkozó egyenletek megoldása jelentős számítási kapacitást igényel.

2002-ben Elder és munkatársai a modell további egyszerűsítésével[11], egy hatékonyabban megoldható egyrendparaméteres elmülethez jutottak, amely még kvalitatíven leírja a kristály sok lényegi tulajdonságát: A Ramakrishnan-Yussouff típusú sűrűség funkcionál ideális gáz tagjának és a két test korrelációs függvény sorfejtése[12] Swift-Hohenberg (SH) típusú funkcionálhoz [38]

vezet, ami a PFC mozgásegyenletek kiindulási pontját képezik. Mind az időfüggő sűrűségfüggvény, mind a PFC elméletek atomi, illetve pontosabban részecske skálájú modellek, az egyenletek alapvetően a sűrűség, illetve az annak megfeleltethető részecskesűrűség hely és időfüggését írják le. Az eredeti SH modellhez képest lényegi különbség, hogy a PFC esetében a mozgásegyenletek megmaradó dinamikát írnak le, lévén hogy a részecske sűrűség megmaradó mennyiség. Fontos kiemelni, hogy az átlagtér elméletekkel szemben a PFC elmélet természetes módon hordozza a kristályos anyag olyan tulajdonságait mint a kristályok szimmetriái, irányfüggő elasztikus tulajdonságai, és leírja a kristály olyan tökéletlenségeit mint a határoló felületek, diszlokációk, és vakanciák[39]. A molekula dinamikai (MD) szimulációkhoz képest, a problémától függően, akár milliószoros időskálán képes atomi szintű folyamatokat leírni. A termikus fluktuációk a hagyományos kontinuum elméletekhez hasonlóan, a fluktuáció disszipáció elméletnek megfelelő amplitúdóval adhatóak a rendszerhez.

2.2.1. Az egykomponensű PFC modell származtatása a Ramakrishnan-Yussouff típusú sűrűség funkcionál elméletből

A PFC egyenlet fizikai megértését nagyban segíti ha megmutatjuk hogyan kapcsolódik a folyadékok sűrűségfüggvény elméletéhez. A levezetést részleteiben Elder és munkatársai a Physical Review E folyóiratban közzölték[12], melynek kulcselemeit a továbbiakban közlöm. Kiindulási pontunk a Ramakrishnan-Yussouff típusú szabadenergia-funkcionál, amely két test korrelációig az alábbi alakban írható fel:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\mathcal{F}}{k_B T} &= \int d\mathbf{r} \left[\rho(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_L^{ref}} \right) - \Delta\rho(\mathbf{r}) \right] \\ &- \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 [\Delta\rho(\mathbf{r}_1) C(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Delta\rho(\mathbf{r}_2)], \end{aligned} \quad (2.1)$$

amely egy ideális gáz tagból, és a részecskék közti kölcsönhatásokat jellemző többlet energia tagból áll. Az egyenletben ρ_L^{ref} a referencia folyadék sűrű-

sége, ρ a lokális sűrűség, $C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ pedig a referencia folyadék kéttest direkt korrelációs függvénye. Vezessünk be egy redukált részecskesűrűséget; $n = (\rho - \rho_L^{ref})/\rho_L^{ref}$, és a két test direkt-korrelációs függvényt fejtsük sorba negyed rendig:

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}}{k_B T \rho_L^{ref}} &= \int d\mathbf{r} [(1+n) \ln(1+n) - n] \\ &\quad - \frac{1}{2} \rho_L^{ref} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 [n(\mathbf{r}_1) \{C_0 - C_2 \nabla^2 + C_4 \nabla^4\} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) n(\mathbf{r}_2)]. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Kis n esetén a logaritmikus tagot sorfejtéssel közelítve $(1+n) \ln(1+n) \approx n + n^2/2 - n^3/6 + n^4/12 - \dots$, és némi további egyszerűsítéssel már a SH egyenlethez nagyon hasonló alakot kapunk:

$$\frac{\mathcal{F}}{k_B T \rho_L^{ref}} = \int d\mathbf{r} \left[\frac{n^2}{2} - \frac{n^3}{6} + \frac{n^4}{12} - \frac{1}{2} \rho_L^{ref} n (C_0 - C_2 \nabla^2 + C_4 \nabla^4) n \right] \quad (2.3)$$

Ezzel tulajdonképpen el is érkeztünk a PFC szabadenergia funkcionál egyik fajta megközelítéséhez, ahol szóráskísérletekből kapott adatokra illeszthetjük az egyenlet paramétereit.

Az egyenlet egy módusban közelített megoldásának vizsgálatával az egyenlet paramétereit a rendszer más fizikai tulajdonságaival is összekapcsolhatók, vesszük be az alábbi új változókat:

$$B_L = 1 - \rho_L^{ref} C_0 \quad (2.4)$$

$$B_S = \rho_L^{ref} C_2^2 / 4 / |C_4| \quad (2.5)$$

$$R = (2|C_4|/C_2)^{1/2}, \quad (2.6)$$

ahol $B_L = \kappa / (\rho_L^{ref} kT)$ és κ a folyadék dimenziótlan kompresszibilitása, $B_S = K / (\rho_L^{ref} kT)$ és K a kristályos fázis dimenziótlan térfogati rugalmassági modulusza, illetve R a kristály rácsállandója. Az új változókkal az egyenlet az alábbi alakra hozható:

$$\frac{\mathcal{F}}{k_B T \rho_L^{ref}} = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{n}{2} [B_L + B_S (2R^2 \nabla^2 + R^4 \nabla^4)] n - v \frac{n^3}{6} + \frac{n^4}{12} \right\} \quad (2.7)$$

Az egyenletben a köbös tag egy változtatható együttthatót is kap, amellyel a három test korreláció nullad rendben figyelembe vehető[13]. Belátható, hogy a 2.7 egyenletet dimenziótlánítva az SH egyenletet kapjuk:

$$\tilde{F} = \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{\psi}{2} \left[\tilde{r} + (1 + \tilde{\nabla}^2)^2 \right] \psi - v \frac{\psi^3}{6} \right\}, \quad (2.8)$$

ahol ψ a dimenziótlan sűrűség, és r redukált paraméter megfelel a SH egyenlet bifurkációs paraméterének. A probléma tovább egyszerűsíthető, ha a v paramétert nullának választjuk, és a logaritmikus tagot csak harmad rendig fejtsük sorba. Ezzel egy olyan egyszerű, gyakran használt modellt kapunk, amely hordozza a kristályos és homogén fázisok lényegi tulajdonságait, ugyanakkor csak a sűrűség kezdeti értéke, és az \tilde{r} a változó paraméterünk. A rendszer fázis diagramja egyszerű, a modell alkalmazásakor két-, illetve háromdimenziós esetben is részletesen bemutatom. A mozgásegyenleteket a hagyományos mező egyenletekhez hasonlóan, megmaradó dinamikával származtatjuk, a dimenziótlan alak esetében:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \nabla^2 \frac{\delta \tilde{F}}{\delta \psi} + \zeta, \quad (2.9)$$

ahol ζ megmaradó Langevin zaj amely a fluktuáció disszipáció elméletnek megfelelő α korrelátorral $\langle \zeta(\mathbf{r}, \tau) \zeta(\mathbf{r}', \tau') \rangle = \alpha \nabla^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\tau - \tau')$ jellemezhető. A zaj korrelátora dimenziótlan egységekben kifejezve $\alpha = 2/(3B_S^2 \rho_L^{ref} R^d)$. Érdemes megjegyezni, hogy az r -et v -t tartalmazó dimenziótlan modell további szabad paramétere a zaj amplitúdója.

2.2.2. A kétkomponensű PFC modell

Az egy komponensű esethez hasonlóan, a kiindulási pont itt is egy perturbatív sűrűségfüggvény elmélet, ahol a szabadenergia egy referencia folyadék állapothoz képest a sűrűség különbség szerint másod rendig kerül sorfejtésre (két test korrelációig)[15].

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta\mathcal{F}}{k_B T} &= \int d\vec{r} \left[\rho_A \ln \left(\frac{\rho_A}{\rho_L^A} \right) - \Delta\rho_A + \rho_B \ln \left(\frac{\rho_B}{\rho_L^B} \right) - \Delta\rho_B \right] \\
&- \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \left[\Delta\rho_A(\vec{r}_1), C_{AA}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Delta\rho_A(\vec{r}_2) \right. \\
&+ \left. \Delta\rho_B(\vec{r}_1) C_{BB}(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \Delta\rho_B(\vec{r}_2) + 2 \Delta\rho_A(\vec{r}_1) C_{AB}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \Delta\rho_B(\vec{r}_2) \right],
\end{aligned} \tag{2.10}$$

ahol $\Delta\rho_A = \rho_A - \rho_L^A$ és $\Delta\rho_B = \rho_B - \rho_L^B$. ρ_L^A és ρ_L^B a komponensek sűrűségei a referencia folyadékban. A két komponensű esetben is feltételeztük, hogy a kéttest korrelációs függvények izotropak, azaz $C_{ij}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C_{ij}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$. A direkt korrelációs függvényt negyed rendig sorfejtvé $C_{ij} = [C_{ij}^0 - C_{ij}^2 \nabla^2 + C_{ij}^4 \nabla^4] \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ adódik. A C_{ij} parciális direkt korrelációs függvények mért vagy számított parciális szerkezeti tényezőkkel hozhatók kapcsolatba [40].

Az egykomponensű esethez hasonlóan mindkét komponens esetében át-térünk részecskeszám-sűrűsége; $n_A = (\rho_A - \rho_L^A)/\rho_L$ és $n_B = (\rho_B - \rho_L^B)/\rho_L$, ahol $\rho_L = \rho_L^A + \rho_L^B$. Majd új változóként bevezetjük az $n = n_A + n_B$ teljes és a $\delta N = (n_B - n_A) + \frac{\rho_L^B - \rho_L^A}{\rho_L}$ differenciális részecskesűrűséget. $\delta N = 0$ és $n = 0$ körül sorfejtvé a szabadenergia funkcionálra az alábbi adódik:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathcal{F}}{\rho_L k_B T} &= \int d\vec{r} \left(\frac{n}{2} [B_L + B_S (2R^2 \nabla^2 + R^4 \nabla^4)] n \right. \\
&+ \frac{t}{3} n^3 + \frac{v}{4} n^4 + \gamma(\delta N) + \frac{w}{2} (\delta N)^2 + \frac{u}{4} (\delta N)^4 \\
&+ \left. \frac{L^2}{2} |\vec{\nabla}(\delta N)|^2 + \dots \right).
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Ha A és B komponensek között helyettesítéses diffúziót feltételezünk, azaz ugyanazt az M mobilitási együttható alkalmazzuk a komponensekre, n és δN dinamikája szétválk. Amennyiben a mobilitási együtthatók is konstansok, a mozgási egyenletek az alábbi alakba írhatóak:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = M_e \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n}, \tag{2.12}$$

$$\frac{\partial(\delta N)}{\partial t} = M_e \nabla^2 \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta(\delta N)}, \tag{2.13}$$

ahol $\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \chi} = \frac{\partial I}{\partial \chi} + \sum_i (-1)^i \nabla^i \frac{\partial I}{\partial \nabla^i \chi}$ a szabadenergia χ szerinti első funkcionál értelemben vett deriváltja, I a (2.11) egyenlet integrandusa, és $M_e = 2M/\rho L^2$ az effektív mobilitás. M a komponensek mobilitása, amelyeket egyformának választjuk[15]. Fejtsük sorba B_L, B_S és R -t δN szerint, az együttthatókat nevezzük B_i^L, B_i^S és R_i -nek. Ha feltételezzük, hogy csak B_0^L, B_2^L, B_0^S, R_0 , és R_1 együttthatók nem nullák, és az ennek megfelelő I szabadenergia sűrűséget beírjuk a (2.12) és (2.13) mozgási egyenletekbe az alábbi, általában használt alakhoz jutunk:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial n}{\partial t} &= M_e \nabla^2 \left[n [B_0^L + B_2^L (\delta N)^2] + tn^2 + vn^3 \right. \\
&+ \frac{B_0^S}{2} \{ 2[R_0 + R_1 (\delta N)]^2 \nabla^2 + [R_0 + R_1 (\delta N)]^4 \nabla^4 \} n \\
&+ \left. \frac{B_0^S}{2} \{ 2 \nabla^2 (n [R_0 + R_1 (\delta N)]^2) + \nabla^4 (n [R_0 + R_1 (\delta N)]^4) \} \right], \\
\frac{\partial (\delta N)}{\partial t} &= M_e \nabla^2 \left[B_2^L (\delta N) n^2 \right. \\
&+ 2B_0^S n \{ [R_0 + R_1 (\delta N)] R_1 \nabla^2 + [R_0 + R_1 (\delta N)]^3 R_1 \nabla^4 \} n \\
&+ \left. \gamma + w(\delta N) + u(\delta N)^3 - L^2 \nabla^2 (\delta N) \right].
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Az egyenletben szereplő együttthatók fizikai jelentése megegyezik az egy komponensű esetével, azonban B^L és R összetétel függő lett, illetve kiegészült L , w és u paraméterekkel, amelyek a fázis szeparációt szabályozzák.

3. fejezet

Numerikus megoldás

3.1. Bevezetés

A 2. fejezetben kifejtett sztochasztikus parciális differenciálegyenlet-rendszerek általában nem oldhatóak meg analitikusan, ezért valamilyen közelítő, numerikus megoldási módszer szükséges. Az ilyen típusú problémákat, amikor egy kontinuum változó időfejlődésére vagyunk kíváncsiak a numerikus modellezéssel foglalkozó közösség kezdeti érték problémaként ismeri, a vonatkozó differenciálegyenletek parabolikusak. A folytonos változókra felírt differenciálegyenleteket a számítógépes megoldás során véges sok algebrai egyenlettel közelítjük, ezt nevezzük diszkrétizációnak. A megoldási módszerek lényegében abban különböznek, hogy hogyan jutunk el a parciális differenciálegyenletektől a közelítő algebrai egyenletrendszerig. Parabolikus differenciálegyenletek esetében térbeli és időbeli diszkrétizációra is szükség van, ami azt jelenti hogy, térben a számítási tartományt diszkrét rácpontokra vagy cellákra bontjuk, amelyeken közelítő megoldást keresünk diszkrét időpontban. Ez minden időpontban (időlépésben) egy algebrai egyenletrendszerhez vezet. Nemlineáris differenciálegyenleteket (amelyek diszkrétizáció során magasabb rendű algebrai egyenletekhez vezetnek), a problémát az algebrai egyenletek felírása előtt linearizálni kell. Ez általában iterációval oldható meg, illetve kezdeti érték probléma esetén az előző időlépésben számolt értékek segítségével a nemlineáris tagok explicit kifejezhetők.

Az algebrai egyenletrendszerek általános megoldására már az összes numerikus módszer esetében ugyanazok a lehetőségek állnak rendelkezésre, ugyanakkor a numerikus eljárások általában a módszerre jellemző speciális alakú algebrai egyenletrendszerhez vezetnek. Bizonyos típusok, testre szabott módszerekkel akár nagyságrendekkel hatékonyabban oldhatóak meg. Legtöbb esetben, egy időlépés numerikus megoldásának a hatékonyságát az határozza meg, hogy kielégítő pontosság mellett, az adott módszer mekkora és milyen típusú egyenletrendszerhez vezet. Az egyenletrendszer összeállítása általában kevesebb számítógépes erőforrást igényel, mint a megoldása, azonban egy későbbi fejezetben bemutatok olyan saját fejlesztésű módszert is, ahol egy bonyolultabb és erőforrás igényesebb diszkrétizáció nagyon egyszerű algebrai egyenletrendszerhez vezet, így összességében a megoldás hatékonysága sokat javul. A numerikus módszer hatékonyságát jelentősen befolyásolhatja még az alkalmazható időlépés nagysága is, azaz nem mindegy, hogy hány-szor kell az algebrai egyenletrendszert megoldani. A numerikus módszerek kiválasztásánál és fejlesztésénél figyelembe vettem a rendelkezésre álló számítógép architektúra sajátosságait is, a későbbi alfejezetekben bemutatott módszerek mindegyike hatékonyan párhuzamosítható.

A fentiekből jól látszik hogy egy adott differenciálegyenlet megoldásánál sok szempontot kell értékelni, hogy kvázi-optimális megoldás szülessen. A következő alfejezetekben egy áttekintést kívánok adni az általam használt numerikus módszerekről, és arról ahogy egy-egy feladat esetében eljutottam az adott körülmények között hatékonyan működő algoritmusig. A bemutatott módszerek sok esetben saját ötleteket, újszerű, jó értelemben vett „kreatív” megoldásokat tartalmaznak. A munka során kivételesen hatékony eszköznek bizonyult az operátor szeletelés kombinálása spektrális módszerrel, amelyet a dolgozat témáját alkotó feladatok mindegyikénél sikerrel alkalmaztam. Az operátor szeletelés módszerét a könnyebb érthetőség kedvéért egy egyszerű, helyfüggő együtthatós diffúziós egyenlet esetében is bemutatom. Terjedelmi korlátok miatt a dolgozat az elérhető pontosság és a szükséges erőforrásigény értékelését csak a kétkomponesű atomisztikus fázismező módszer esetében tartalmazza.

3.2. Véges differencia módszer

Mivel a PF egyenletek diffúziós jellegű egyenletek, ezért célszerű a numerikus módszer alapjait a hődiffúziós egyenleten bemutatni. Feltéve hogy a hőmérséklet mezőre $[T(x)]$ vonatkozó megoldás folytonos és sokszor differenciálható a megoldás Taylor sorba fejthető x_j térbeli és t_n időbeli diszkretizált rácspontra körül. A közelítő megoldás $x_j + \Delta x, t_n$ és $x_j, t_n + \Delta t$ pontokban az alábbiak szerint alakul:

$$T_{j+1}^n = T_j^n + \Delta x \left[\frac{\partial T}{\partial x} \right]_j^n + \frac{\Delta x^2}{2} \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right]_j^n + \dots \quad (3.1)$$

$$T_j^{n+1} = T_j^n + \Delta t \left[\frac{\partial T}{\partial t} \right]_j^n + \frac{\Delta t^2}{2} \left[\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \right]_j^n + \dots \quad (3.2)$$

A sorfejtést több rácspontra a sorfejtést felírva a különböző deriváltak előállíthatóak. Általános esetben, több rácspontra felhasználva magasabb rendű differenciál sablonokat is előállíthatunk.

3.2.1. A diffúziós egyenlet explicit és implicit megoldása véges differencia módszerrel

A hődiffúziós egyenlet egydimenzióban a következő:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3.3)$$

Itt α a hővezetési együttható. Egy dimenziós esetben a véges differencia-egyenletek másodrendű térbeli és elsőrendű explicit és implicit időléptetéssel, a következő alakban írhatóak fel:

$$\frac{T_j^{n+1} - T_j^n}{\Delta t} = \alpha \frac{T_{j+1}^n - 2T_j^n + T_{j-1}^n}{\Delta x^2} \quad (3.4)$$

$$\frac{T_j^{n+1} - T_j^n}{\Delta t} = \alpha \frac{T_{j+1}^{n+1} - 2T_j^{n+1} + T_{j-1}^{n+1}}{\Delta x^2} \quad (3.5)$$

A két séma közt alapvető tulajdonságaiban lényeges különbség az, hogy míg az explicit esetben a szigorú feltétel van a legnagyobb stabil időlépésre $\Delta t_{max} = \Delta x^2 / (2\alpha)$, addig az implicit feltétel nélkül stabil. Tehát elméletileg célszerű volna minden esetben implicit módszert alkalmazni, így kevesebbszer kell az algebrai egyenletrendszert megoldani.

Azonban sajnos nem ilyen egyértelmű a kép, ha megnézzük hogy a véges differencia egyenletek (3.4 egyenlet) mátrix alakba írva milyen jellegűek. Explicit esetben a mátrix csak diagonális elemek tartalmaz, tehát az egyenletrendszer soronként visszahelyettesítve egyszerűen megoldható. Ez a kellemes tulajdonság abban az esetben is megmarad, ha két és három dimenziós a feladat, vagy magasabb rendű végesdifferencia sémákat használunk a tér-differenciáltak közelítésére, illetve ha további, magasabb rendű differenciáloperátorokat vagy egyéb „ T^n -től függő (inhomogén) tagokat tartalmaz a differenciálegyenlet. Továbbá az ilyen típusú lineáris egyenletrendszer kiválóan párhuzamosítható, az egyes sorok egymástól függetlenül megoldhatóak, programozása sem túl munkaigényes.

Implicit esetben az algebrai egyenletrendszer mátrix alakba írva már tartalmaz átlón kívül eső elemeket, igaz speciális alakban (tridiagonális mátrix). Az ilyen jellegű algebrai egyenletrendszerek tridiagonális mátrix algoritmus-sal (TDMA) még mindig hatékonyan megoldhatóak, bár a hatékony párhuzamosítás nem megoldott. Magasabb rendű tér-differenciáltak esetén, illetve két és három dimenzióban további átlón kívüli elemek jelennek meg az egyenlet rendszerben, a megoldás tovább bonyolódik, és a hatékonyság csökken.

3.3. Véges térfogat módszer

Véges térfogat esetén a differenciálegyenlet „gyenge” megoldását hívjuk segítségül, azaz a parciális differenciálegyenletet egy véges térfogatra (FV) kiintegráljuk, és ezen integrál egyenletrendszer megoldását keressük. A térfogati integrálok sok esetben integrálátalakítási tételekkel felületi integrálokká alakíthatóak, és így a differenciáloperátorok rendje csökken. A diffúziós egyenlet példáján:

$$\int_{FV} \frac{\partial T}{\partial t} dV = \alpha \int_{FV} \nabla^2 T dV \quad (3.6)$$

$$= \alpha \oint_A \nabla T dA \quad (3.7)$$

A véges térfogat módszerrel származtatott diszkrétizált egyenletek nagy hasonlóságot mutatnak a véges differencia útján származtatottakkal (akár meg is egyezhetnek). Az algebrai egyenletrendszer megoldásáról ugyanazok a jellemzők mondhatók el mint a véges differencia esetében. A módszert széles körben használják áramlások modellezéséhez, és megmaradó változókat tartalmazó egyenletek esetén. Ugyanis ha a diszkrétizáció is konzervatív, a Lax-Wendorff tétel alapján mindig a jó gyenge megoldáshoz konvergál a megoldás.

3.4. Spektrális differencia módszer

3.4.1. Parciális differenciálegyenletek spektrális megoldása

A differenciálegyenlet operátorait, vagy annak egy részét spektrális térben hajtjuk végre. Számos probléma esetén az ilyen módszerek előnye lehet hogy kevesebb rácsponttal nagyobb pontosság érhető el, illetve a differenciálás egyszerű szorzássá egyszerűsödik:

$$\hat{f} = \sum_k a_k e^{ikx} \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial \hat{f}}{\partial x} = \sum_k ik a_k e^{ikx} \quad (3.9)$$

Hátránya ugyanakkor, hogy egyszerűen csak periodikus peremfeltételekkel használható, illetve a Fourier transzformáció hatékonyan csak négyzetes rácson valósítható meg.

3.4.2. A diffúziós egyenlet explicit és implicit megoldása spektrális módszerrel

Az egyszerűség kedvéért ismét a diffúziós egyenleten (3.3 egyenlet) demonstrálom a módszert explicit és implicit esetben. A spektrális differencia egyenletekre explicit és implicit esetben az alábbi adódik:

$$\frac{\hat{T}_k^{n+1} - \hat{T}_k^n}{\Delta t} = -\alpha k^2 \hat{T}_k^n \quad (3.10)$$

$$\frac{\hat{T}_k^{n+1} - \hat{T}_k^n}{\Delta t} = -\alpha k^2 \hat{T}_k^{n+1} \quad (3.11)$$

Vegyük észre, hogy a diszkrétizálás implicit esetben is olyan algebrai egyenletrendszerhez vezet amely csak az átlóban tartalmaz elemeket! Hatalmas előnyt kovácsoltunk, azzal hogy az algebrai egyenletrendszer egyszerű visszahelyettesítéssel soronként megoldható.

3.5. Operátor szeletelés

Az előző alfejezetben megmutattam hogy az egyszerű diffúziós egyenlet esetében igen hatékony implicit megoldás lehetséges Fourier térben való diszkrétizálással. Felvetődik a kérdés, hogy készíthetőek -e bonyolultabb, nem-lineáris egyenletek esetében olyan spektrális differencia módszerek, amelyek olyan algebrai egyenletrendszerhez vezetnek, hogy csak a főátlóban tartalmaznak elemeket. A válasz az, hogy bizonyos esetekben igen, mégpedig operátor szeletelés segítségével. Operátor szeletelésen azt értjük, hogy a differenciálegyenletet aloperátorokra bontjuk, és azokat egymást követő lépésekben hajtjuk végre. Ilyen ismert operátor szeletelésen alapuló módszer a két- illetve három dimenziós diffúziós egyenlet váltakozó irányú implicit megoldása. Ezen módszer esetében a Laplace operátort irányok szerint bontjuk aloperátorokra. Ennek eredményeként egy darab szuper-blokk szerkezetű algebra egyenletrendszer helyett két dimenzióban két, három dimenzióban tridiagonális egyenletrendszert kell megoldanunk. Az algebrai egyenletrendszerek

számát ugyan megszorítottuk, viszont így ezek az eredetinel sokkal hatékonyabban oldhatóak meg TDMA algoritmus segítségével, összességében a módszer hatékonyabb lesz.

A következő alfejezetekben az elméleti összefoglalóban szereplő típus-egyenletek veszem sorba, és mindegyikre bemutatok egy-egy operátor szeletelést, aminek eredményeként olyan algebrai egyenletrendszer kell megoldani amely szemi-implicit esetben is csak a főátlóban tartalmaz elemeket.

3.5.1. Helyfüggő együttthatójú diffúziós egyenlet szemi-implicit megoldása operátor szeleteléssel

Két vagy több komponensű anyagok megszilárdulásának modellezésekor megkerülhetetlen egy diffúziós jellegű egyenlet megoldása, melyben a diffúziós együtttható erősen helyfüggő. Továbbá az egyenlet kiváló lehetőséget biztosít, hogy egyszerűen bemutassam a PFC egyenletek esetében is alkalmazott operátor szeletelés mikéntjét. Az ilyen inhomogén diffúziós egyenlet (egy dimenzióban 3.12 egyenlet) a gyakorlatban tartalmazhat még további forrásokot ez azonban nem befolyásolja a megoldás menetét, ezek beolvaszthatók az explicit időléptetést tartalmazó operátorba. Források nélkül az inhomogén hődiffúziós egyenlet az alábbi alakban érhető fel.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha_{(x)} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (3.12)$$

A hővezetési együtttható $\alpha_{(x)}$ ebben az esetben helyfüggő. Egy K , konstans segítségével bontsuk fel az egyenletet az alábbi módon homogén és nem-homogén operátorokra:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left((\alpha_{(x)} - K) \frac{\partial T}{\partial x} \right) - K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3.13)$$

A differenciálegyenlet első operátora egyszerűen léptethető explicit véges differencia módszerrel, míg a második homogén tagra alkalmazható az előző

fejezetben tárgyalt spektrális implicit léptetés. Könnyen belátható, hogy tetszőlegesen nagy időlépéshez választható olyan τK , konstans hogy az első operátorral való explicit léptetés stabil legyen. A második homogén operátor spektrális implicit léptetéssel feltétel nélkül stabil. Célszerű τK -t a még elégséges legkisebb számnak választani, hogy minimalizáljuk az operátor szeletelés hibáját. Körülbelül ezerszeres különbség a diffúziós együtthatókban még kezelhető. Összességében, a gyors Fourier transzformáció költségét is figyelembe véve, néhány százszoros hatékonyság növekedés érhető el a hagyományos explicit módszerekhez képest.

3.6. Az atomisztikus fázis-mező (PFC) módszer megoldása

Az anyagtudományban gyakran előforduló diffúziós egyenletekhez képest, numerikus szempontból lényeges különbség, hogy a PFC egyenletek magasabb rendű deriváltakat tartalmaznak, ezért a megoldás stabilitásának kérdése még inkább előtérbe kerül. Ezért egy megfelelően stabil módszerrel elméletileg nagyobb határfok növekedés érhető el, mint az alacsonyabb rendű parciális differenciális egyenletek esetében. Ebben az alfejezetben, a helyfüggő együtthatós diffúziós egyenleten bemutatott operátor szeleteléses, és spektrális technikákat alkalmazom egykomponensű és kétalkotós PFC egyenletekre. Kétalkotós esetben a saját fejlesztésű numerikus módszer pontosságának és hatékonyságának a kiértékelését is bemutatom.

3.6.1. Egykomponensű PFC egyenletek megoldása operátor szeleteléssel

Kiindulásnak vegyük alapul a legegyszerűbb dimenziólan szabadenergia funkcionált (2.8 egyenlet) amelyet beírunk a tisztán diffúziós dinamikájú mozgásegyenletbe (2.9). Némi alakítás után a következő alakra hozható:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = (1 + r)\tilde{\nabla}^2 \psi + 2\tilde{\nabla}^4 \psi + \tilde{\nabla}^6 \psi + \tilde{\nabla}^2 (t^* \psi^2 + \psi^3) + \tilde{\zeta}, \quad (3.14)$$

Az 3.14 egyenlet utolsó, nem lineáris tagját explicit időléptetéssel linearizálom. Ha a homogén tagokat spektrálisan differenciáljuk, az egyes homogén tagok időintegrálásához teljesítménycsökkenés nélkül választhatunk első rendű explicit vagy implicit sémát. Érdemes megjegyezni, hogy a homogén tagok implicit kezelése nem vonja maga után a léptetés feltétel nélküli stabilitását. Mivel minden differenciáloperátor előjele pozitív, a negyedrendű tag explicit, a másod- és a hatodrendű tagok implicit léptetése esetén lesz feltétel nélkül stabil. Ugyanakkor az explicit és implicit tagok keverése operátor szeletelési hibához vezet, azaz minden egyes r paraméterhez meg kell vizsgálni, hogy melyik operátor szeletelési séma választása a célra vezető, adott pontosság megtartása mellett.

3.6.2. A binér PFC egyenletek megoldása operátor szeleteléssel

Numerikus szempontból jelentős különbség az előző, egy komponensű esethez képest, hogy 2.14 és 2.15 kétkomponensű PFC egyenletek nem homogének, azaz a differenciáloperátorok együtthatói helyfüggőek. Megmutatom, hogy a 3.5.1 fejezetben alkalmazott, operátor szeletelésen alapuló módszer, erre a bonyolult estere is hatékonyan alkalmazható.

A numerikus séma

Az 2.14 és 2.15 egyenletek hatékony megoldása érdekében a térbeli differenciáloperátorokat tartalmazó tagokat még a diszkretizációt megelőzően aloperátorokra bontjuk:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = (\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2)n, \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial(\delta N)}{\partial t} = (\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_2)(\delta N). \quad (3.16)$$

ahol az \mathbf{A}_1 , \mathbf{A}_2 , \mathbf{B}_1 és \mathbf{B}_2 aloperátorok alakja a következő:

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_1 n &= \nabla^2\{[M_e\{B_0^L + B_2^L(\delta N)^2\} - C_1]n\} \\
&+ \nabla^2\{[M_e B_0^S\{R_0 + R_1(\delta N)\}^2 - C_2/2]\nabla^2 n\} \\
&+ \nabla^2\{[M_e \frac{B_0^S}{2}\{R_0 + R_1(\delta N)\}^4 - C_3/2]\nabla^4 n\} \\
&+ \nabla^4\{[M_e B_0^S\{R_0 + R_1(\delta N)\}^2 - C_2/2]n\} \\
&+ \nabla^6\{[M_e \frac{B_0^S}{2}\{R_0 + R_1(\delta N)\}^4 - C_3/2]n\} \\
&+ \nabla^2\{M_e[tn^2 + vn^3]\},
\end{aligned} \tag{3.17}$$

$$\mathbf{A}_2 n = C_1 \nabla^2 n + C_2 \nabla^4 n + C_3 \nabla^6 n, \tag{3.18}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{B}_1(\delta N) &= M_e \nabla^2 \left[B_2^L(\delta N)n^2 \right. \\
&+ 2B_0^S n\{[R_0 + R_1(\delta N)]R_1 \nabla^2 + [R_0 + R_1(\delta N)]^3 R_1 \nabla^4\}n \\
&\left. + \gamma + u(\delta N)^3 \right],
\end{aligned} \tag{3.19}$$

$$\mathbf{B}_2(\delta N) = M_e[w \nabla^2(\delta N) - L^2 \nabla^4(\delta N)]. \tag{3.20}$$

Itt C_1 , C_2 és C_3 konstansok, amelyeket később definiálunk. Ezzel a speciális választással, az egyes operátorokat megfelelően diszkrétizálva közvetlenül diagonális mátrix alakba írható lineáris algebrai egyenletrendszerhez jutunk, miközben a hagyományos explicit véges differencia módszerekhez képest jelentősen nagyobb időlépés alkalmazható. Első lépésben külön gyűjtöttük a problémás nem-lineáris vagy változó együtthatójú tagokat \mathbf{A}_1 és \mathbf{B}_1 aloperátorokba, amelyeket később explicit időintegrálással oldunk meg. A \mathbf{A}_2 és \mathbf{B}_2 homogén aloperátorok egyszerűen, és hatékonyan kezelhetők implicit módon.

Számos módja van az operátor szeletelés végrehajtásának [16, 41]. A fenti probléma megoldásához a legegyszerűbb szekvenciális szeletelést használjuk, melyet kombinálva az előzőekben említett vegyes időintegrálással az alábbi

egyenletek adódnak:

$$n^* = n^t + \Delta t \mathbf{A}_1 n^t, \quad (3.21)$$

$$n^{t+\Delta t} = n^* + \Delta t \mathbf{A}_2 n^{t+\Delta t}, \quad (3.22)$$

$$(\delta N)^* = (\delta N)^t + \Delta t \mathbf{B}_1 (\delta N)^t, \quad (3.23)$$

$$(\delta N)^{t+\Delta t} = (\delta N)^* + \Delta t \mathbf{B}_2 (\delta N)^{t+\Delta t}, \quad (3.24)$$

ahol n^* és $(\delta N)^*$ az \mathbf{A}_1 és \mathbf{B}_1 operátorral való léptetés után kapott részproblémák megoldásai. Mivel (3.21) és (3.23) egyenletek nemlineáris, illetve helyfüggő együtthatókat tartalmaznak, Fourier térben a diszkretizációt csak több lépésben gyors, Fourier (FFT) és inverz Fourier transzformációk (IFFT) ismétlésével lehet megoldani. Megjegyzendő, hogy az explicit léptetésnél elvileg használható lenne egyszerű véges differencia módszer is, azonban a tapasztalat szerint a spektrális módszer ezen egyenletek esetében lényegesen pontosabb, és disszipáció mentes megoldást ad. Ritkább rácson nyújt hasonló pontosságot, ezért összességében hatékonyabb a megoldó, még a szükségés további gyors Fourier transzformációk költségével együtt is. Diszkrét Fourier térben a Laplace operátor $-4\pi^2(k_x^2 + k_y^2)$ -el való szorzásnak felel meg, ahol k_x és k_y a diszkrét hullámszámok. Könnyen belátható, hogy ez a több lépéses explicit diszkretizáció a véges differencia módszerhez hasonlóan olyan algebrai egyenlethez vezet, amely közvetlenül diagonális mátrix alakba írható.

A konstans együtthatós tagokkal (\mathbf{A}_2 és \mathbf{B}_2) végrehajtott implicit léptetés két dimenziós Fourier térben az alábbiak szerint írható fel:

$$\begin{aligned}\tilde{n}_{(k_x, k_y)}^{t+\Delta t} &= \tilde{n}_{(k_x, k_y)}^* \{1 - \Delta t (C_1 2^2 \pi^2 (-k_x^2 - k_y^2) \\ &+ C_2 2^4 \pi^4 (k_x^4 + 2k_x^2 k_y^2 + k_y^4) \\ &+ C_3 2^6 \pi^6 (-k_x^6 - 3k_x^4 k_y^2 - 3k_x^2 k_y^4 - k_y^6))\}^{-1},\end{aligned}\quad (3.25)$$

$$\begin{aligned}\widetilde{(\delta N)}_{(k_x, k_y)}^{t+\Delta t} &= \widetilde{(\delta N)}_{(k_x, k_y)}^* \{1 + \Delta t M_e w 2^2 \pi^2 (k_x^2 + k_y^2) \\ &+ \Delta t M_e L^2 2^4 \pi^4 (k_x^4 + 2k_x^2 k_y^2 + k_y^4)\}^{-1},\end{aligned}\quad (3.26)$$

ahol $\tilde{n}_{(k_x, k_y)}$ és $\widetilde{(\delta N)}_{(k_x, k_y)}$ $n(\mathbf{r})$ -nek és $(\delta N(\mathbf{r}))$ -nek Fourier transzformáltjai $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ diszkrét hullámszámmal.

Érdeemes megemlíteni, hogy mivel az egyenlet hatod rendű differenciálope-rátorokat is tartalmaz, az egyenlet teljesen explicit idő-integrálása a szigorú stabilitási kritérium miatt csak rendkívül kis időlépés mellett végezhető el. Ezzel szemben a fent vázolt vegyes explicit-implicit eljárás némi szabadságot hagy arra, hogy C_1 , C_2 és C_3 konstansok alkalmas választásával a stabilitási feltételt kedvünk szerint hangoljuk, anélkül, hogy lineáris egyenletrendszer kellene megoldanunk. Operátor szeletelést alkalmazó sémák esetén stabilitás biztosításához általában nem elegendő az egyes operátorokkal való léptetés stabilitását biztosítani, az egyes léptetések stabilitása szükséges, de nem elégséges feltétele az egész eljárás stabilitásának [41]. Esetünkben, úgy tűnik, a szeletelési hibák kölcsönhatásai nem vezetnek instabilitáshoz, ezért elegendő az egyes lépések stabilitását biztosítani. A következőkben az egyes lépések stabilitását vizsgálom, és bemutatok egy alkalmas választást a C_1, C_2 és C_3 szeletelési konstansok értékeire.

Stabilitás tekintetében az összetételt leíró 2.15 egyenlet viszonylag egyszerű eset, nem tartalmaz szeletelési konstansokat, továbbá a spektrális implicit eljárásban alkalmazható legnagyobb időlépés $(\Delta x)^2$ -el arányos, amely kedvezőnek mondható az explicit séma $\Delta t \propto (\Delta x)^4$ -os függésével szemben. A sűrűséget leíró 2.12 egyenlet stabilitás vizsgálata már jóval összetettebb feladat, továbbá ebben az esetben a megoldás konzisztenciája sem egyértelmű.

Némi átrendezés után megmutatható, hogy a teljesen explicit módon diszkretizált egyenlethez egy $\Delta t M_e [C_1(\nabla^2 n^{t+1} - \nabla^2 n^t) + C_2(\nabla^4 n^{t+1} - \nabla^4 n^t) + C_3(\nabla^6 n^{t+1} - \nabla^6 n^t)]$ tagot adtunk. Az operátor szeletelés kidolgozása során fontos a konzisztencia vizsgálata, azaz az operátor szeletelés után az eredeti megoldáshoz kell konvergálnia a megoldásnak. Mivel az egyenlet elsőrendű explicit diszkretizálása konzisztens, továbbá $\Delta t \rightarrow 0$ esetén a hozzá adott tag is konvergál nullához, a megoldás konzisztenciája biztosított. A következőkben olyan módon definiáljuk a C_1 , C_2 és C_3 szeletelési konstansokat, hogy az \mathbf{A}_1 [Eq. (3.17)] aloperátorral való léptetés során biztosítva legyen a stabilitás:

$$C_1 = |M_e \{B_0^L + B_2^L(\delta N)^2\}|_{max}, \quad (3.27)$$

$$C_2 = |2M_e B_0^S \{R_0 + R_1(\delta N)\}^2|_{max}, \quad (3.28)$$

$$C_3 = |M_e B_0^S \{R_0 + R_1(\delta N)\}^4|_{max} \quad (3.29)$$

Minden Δt időlépéshez és Δx térbeli osztáshoz választhatók olyan konstansok, amelyekkel az explicit lépés stabil. Változó együttthatójú egyenlet esetében a stabilitási kritérium az együtttható valamely szélsőértékének függvénye, így megfelelő választással a séma stabilitása garantálható. Esetünkben, mivel az egyenlet együttthatóinak minden esetben pozitívnak kell lenniük az egész számolási tartományban, a 3.27, és a 3.29 feltétel elegendőek a stabilitás biztosítására, így a negyed rendű tag szeletelésére a stabilitás biztosításához nincs szükség. A negyed rendű szeletelési konstans 3.28 szerinti választását a későbbiekben indokolom. Az implicit lépésnek is teljesítenie kell a stabilitási kritériumot, amely a hullámszám függvénye: $\Delta t M_e [C_1 2^2 \pi^2 (k_x^2 + k_y^2) - C_2 2^4 \pi^4 (k_x^2 + k_y^2)^2 + C_3 2^6 \pi^6 (k_x^2 + k_y^2)^3] > -1$. Ez a feltétel korlátozza C_2 értékét.

Ami a szeletelési hibát illeti, ilyen összetett problémára nehéz az egyes hiba forrásokat (a térbeli differenciálás, az idő integrálás és a szeletelési hibát) szétválasztani. Empirikus úton azonban arra a következtetésre jutot-

tam, hogy az explicit és implicit tagok keverését amennyire csak lehet el kell kerülni. Ebben segítségünkre van az a tény, hogy az együtthatók relatív változása a gyakorlatban kicsi, mivel $R = R_0 + R_1(\delta N)$ változása (ami a rácsállandóval koncentráció függésével hozható összefüggésbe) szintén kicsi. Ezért a C_2 állandó 3.28. egyenlet szerinti választásával a negyedrendű tagot dominánsan implicit módon léptetjük, az explicit operátor valójában ennek csak egy kis korrekcióját jelenti. Az általam végzett számolások esetében C_2 ilyen választása teljesítette az implicit léptetés stabilitási feltételét is.

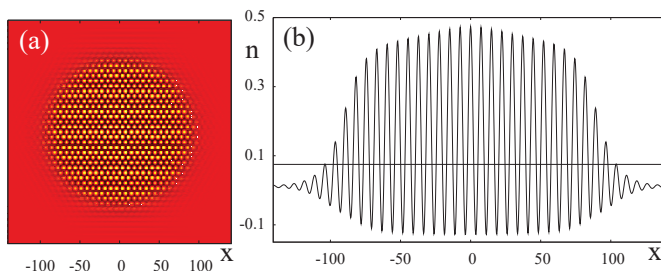
Érdeemes megemlíteni, hogy a 2.15 egyenlet esetében, az egyenlet paramétereitől függően nemlineáris instabilitás léphet fel. Amely a 2.15. egyenlet nem-lineáris tagjára alkalmazott szűréssel eltüntethető [42]. A szűrés feltétel szerint a $k_x^2 + k_y^2 > K^2$ egyenlőtlenséget teljesítő frekvenciáknál a nem lineáris tagot kinulláztam, ami megakadályozza a hiba felhalmozódását a magas frekvencia tartományban. Ahol K egy alkalmas konstans, amelyet a pontosság érdekében úgy választunk meg, hogy a lehető legkevesebb részét tüntessük el a nem-lineáris tagnak.

A numerikus séma megvalósítása, és a teszt probléma

Erősen párhuzamos környezetben is használható MPI protokollon alapuló megoldót fejlesztettem az egyenletek megoldására. A gyors Fourier transzformációt FFTW3[43] könyvtár használatával oldom meg, aminek párhuzamosítását kézzel optimalizáltam. A szemi-implicit spektrális (SIS) séma tesztelését egy szintén saját fejlesztésű explicit véges differencia módszert (EVD) használó program ellenében végeztem. A véges differencia módszer esetében az alábbi diszkrét Laplace operátort használtam [12]:

$$\begin{aligned} \nabla^2 f_{i,j} &= [(f_{i+1,j} + f_{i-1,j} + f_{i,j+1} + f_{i,j-1})/2 \\ &+ (f_{i+1,j+1} + f_{i-1,j+1} + f_{i+1,j-1} + f_{i-1,j-1})/4 - 3f_{i,j}]/(\Delta x)^2. \end{aligned} \quad (3.30)$$

A feltétel nélkül stabil sémák használatával elérhető hatékonyság növekedés rendkívül széles skálán mozoghat az egyenlet együtthatóinak függvényében. Mivel a későbbiekben dendrites megszilárdulás modellezésére használom a módszert, az első, nemzetközi folyóiratban leközölt PFC eljárással



3.1. ábra. A referenciaként használt nagy felbontású SIS számolás eredménye: (a) A teljes részecske sűrűség térképe a $t = 768$ időpontban $281,6 \times 281,6$ nagyságú felületen (kb. 6600 részecskét tartalmaz az adott kezdeti feltétellel), a számolás 1024×1024 diszkrét rácspont felhasználásával készült $\Delta x = \Delta x_0/4$ térbeli, és $\Delta t = \Delta t_0$ időlépéssel. (b) A teljes részecske sűrűség eloszlása a számolási tartomány középvonala mentén. A $n = 0,075$ -nál vízszintes vonal jelzi, hogy a szemcseátmérő meghatározásánál mekkora sűrűségamplitúdótól tekintetem az anyagot kristályosnak.

modellezett dendrites növekedés [15] körülményeit vizsgáltam ($B_0^L = 1,04$; $B_2^L = -1,8$; $B_0^S = 1,0$; $R_0 = 1,0$; $R_1 = 0,25$; $t = -0,6$; $v = 1,0$; $\gamma = 0,0$; $w = 0,088$; $u = 4,0$ és $L = 1,2$). Az összehasonlíthatóság kedvéért a térbeli, és időbeli lépéseket az Elder által használt egységekben adom meg: $\Delta x_0 = 1,1$, illetve $\Delta t_0 = 0,05$. Kezdeti feltételként az összetételre homogén összetételt írok elő ($\overline{\delta N} = 0,0904$), a sűrűség esetében homogén ($\overline{n} = 0,0092$) mezőre 13 sűrűség csúcsot rakok le egy hatszög rácson, amely egy $\sqrt{3} \times$ rácsállandó sugarú kristálycsírnak felel meg. Minden esetben periodikus hátfeltételt alkalmazok. A tesztszámolások megismételhetősége érdekében, a termikus fluktuációkat leíró véletlen zaj amplitúdóját zérónak veszem a numerikus megoldás értékelése során. A referencia számolás sűrűség térképe az 3.1. ábrán látható.

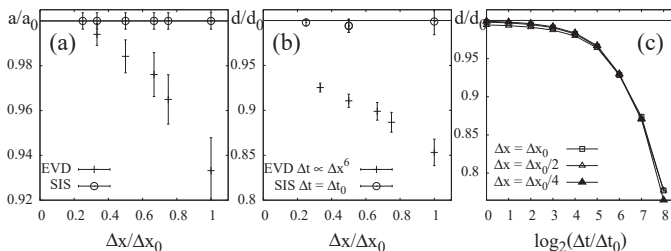
3.6.3. A numerikus megoldás analízise

Mivel nem áll rendelkezésünkre egyetlen nem triviális analitikus megoldás sem, és a hagyományosan használt EVD sémák megfelelő pontosságú megoldása gyakorlatilag nem megvalósítható (a stabilitási kritérium miatt a térbeli lépésköz finomításával a legnagyobb alkalmazható időlépés drasztikusan, $\Delta t \propto (\Delta x)^6$ szerint csökken), empirikus konvergencia vizsgálattal [44] állapítjuk meg, hogy létezik egy határmegoldás amelyhez a SIS megoldás konvergál, ahogy Δx és Δt tart nullához. Az ilyen módon definiált határmegoldást választottuk referenciának a numerikus hiba megállapításakor. Ezen túl azt is megvizsgálom, hogy az EVD és SIS megoldások konvergálnak-e egymáshoz, illetve hogy az adott pontosságú eredmény eléréséhez mekkora számítási teljesítmény szükséges a két módszer esetében.

A fentiek alapján a konvergencia vizsgálatot a $\Delta x = (1/4, 1/3, 1/2, 2/3, 3/4,$ és $1) \times \Delta x_0$ térbeli lépéseknél, illetve a $\Delta t = 2^j \times \Delta t_0$ időosztásoknál végeztem el ($j = 0, 1, 2, \dots, 8$). Összehasonlításképpen ugyanilyen térbeli diszkrétizációval teszt számolásokat végeztem az EVD módszerrel, azonban ezeknél az alkalmazható legnagyobb stabil időlépést használtam. Sajnálatos módon az EVD számolások esetében a legfinomabb térbeli osztáshoz tartozó eredményt a számítási kapacitás szükségége miatt így sem lehetett kivárni.

Bár a hagyományos rácpontonkénti L^2 különbség elemzése az általános, vizsgálata empirikus, és nem ad támpontot a kristályosodási kinetika tanulmányozásakor alkalmazandó térbeli- és időlépések megválasztásához. További problémát okoz, hogy megoldásunk periodikus, azaz a kristály periodicitásának változása fázishibát okoz; az atomi pozíciók változó mértékű elcsúszása erősen helyfüggő hibát eredményez. A gyakorlatban például a normált L^2 különbség is erősen függ a számolási tartomány (illetve a kristályos szemcse) méretének változásától. Bár a későbbiekben a tesztszámolás normált L^2 különbséggel való jellemzését is bemutatom, úgy gondolom, hogy a hiba más, alkalmasabb mértékkel is jellemezhető.

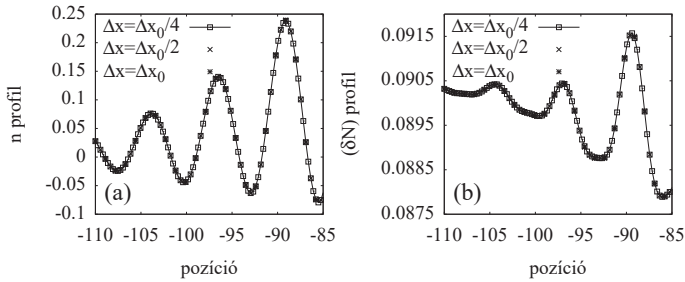
Úgy találtam, hogy a kristályosodás ezen a méretskálán meglehetősen izotrop [3.1(a) ábra], ezért a szemcseátmérő (d) jó jellemzője az átlagos megszilárdulási sebességnek. Mivel megszilárdulási sebesség gyakran használt



3.2. ábra. A térbeli és időbeli felbontás hatása az eredményre a szemi-implicit spektrális (SIS) és az explicit véges differencia (EVD) módszerek esetében: (a) Normalizált rácsállandó (a/a_0) a Δx függvényében; (b) Normalizált szemcseátmérő (d/d_0) a Δx függvényében; (c) Normalizált szemcseátmérő (d/d_0) a Δt függvényében. $a_0 = 7,438 \times (1,0 \pm 0,004)$, és $d_0 = 192,0 \times (1,0 \pm 0,003)$ a rácsállandó és a szemcseátmérő becsült határértékei. A grafikonon megjelölt hibahatárok meghatározását a szövegben részletezem. Az (a) panelen a SIS megoldás esetében mindenhol a legkisebb Δx -hez tartozó hibát tüntettem fel mivel a különböző Δx térbeli osztással készült megoldások gyakorlatilag egymásra esnek (lásd 3.3. ábra), így a nagyobb felbontással készült megoldások a lehető legjobb interpolációnak tekinthetők.

jellemzője a megszilárdulásnak, egy jó praktikus mértéke lehet a pontosság értékelésének. Érdeemes megvizsgálni azért is, mert nemcsak mezo-skálán jellemzi a megoldást, hanem az időfejlődés pontosságának is jó mértéke lehet. A modell jellegéből adódóan (a kristály-folyadék átmenet folytonos), a szemcseátmérő meghatározása többféleképpen megoldható, és némi bizonytalanságot hordoz. Ebben a munkában kristály szélének azt a pontot vettem, ahol a számított terület középvonalában [3.1.(b) ábra] található csúcsok maximumaira húzott burkológörbe, elér egy alkalmasan választott határértéket ($n = 0,075$). Megjegyzendő, hogy a középvonal kitüntetett, egy kristálysíkban fekszik. A térbeli diszkretizációból adódóan a csúcspozíció meghatározásánál $\sim 2\Delta x$ bizonytalanságunk van, amely $\sim 175\Delta x_0$ átmérő esetén $\pm 2\Delta x/(175\Delta x_0)$ relatív hibát ad. A kiértékelés során a relatív hiba $\pm 0,3\%$ és $\pm 1,1\%$ közötti tartományban mozgott.

A szemcseátmérő mellett érdemes megvizsgálni a kristály rácsállandóját (a). Ez jól jellemzi a kristály periodicitást, és részecske méretskálán jellemzi a pontosságot. A rácsállandó megállapításához 10 sűrűség hullám teljes hosszát mértem le, $10a$ hosszra körül belül $2\Delta x$ abszolút leolvasási hiba esik, ez $\pm 0,4\%$ és $\pm 1,5\%$ közé eső relatív hibát eredményez. Érdemes megjegyezni, hogy ezek a vizsgált mennyiségek (a és d) fizikai jelentőséggel bírnak, az atomtávolság a PFC modellbe épített közelítő direkt korrelációs függvény által meghatározott részecske kölcsönhatást jellemzi, míg a szemcseátmérő a fázisátalakulás kinetikájával hozható kapcsolatba.



3.3. ábra. SIS módszerrel, különböző térbeli lépéssel számolt keresztmetszeti profilk a szilárd-olvadék határfelület közelében: (a) A teljes részecske sűrűség n , és (b) az összetevők részecske sűrűségeinek a különbsége (δN).

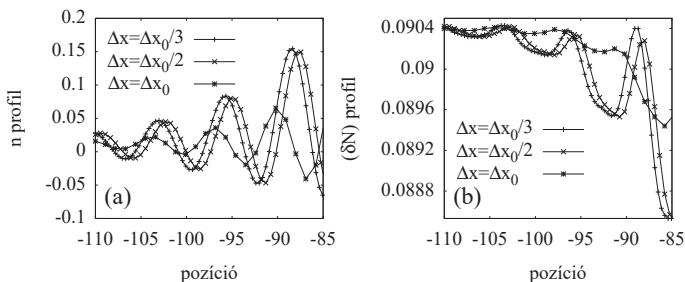
A választott mennyiségek (a és d) térbeli és időbeli osztástól való függését az 3.2. ábrán foglaltam össze. A SIS módszer kapcsolatban a következő fontos megállapítások tehetők:

(i) A rácsállandó [$a_0 = 7,438 \times (1,0 \pm 0,004)$] lényegében független a térbeli és az időbeli osztástól a vizsgált tartományban [3.2(a) ábra];

(ii) A $t = 768$ dimenziótlan időpontban a szemcseátmérő a $d_0 = 192,0 \times (1,0 \pm 0,003)$ értékhez konvergál, ahogy $\Delta t \rightarrow 0$, függetlenül a térbeli lépésköz nagyságától [lásd az 3.2(b) és (c) ábrákat].

(iii) A megoldás $\Delta x \rightarrow 0$ és $\Delta t \rightarrow 0$ esetén egy határmegoldáshoz konvergál (empirikus konvergencia)

A rácsállandó Δx -től való függetlensége egyenes következménye annak, hogy a különböző megoldások egymásra esnek. Ez valójában nem meglepő annak a fényében, hogy a spektrális térbeli diszkretizációtól exponenciális konvergenciát várhatunk [45] Az 3.2(c) ábra jól mutatja, hogy a pontosságot összességében az időintegrálás hibája határozza meg.



3.4. ábra. EVD módszerrel, különböző térbeli lépéssel számolt keresztmetszeti profilok a szilárd olvadék határfelület közelében: (a) A teljes részecske sűrűség n , és (b) az összetevők részecske sűrűségeinek a különbsége (δN).

Összehasonlítás az explicit véges differencia módszerrel: A 3.4. ábrán az EVD módszerrel számolt teljes részecske sűrűség (n) és a normált részecske sűrűség különbség (δN) látható. Megfigyelhető, hogy a profilok mind a két mező esetében erősen függenek a térbeli felbontástól, habár a térbeli felbontás csökkentésével konvergencia látható. Sajnos erős konvergenciát a nagy felbontáshoz tartozó rendkívül kis időlépés miatt nem tudtam megvalósítani: $\Delta x_0/4$ vagy kisebb térbeli időlépés a számítási kapacitások elégtelen volta miatt nem volt megvalósítható. Összehasonlítva a rácsállandókat és a szemcseátmérőt az EVD és a SIS megoldások esetében (3.2. ábra) megállapítható hogy az EVD megoldás a SIS megoldással szemben erősen függ a térbeli felbontástól. A SIS és a EVD megoldás a felbontás növelésével konvergál egymáshoz, a legkisebb alkalmazott felbontás esetében a rácsállandóban leolvasási hibán belüli értéket mértem. Érdeemes rámutatni, hogy a rácsállandó

3.1. táblázat. A Fourier spektrum L^2 különbsége

Δx	$\sigma_{\hat{n}}$	$\sigma_{\widehat{(\delta N)}}$
Δx_0	$9,8451 \times 10^{-2}$	$10,9165 \times 10^{-2}$
$3/4\Delta x_0$	$9,2025 \times 10^{-2}$	$9,8817 \times 10^{-2}$
$2/3\Delta x_0$	$7,6462 \times 10^{-2}$	$7,6462 \times 10^{-2}$
$1/2\Delta x_0$	$5,5147 \times 10^{-2}$	$6,1442 \times 10^{-2}$
$1/3\Delta x_0$	$2,3969 \times 10^{-2}$	$2,8141 \times 10^{-2}$

pontatlansága olyan fizikai mennyiségek pontatlanságát is jelzi, mint a kristály térfogati rugalmas állandói, a fázis szabadenergiája.

A szemcseátmérő estében az EVD módszer jelentősen, $\sim 7 - 15\%$ -kal alulbecsli a SIS módszerrel mért értéket, habár a felbontás növelésével az eltérés monoton csökken. Az EVD adatok $\Delta x = 0$ -ra történő lineáris extrapolációja is még $\sim 4\%$ különbséget mutat a SIS módszerrel számolt szemcseátmérőhöz képest. Megjegyzendő, hogy az empirikus tesztben az EFD séma esetében használt kis időléptetések miatt a kerekítési hiba felhalmozódása korlátozhatja az elérhető pontosságot.

A SIS és az EVD módszerek konvergenciáját megvizsgáltam az L^2 különbség mércéjével is. Mivel a megoldásunk periodikus, és az EVD módszer esetében a periodicitásban is jelentős eltérés mutatkozott, célszerűnek látszott a vizsgálatot spektrális térben elvégezni az alábbi összefüggés alapján:

$$\sigma_\chi = \frac{\sqrt{\langle (\chi_{SIS} - \chi_{EFD})^2 \rangle}}{\max(\chi_{EFD}) - \min(\chi_{EFD})}, \quad (3.31)$$

ahol $\chi = \hat{n}$ illetve $\widehat{(\delta N)}$, a kalap az adott mennyiség gyors Fourier transzformáltját jelöli. Az interpolációs hibákat elkerülendő, a képletben szereplő SIS és az EFD megoldások ugyanahhoz a térbeli lépéshez tartoznak. Az eredményeket a 3.1. táblázatban foglaltam össze, amely szerint az L^2 különbség mind az \hat{n} , mind a $\widehat{(\delta N)}$ mező esetén csökken a felbontás finomításával, az EVD és SIS módszerekkel kapott megoldások konvergálnak egymáshoz.

3.6.4. A megoldó hatékonysága erősen párhuzamos környezetben

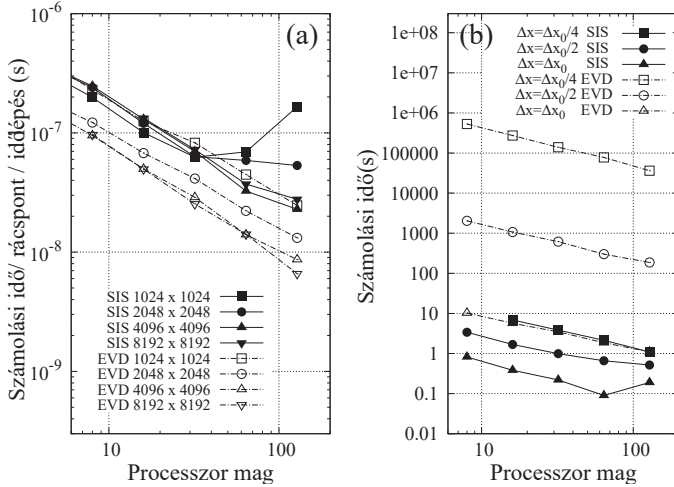
Az időfüggő sűrűségfüggvény számítások rendszerint nagy számítás kapacitást igényelnek. A gyakorlatban egy szimuláció általában sok processzoros, erősen párhuzamos környezetben zajlik. Ebben az alfejezetben megvizsgálom, hogy párhuzamos környezetben a SIS módszer hatékonysága hogyan viszonyul a közismerten jól párhuzamosítható EVD sémák hatékonyságához. A tesztek elvégzéséhez az MTA SZFKI 10 gigabites kapcsolattal összekötött számítógép fűrtjét használtam.

Első lépésben mindkét módszer esetében a τ effektív számolási időt határoztam meg, amely egy rácspont egy időléptetéséhez szükséges. A különböző méretű rácsokhoz tartozó τ -kat a processzor magok számának függvényében ábrázoltam a 3.5 (a) ábrán. Az eredményekből leszűrhető, hogy az egy időlépés kiszámításához szükséges idő lényegében összemérhető az EVD módszerhez szükséges idővel, mindössze mintegy 2,5-szeresen haladja azt meg. Nagy méretű szimulációk esetében τ közel lineárisan skálázódik a processzor magok számával, kis méretű szimulációk esetében azonban 64 processzor magnál telítődik, a hatások romlik.

Következő lépésben összehasonlítom, hogy ugyanolyan térbeli felbontás mellett mennyi idő szükséges ugyanazon teszt szimuláció kiszámolásához. A szimulációkat a $[\Delta x = (1/4, 1/2, 1) \cdot \Delta x_0]$ térbeli osztásoknál végeztem el. Az EVD módszer esetében a legnagyobb stabil időlépést, míg a SIS módszerrel a még elfogadható pontosságú időlépést alkalmaztam (melynél a szemcseméret aszimptotikus megoldástól való eltérése kisebb, mint 5%).

Az eredményeket 3.5(b) ábrán összegzem; A grafikonról leolvasható, hogy még alacsony felbontás esetében is ($\Delta x = \Delta x_0$), a SIS módszerrel alkalmazható nagyobb időlépésnek köszönhetően kb. egy nagyságrenddel gyorsabban lehet eredményhez jutni mint az EDF módszerrel. $\Delta x = \Delta x_0/2$ és $\Delta x = \Delta x_0/4$ felbontások esetében a különbség tovább nő, három illetve 5 nagyságrendre. Érdemes megemlíteni, hogy ugyanolyan térbeli felbontás esetén (főleg kis felbontásoknál) a SIS séma pontosabb (lásd: 3.2 ábra), ezért használata mindenképpen előnyökkel jár. Ugyanakkor a SIS módszer skáláz-

hatósága is jónak mondható, nagy diszkrét rácsok esetén az effektív számolási teljesítmény a processzor magok számával közel lineárisan nő ($t_{comp} \propto N_{core}^{-1}$). A numerikus módszert, és annak részletes elemzését a Journal of Computational Physics nemzetközi folyóiratban közöltem[46].



3.5. ábra. A SIS és az EVD sémák skálázhatósága erősen párhuzamos környezetben: (a) Egy rácspon t egy időléptetésére fordított számítási idő a processzormagok számának függvényében. (b) Egy konkrét tesztprobléma kiszámolásához szükséges számolási időt mutatja a processzormagok számának függvényében, különféle felbontások esetén.

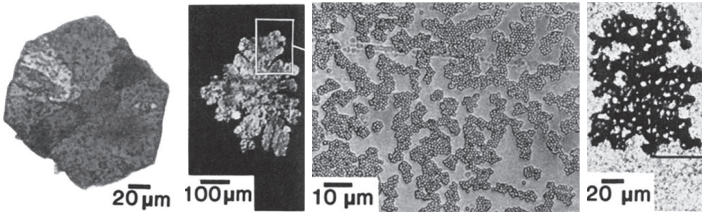
4. fejezet

2D kolloid rendszerek önszerveződése

Nano- és mikrométer mérettartományba eső részecskék kétdimenziós (2D) rendeződése napjainkban is fontos kutatási terület mivel számos gyakorlati alkalmazással bír [47, 48]. Emellett a kolloidok kristályosodása sok esetben egy könnyebben megfigyelhető analógiája lehet a molekuláris rendszerekben végbemenő fázisátalakulásoknak. Kétdimenziós kolloidokban, nagyon változatos alakzatok fordulhatnak elő. Az amorf mikroszerkezetű, mezoskálán fraktálszerű morfológiával rendelkező kolloid aggregátumok önszerveződési dinamikája viszonylag jól leírható a hagyományos diffúzió- és reakcióvezérelt aggregációs szimulációkkal, azonban a lokális hatszöges rendezettséget mutató, mezoskálán változatos alakot öltő rendszerek dinamikája távolról sem tisztázott.

Mikroszkópos kísérletekben a részecskesűrűség növelésével a mezo-morfológia lényeges változásokon megy keresztül: kompakt hexagonális, dendrites, fraktálszerű, majd a részecskesűrűség további növelésével ismét kompakt, de porózus alakzat keletkezik [25]. Skjeltorp fénymikroszkópos felvételeit a 4.1 ábra mutatja.

Az elmúlt években molekuladinamikai szimulációkkal sikeresen modellezték az ilyen típusú rendszerek néhány jellemzőjét, mint például az átmenetet kompaktból fraktálszerű alakzatba [49, 50], azonban a kísérletekben látott

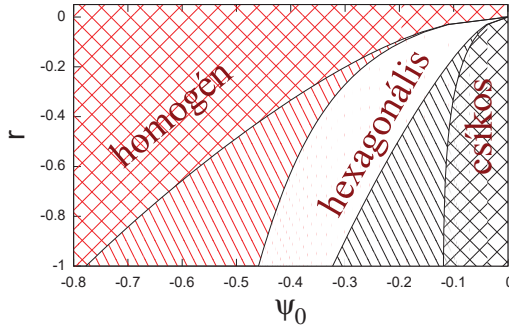


4.1. ábra. A mezo szerkezet változása a részecskesűrűség függvényében, 1,1 mikron átmérőjű polisztirol gömbök ionosan stabilizált kolloid oldatában (A. T. Skjeltrop mikroszkópos felvételei [25]). Balról jobbra haladva a részecskesűrűségek $\rho = 0,1; 0,15; 0,3$ és $0,7$. ρ itt a felület normált kitöltési hányadosa, értéke 1 a tökéletes szoros illeszkedésű hexagonális kitöltés esetében

dendrites alakzat nem figyelhető meg a két állapot között, illetve az átmenetet nem a koncentráció, hanem a kölcsönhatási potenciál változtatásával érték el. A továbbiakban kísérletet teszünk a rendszer viselkedésének teljesebb leírására, kihasználva, hogy az atomisztikus fázismező módszer diffúziós időskálán is alkalmas részecske szintű folyamatok vizsgálatára.

4.1. 2D kolloid modell rendszer

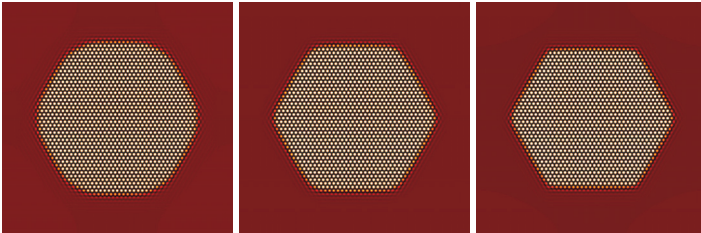
Kétdimenziós kolloidok gyakorlatban folyadékok közti felületen, vagy nagyon keskeny folyadékrétegben valósíthatók meg, így a kapilláris erők nagy mértékben módosíthatják a részecskék közötti kölcsönhatásokat. A 2D kolloid rendszerben fellépő kölcsönhatási erők kvantitatív meghatározása ma is nagy kihívás elé állítja a tudósokat [51]. Mivel vizsgálataim az önszerveződés dinamikájára irányulnak, azzal a céllal, hogy a lehető legáltalánosabban érvényes következtetéseket lehessen felállítani, a lehető legegyszerűbb egy paraméteres „minimál” PFC modell alkalmazása mellett döntöttem. Ez a legegyszerűbb alak az elméleti áttekintőben bevezetett Swift-Hohenberg típusú dimenziótlan szabadenergia funkcionál (2.8 egyenlet), amely egy r paraméterrel rendelkezik amennyiben a v paramétert zérusnak választjuk. A modell rendszerben kétdimenzióban az r paraméter és az átlag koncentráció függvényében három



4.2. ábra. A modell rendszer fázisdiagramja egy módus közelítésben az r paraméter és az átlagos koncentráció függvényében. A fázisdiagramon feltüntettem a stabil fázisokat, míg a koegzisztencia tartományokat ferdén vonalkázott területek jelzik.

stabil fázis található: a rendezetlen (folyadék), a hexagonális (kristályos) és a csíkos fázis. A 4.2 ábrán látható fázis diagram szimmetrikus (ezért az ábrán csak a bal fele látható), a problémára releváns tartománya, a ferdén, vörös színnel vonalkázott, homogén-hexagonális koegzisztencia tartomány. A modellrendszer kritikus ponttal rendelkezik az $r_c = 0$ és $\psi_0 = 0$ pontban, ettől távolodva egyre negatívabb r -ek esetén élesebb kristály-folyadék határvonalat és növekvő átalakulási entrópiát várhatunk.

Megfigyelhető továbbá hogy egyensúly közelében az r csökkenésével az anizotrópia növekszik, $r < 0,35$ értékekre a kristály fazettált, sík lapokkal határolt (4.3 ábra). Érdeemes megjegyezni, hogy a hagyományos fázismező modellek nem képesek az anizotrópia hajtóerő függését leírni; a szabadenergia funkcionálba kívülről kell belerakni azt. Az 4.1 ábrán bemutatott kísérlet sorozat 0,1-es kitöltésű tagja erősen fazettált morfológiát mutat, ezért a szimulációkhoz $r = -0,35$ -nél kisebb értéket, $-0,75$ -öt választottam. Megállapítható továbbá, hogy koloid rendszerek modellezésére a tisztán diffúziós dinamika (2.9 egyenlet) alkalmasnak látszik, mivel a sűrűség relaxációt az oldószer viszkozitása határozza meg és a sűrűség relaxációja inkább diffúziós,

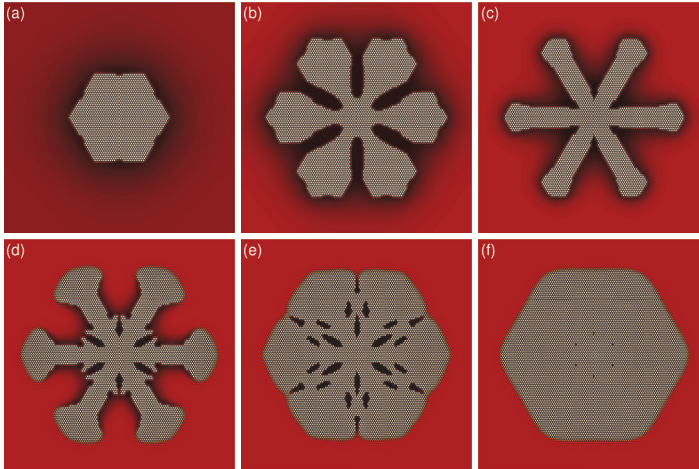


4.3. ábra. Az egyensúlyi alak változása az r paraméter függvényében, balról jobbra: $r = -0,3$; $r = -0,325$ és $r = -0,35$. A ψ_0 értéke a fázisdiagram alapján úgy lett beállítva, hogy a kristályos hányad 0,3-ra adódjon.

mint akusztikus [52]. A szimulációkat a 3.6.1 fejezetben leírt spektrális differencia módszerrel végeztem $\Delta x = \pi/8$ dimenziótlan térbeli és $\Delta t = 0,025$ dimenziótlan időlépéssel.

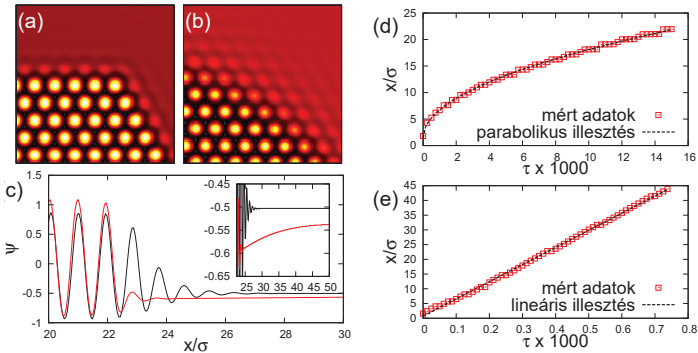
4.2. Szimulációk termikus fluktuációk hozzáadása nélkül, gyors és lassú megszilárdulási módusok

Először nulla zaj-amplitúdó limitben vizsgáljuk az önszerveződés dinamikáját. Minden esetben egy 7 részecskéből álló, hatszöges szimmetriájú kristálycsírat raktam bele a homogén folyadékba, a szimulációkat különböző átlagos részecskesűrűséggel végeztem. A szimulációk eredményét az 4.4 ábrán összegyzem. A szimulációkban kis túlteltésnél először fazettált hatszöges szemcse keletkezik, majd a túlteltés növelésével különböző, szintén fazettált dendrites alakzatok keletkeznek. Az átlagos részecskesűrűséget tovább növelve nem-fazettált határ felületek jelennek meg, és szabályos alakú porozítások jelennek meg a kristályban, majd gyorsan növekvő, teljesen kompakt szemcse képződik, amely hatszöges alakú, de sarkai legömbölyítettek. A kolloid részecskék minden esetben kristályrácsra helyezkednek el.



4.4. ábra. A morfológia változása ψ_0 a kezdeti dimenziótlan részecskesűrűség függvényében; a, b, c, d, e, és f ábrák $\psi = -0,53$, $\psi = -0,5035$, $\psi = -0,503375$, $\psi = -0,50335$, $\psi = -0,503355$, és $\psi = -0,5032$ részecskesűrűséggel készültek a modellparaméter $r = -0,75$ értéke mellett.

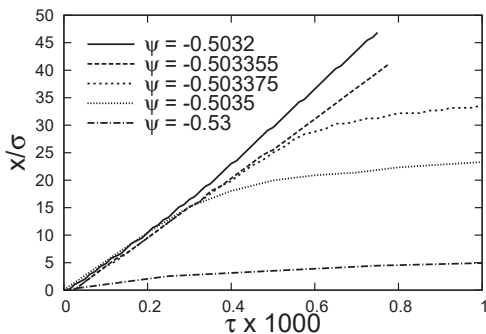
A modell számolásokban feltűnő, hogy kétféle kristály-folyadék határvonal jelent meg, kis illetve nagy hajtó erők esetén. Ezen kétféle határvonal néhány jellemzőjét foglalja össze az 4.5 ábra. A fazettált határvonal éles, és előtte egy kiterjedt, alacsony sűrűségű réteg épült ki, melynek következményeként egyre lassabban halad. Ugyanakkor a lekerekített sarkokkal növekvő határvonal széles, előtte nem jelenik meg kiürült réteg, és állandó sebességgel mozog. A határvonal kiszélesedését és a fazettáltságot, jól illusztrálja az 4.5 ábra (a) és (b) panelje, a (c) panelen szintén a kiszélesedés látható, illetve megfigyelhető a sűrűség csúcsok változása, míg a betétábra a határvonal előtti kiürült réteget demonstrálja a diffúzió kontrollált esetben. A 4.5 ábra nyilvánvalóvá teszi azt is, hogy a Russel és társaszerzői által egy egyszerű Wilson-Frenkel típusú modell segítségével megjósolt „gyors” diffúzió nélküli és „lassú” diffúzió vezérelt módusokat [27] találtuk meg egy összetettebb ato-



4.5. ábra. A két tipikus rendezett-rendezetlen határvonal jellemzői, a 4.4 ábra (a) és (f) panelekben bemutatott szimulációk feldolgozásával. (a) és (b) panel kinagyított részecskesűrűség térkép a szemcse sarkáról, (c) a részecskesűrűségek összevetése keresztmetszeti nézetben, a betétábra a folyadék tartományt mutatja (d) és (e) paneleken a határvonal pozíciójának az időfüggése látható. A tengelyeken a távolságok σ rácsállandó, illetve τ dimenziótlan időegységekben vannak

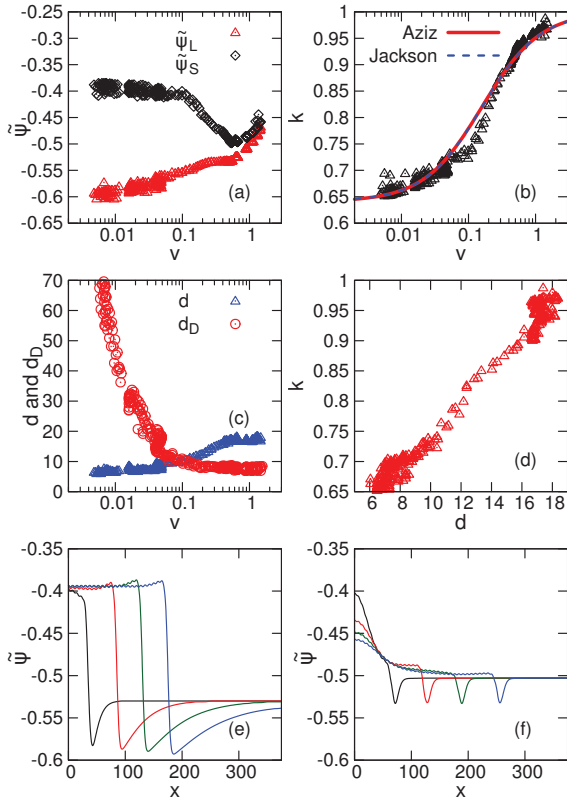
misztikus modell segítségével. Míg a diffúzió-kontrollált kristályosodás teljes mértékben analóg a molekuláris folyadékok esetében tapasztaltakkal, addig a diffúzió nélküli módus egy kis külön magyarázatra szorul. Nagy hajtóerők esetében (magasabb átlagos részecske-sűrűségeknél) nincs elegendő idő, hogy a részecskék transzportfolyamatok útján a határvonalhoz jussanak, az egyensúlyihoz képest egy ritkább, megfeszített rács jön létre. Ebben az esetben, a határvonal haladási sebessége konstans, és az egyes részecskék rácsba lépése vezérli. A 4.5 ábra (d) és (e) paneljein a határvonal pozíciók láthatók az idő függvényében, amely megerősíti, hogy a lassú módus esetében a pozíció időfüggése $t^{1/2}$ -vel arányos, azaz a diffúzió vezérelt, míg a „gyors” esetében a függés lineáris, azaz a rendeződés határvonal vezérelt. Érdeemes megemlíteni, hogy a „gyors” módus kialakulása molekuláris folyadékok esetében nehezen elképzelhető, hiszen a sűrűségkülönbség akusztikusan gyorsan relaxál, míg kolloidokban a diffúziós dinamika dominál[52].

A diffúziómentes, és diffúzió kontrollált átmenet környékén érdemes a folyamat kinetikájának időbeli függését is megvizsgálni. A frontpozíciók időbeli változását az átmeneti tartományban megvizsgálva jól látható, hogy induláskor, a végül dendritessé váló alakzatok is gyors módussal növekednek, majd a front előtt kialakuló ritkább tartomány, az oldalak közepe lassabban nő mint a sarkok, ami dendrites alakzat kialakulásához vezet. Ezen morfológiai átmenet a hajtóerő növekedésével későbbre tolódik.



4.6. ábra. A kompakt-dendrites morfológiai átmenetet a határvonal pozíciók időbeli változásának a lineáristól való eltérése jelzi. Az átmenet a kezdeti részecskesűrűségtől függően más időpontban következik be.

A lokális sűrűség-térképből "véges impulzus válasz" (angolul: finite impulse response, FIR) szűrő segítségével kinyerhető a mezoszkópikus értelemben vett átlagsűrűség-térkép [53]. A 4.4. ábrán bemutatott szimulációk határvonalon kristályos és folyadék átlagsűrűségei ($\tilde{\psi}_S$ ill. $\tilde{\psi}_L$) a határvonal sebességek (v) függvényében ábrázolva mestergörbékre illeszkednek (4.7(a) ábra). Az ábra jól illusztrálja, hogy a sebesség növelésével a kristályos és folyadék sűrűségek kinetikus okból közös értékhez tartanak, a kristály nagy határvonalon sebesség esetén sűrűséghiányt halmoz fel. A dinamikus határvonalon sűrűségek-ből számolt effektív megoszlási hányados (k) jó kvalitatív egyezést mutat az Aziz [54] és a Jackson [55] féle modellel (4.7(b) ábra). A kétféle kristályosodási módus jellegzetessége az eltérő határvonal-szélesség



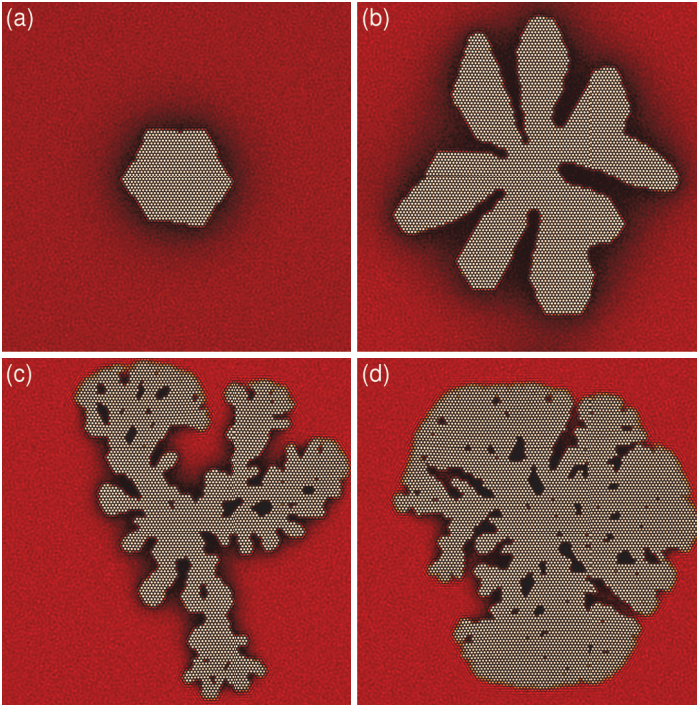
4.7. ábra. A határvonal dinamikuss tulajdonságai: (a) a kristályos és a folyadék fázis átlagsűrűségei ($\tilde{\psi}_S$ ill. $\tilde{\psi}_L$) a határvonal haladási sebességének (v) függvényében, (b) az effektív sűrűség-megoszlási hányados (k) sebesség függése (v), (c) a határvonal szélessége (d) és a diffúziós úthossz d_D dinamikus viselkedése, (d) a sűrűség-megoszlási hányados (k) - határvonal szélesség (d) mestergörbe, (e)-(f) az átlagsűrűség-profilok időfejlődése diffúzió kontrollált, ill. diffúziómentes módus esetén

(d). A szimulációk eredményeit összesítve megmutatható a dinamikus kiszélesedés jelensége, a d értékek mestergörbére illeszkednek v függvényében, illetve, hogy a diffúziós úthosszal d_D keresztezik egymást, ahol a diffúzió vezérelt növekedési mechanizmus diffúziómentesre vált (4.7(c) ábra). Az effektív megoszlási hányados (k) a határreteg-szélesség (d) közel lineáris függvénye (4.7(d) ábra). A 4.7(e) és (f) ábrák az egyes módusokra jellemző átlagsűrűség-profilok időfejlődését mutatják, melyeken jól megfigyelhető, hogy míg a határvonalon a diffúzió kontrollált módus esetén a profil tranzienis viselkedést mutat, addig diffúziómentes esetben állandósult állapot figyelhető meg.

A modell elsőként jósolja, hogy a két megszilárdulási módus egyszerre létezhet, ugyanazon rendezett tartomány kerülete mentén, megjelenésüket a nulla zaj amplitúdó limitben a kristály anizotrópiája szabályozza. Érdeemes megjegyezni, hogy kihasználva a Mullins-Sekerka instabilitás [7] fazettált megfelelőjét szabályos struktúrák és inverz struktúrák (szabályos lyukak, pórusok) hozhatóak létre zéró zaj limitben.

4.3. Szimulációk termikus fluktuációk hozzáadásával

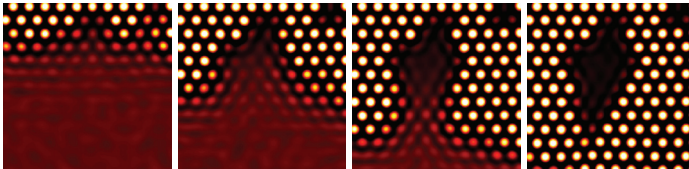
A mozgásegyenletek megoldásakor a termikus fluktuációkat megmaradó Langevin zaj hozzáadásával vesszük figyelembe; $\langle \zeta(\mathbf{r}, t) \zeta(\mathbf{r}', t') \rangle = \alpha \nabla^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$, melynek korrelátorára a fluktuáció disszipáció elmélet alapján $\alpha = 2 / (3 B_S^2 \rho_L^{reJ} R^d) = 0.004$ adódik (2.2.1 Fejezet). A korrelátor kifejezését megvizsgálva látható, hogy a rácsállandó növekedésével a zajamplitúdó erősen csökken. Így a termikus zaj elhanyagolása jó közelítés lehet nagy részecske átmérők esetén. Azonban a gyakorlatilag fontos néhány mikrométeres és nanométeres tartományban a kísérletek nem mutatnak az előző fejezetben bemutatott modell-számolásokhoz hasonló rendezett mintázatot [25], ami arra utal, hogy a termikus fluktuációk szerepe nem elhanyagolható. Az egyszerűség kedvéért az α -t akkorára választottam, hogy a szimuláció térbeli és időbeli skáláján új szemcse még ne képződjön, ezzel is egyszerűsítve a kiértékelést.



4.8. ábra. A morfológia változása a ψ_0 kezdeti dimenzióatlan részecskesűrűség függvényében, $\alpha = 0,004$ zajkorrelátor használata mellett; a, b, c és d ábrák ($\psi = -0,52$, $\psi = -0,505$, $\psi = -0,504$ és $\psi = -0,5035$) növekvő részecskesűrűséggel készültek.

A jellemző morfológiákat 4.8 ábrán láthatók. Azon túl, hogy a keletkező morfológiák a fluktuációmentes esethez képest kevésbé szabályosak, a „lassú” és a „gyors” módusok együtt létezésekor új fraktálszerű alakzat jön létre, míg a részecskesűrűség további növelésével porózus kompakt alakzat jelenik meg. A módus kiválasztását a termikus fluktuációk vezérlik, a gyorsan növekvő ágak véletlenszerűek. A kristályosodás megindulásakor a növekedés

diffúziómentes. A határvonal előtt a kiürült réteg kialakulása véletlenszerűen kezdődik meg. Ha egy szemcse kerülete mentén mindenhol kialakult a kiürült réteg, gyors módus többé nem figyelhető meg. A gyors határvonal szétterülése sok számolásban megfigyelhető. A porózus alakzatok úgy alakulnak ki, hogy a gyorsan haladó diffúziómentes határvonalak körülzárják a lassúkat (4.9 ábra).



4.9. ábra. A diffúziómentes határvonalak körülzárnak egy „lassú” határvonalat, nagy felbontásban ($\psi = -0,5035$)

A kísérletekben látottakkal (4.1 ábra) összehasonlítva a termikus fluktuációk figyelembe vételével készült számolásokat (4.8 ábra), a hasonlóság szembeötlő. A hasonlóságot kolloid fizikában gyakran használt [25] tömbi fraktáldimenzió analízissel vizsgáltam meg. A tömbi fraktáldimenzió (D_b) kiértékelésre az alábbi összefüggést használom:

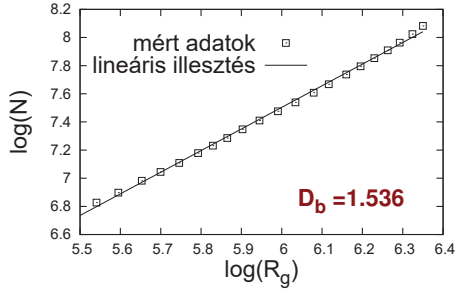
$$N \propto R_g^{D_b}, \quad (4.1)$$

ahol N a részecske szám és R_g a girációs sugár:

$$R_g^2 = N^{-1} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0)^2, \quad (4.2)$$

ahol \mathbf{r}_0 a kristályos szemcse tömegközéppontja és az összegzést \mathbf{r}_i részecske pozíciókra kell elvégezni. A girációs sugár logaritmusának függvényében ábrázolom a részecskeszám logaritmusát. A 4.1 összefüggés szerint a tömbi fraktáldimenziót a $\log(N)$ - $\log(R_g)$ görbe meredeksége adja meg(4.10).

Az 4.8 ábrához tartozó tömbi fraktáldimenziók panelenként a következők (a) $2,012 \pm 0,3\%$; (b) $1,967 \pm 0,3\%$; (c) $1,536 \pm 0,9\%$ és (d) $1,895 \pm 0,3\%$, a



4.10. ábra. Példa a fraktáldimenzió kiértékelésére a 4.8 ábra (c) panelen látható szimuláció esetén.

megfelelő morfológiákon Skejrtorp által kísérletileg mért értékek [25] a grafikonról leolvassa: (a) 2,00; (b) 1,85; (c) 1,49 illetve (d) 1,75. A grafikonról leolvasás bizonytalanságát figyelembe véve a kísérleti és a modell számolások eredményei meglehetősen közel vannak egymáshoz. Egyedül a dendrites alakzat esetében ((b) panel) van jelentősebb eltérés, azonban valószínűsíthetően ez a szimulációs ablak korlátozott méretének tudható be, nagyobb ablakban részletgazdagabb alakzat fejlődne.

Összegezve az eddigieket, a lehető legegyszerűbb időfüggő sűrűség funkcionál technika segítségével minőségileg leírtam a kísérletekben látható alakzatokat, és megmutattam, hogy a 2D kolloid rendszerekben fellelhető morfológiai változatosság a különböző megszilárdulási módusok, és a diffúziós instabilitás kölcsönhatásaként jön létre. A modellezett morfológiák kvalitatíven és fraktáldimenzió szerint is jó egyezést mutattak a vonatkozó kísérleti eredményekkel.

4.4. Kristályosodás belső határvonaleken, mintázott felületeken

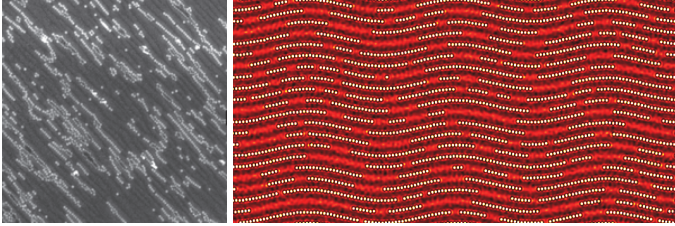
Az előzőekben szabad növekedés esetében vizsgáltam a kolloid rendszerek mintázatképződését. A továbbiakban néhány példán keresztül illusztrálom, hogy a kristályosodás hogyan vezérelhető külső határvonalak segítségével, bemutatom, hogy a modell alkalmas epitaxiális növekedés és heterogén nukleáció leírására. Végül mintázott szubsztrát hatását modellezem kétdimenziós kolloid rendszerek esetében, bemutatom hogy megfelelő szubsztrát választással, mind a lokális szerkezet, mind a mezoszkópikus morfológia szabályozható.

A fentiek gyakorlati megvalósításához a 2.8 egyenlethez alkalmasan választott helyfüggő, $(U(\mathbf{r}))\psi$ alakú külső potenciált adtam, amely megfeleltethető olyan kísérleteknek, ahol mintázott szubsztrátok, optikai csipeszeket, vagy más módon lokálisan lerögzített kolloid részecskék hatását vizsgálták a rendeződésre.

4.4.1. Kolloid kristályosodás hullámos szubsztráton, választás diffúziómentes és diffúzió vezérelt kristályosodási módusok között

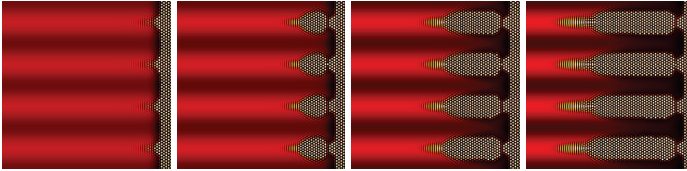
A nano és mikro- léptékű szabályos mintázatok gyakorlati jelentősége az elektronika és az optika területén aligha vitatható. Számos kísérleti munka demonstrálta, hogy hullámos mintázatú felületen szabályos sávozott kolloid réteg alakítható ki [56, 57, 58]. Egy szinusz modulált helyfüggő potenciállal [58] kiegészített szabadenergia tag $(U(\mathbf{r}))\psi$ segítségével szimuláltam a hullámos felület hatását. A kísérleti eredményekkel való kvalitatív összehasonlítás az irányított rendeződés esetében is jó egyezést mutat (4.11. ábra).

Az eddig leírtakat összegezve szinte automatikusan felvetődik a kérdés, hogy vajon megfelelően választott szubsztráttal lehetséges-e a kristályosodás módusait befolyásolni. A teszthez az szinuszos potenciál amplitúdóját lecsökkentettem, míg hullámhosszát megnöveltem, a kezdeti összetételt a spontán móduszelekcio összetételéhez igazítottam. A szimulációs eredmények (4.12. ábra) igazolják, hogy az alacsonyabb potenciállal rendelkező sá-



4.11. ábra. Csíkba rendeződött kolloidok, mintázott szubsztráton: pásztázó elektronmikroszkópos felvétel [58], és PFC szimuláció ($\psi = -0,65$). Az alkalmazott külső potenciál ($U(\mathbf{r})$) egy modulált szinuszos függvény volt.

vakban a növekedés diffúziómentes, míg a magasabb potenciállal rendelkező sávok irányában diffúzió kontrollált. A gyors módus irányában a kristályos határvonal előtt erős rendeződés figyelhető meg a folyadék fázisban.

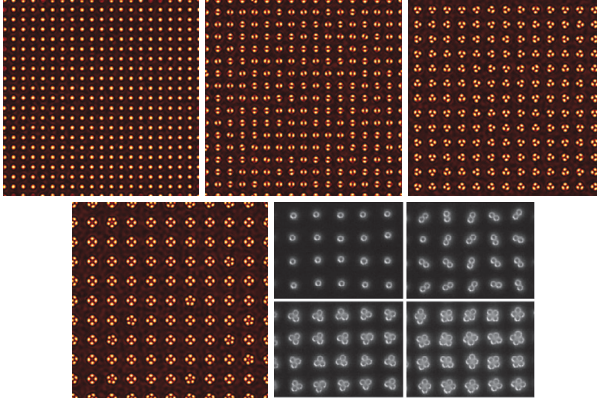


4.12. ábra. Módusselektció $U(\mathbf{r}) = 0.1\sin(\mathbf{x})\psi$ potenciál jelenlétében ($\psi = -0,51$). A diffúziómentes növekedésű határvonalak a potenciálgödör alján alakul ki.

4.4.2. Néhány klasszikus példa kolloidok irányított rendeződésére, a lokális rend befolyásolása

Különböző, szubsztráttal irányított kolloid-önszerveződésen alapuló technikák legelterjedtebb demonstrációs kísérlete, hogy a felületen periodikusan ismétlődő szabályos alakzatokat hoznak létre. A módszerek változatosak ugyan, lényegében azonban mind azon alapulnak, hogy akár a szubsztrát kémiai mó-

dosításával, akár a felület domborzatának a megváltoztatásával a részecskék számára kedvező és kedvezőtlen pozíciókat hozzanak létre.



4.13. ábra. Kolloidrészecskék elrendeződése kémiai úton mintázott szubsztráton: PFC szimuláció ($\psi_0 = -0,75$; $0,5$ mélységű különböző átmérőjű kör alakú potenciál gödrök), jobbra lent pásztázó elektron mikroszkópos felvétel [59]

Potenciál gödrök elhelyezésével a részecskék a kívánt pozícióba kényszeríthetők. Az 4.13. ábrán ennek egy kísérleti megvalósítása és egy atomisztikus fázismező modell számolás látható. A megfigyelhető, hogy a potenciál gödör átmérőjét változtatva egyre több részecske tud abba beleülni. Hasonlóan az előzőkhöz itt is jó kvalitatív egyezés figyelhető meg.

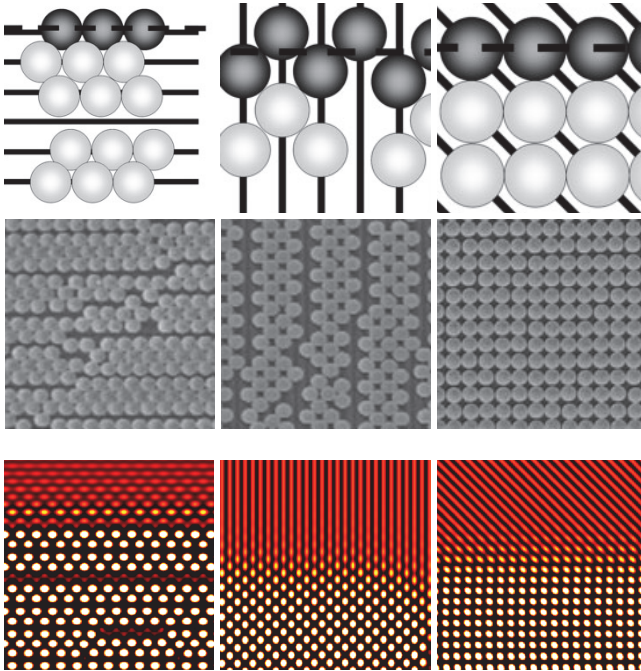
Mintázott szubsztrátokkal azonban nemcsak az egyensúlyi, vagy egyensúly közeli mikroszerkezetet lehet befolyásolni. Friss eredmények szerint a kristályosodási fronthoz képest különféle szögekben sűrűn csíkokban rovátkázott szubsztráttal a kristály lokális rendje módosítható [60]. A kísérlet sematikus ábráját és a hozzátartozó pásztázó elektron mikroszkópos felvételeket a 4.14 ábra felső, illetve középső sorai mutatják, a megfelelő atomisztikus fázismező számolások az alsó sorában láthatók. Megfigyelhető, hogy amíg a kristályos folyadék határvonal a rovátkákkal párhuzamos a részecs-

kék helyi elrendeződése hatszöges, ugyanazon rovátkákat ferdén (esetünkben 45 fokban), vagy a határvonalra merőlegesen elhelyezve különböző irányú négyszöges helyi elrendezéseket kapunk. A rovátkák szélességének finomhangolásával elérhető, hogy a szubsztráton néhány részecske szélességű sávok mintázat alakuljon ki. A kísérlet, és a modell számolás ismét csak jó egyezést mutat, ezzel megmutattam, hogy nem csak az egyensúlyi mintázatképződés leírására alkalmas a modell, hanem a lokális rendre gyakorolt kinetikus hatásokat is figyelembe veszi.

4.4.3. Epitaxiális növekedés és heterogén nukleáció PFC modellben

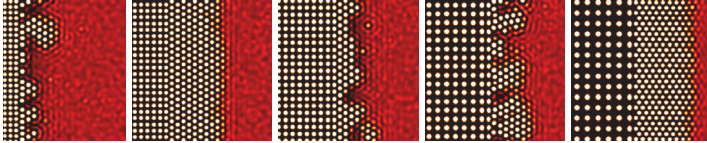
Az előző alfejezetben megmutattam, hogy a PFC modell alkalmas kolloid rendszerekben lezajló, külső potenciállal segített rendeződés leírására. A továbbiakban külső potenciál segítségével a részecskéket a szimulációs ablak bizonyos területein szabályos rácsba rendezem, az ilyen módon rácsba rendezett kolloid részecskék a folyadékban szabadon lebegő részecskék számára szubsztrátként viselkednek. Megvizsgálom, hogy a szubsztrát alapvető geometriai paramétereinek (rácsállandó, szubsztrát alakja) változtatása hogyan hat az epitaxiális réteg növekedésre, illetve demonstrálom, hogy a módszer alkalmas a heterogén nukleáció modellezésére.

Elsőként egy egykristály felületén (szubsztrát) kristályos vékonyréteg (epitaxiális) növekedését vizsgálom. A szubsztrát részecskéit külső potenciál segítségével változó rácsállandójú négyzetrácsba kényszerítem. A modellkísérletet abban a sűrűségtartományban végeztem, ahol a diffúziómentes és a diffúzió-vezérelt növekedési módusok együtt létezhetnek. Az eredmény kissé meglepő, szubsztrát és a kristály kedvező, illetve kedvezőtlen illeszkedésétől függően diffúziómentes, illetve diffúzióvezérelt növekedési mechanizmusok preferáltak. Az első eset sima, az utóbbi durva felületű növekedést eredményez (4.15. ábra). Figyelemre méltó, hogy a számolások szerint a szubsztrát megfelelő megválasztásával irányítható a kristályosodás kinetikája, illetve a kristály orientációja, azonban ez az elméleti eredmény még kísérleti igazolásra szorul.



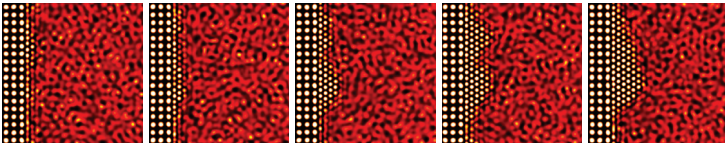
4.14. ábra. Kristályosodás rovátkázott szubsztráton: a felső sor a mintázat és a határvonal relatív helyzetét mutatja sematikusán, szaggatott vonal jelzi a határvonal elhelyezkedését. A középső sorban a hozzá tartozó kísérleti felvételek [60], az alsó sorban pedig a PFC modell számolás eredményei láthatók

A rendszerben lévő belső határvonalak jelenlétében a megszilárdulás nem feltétlenül epitaxiális, a kristály növekedést leggyakrabban nukleáció előzi meg. Az atomisztikus fázismező modell különösen alkalmas eszköz lehet a kristálycsíra képződésének vizsgálatában, hiszen a leggyakrabban használt kontinuum modellekkel [6] szemben minden további információ hozzáadása nélkül tartalmazza a kristályszerkezetből következő felületi szabadenergiát és az atomosságból származó hatásokat, mint például a kristálycsírákat alkotó



4.15. ábra. Epitaxiális rétegnövekedés: A szubsztrát részecskéi négyzet rácson ülnek (a panelek bal oldala). A szubsztrát rácscsillóját növelve (balról jobbra) váltakozó gyors és lassú kristályosodási módusok figyelhetők meg. A módusok változása a szubsztrát rácscsillójával nem monoton jellegű.

atomok különösen kedvező, szimmetrikus elhelyezkedését a nukleuszt alkotó atomszám bizonyos értékeinél („mágikus számok”).



4.16. ábra. Heterogén nukleáció sík felületen atomisztikus fázismező modell szimulációiban, az egyes pillanatképek egymást követő időpontokban készültek (balról jobbra)

A heterogén kristálycsíra-képződés megértése és modellezése még bonyolultabb feladat. Az utóbbi időben hagyományos fázismező modellekkel sikeresen írták le a jelenséget izotrop esetre [61, 62]. Ezen fázismező modellek a szubsztrát vagy inhomogenitás és a kristályosodó rendszer kölcsönhatását a szubsztrát-kristály-folyadék fázisok kontaktszögével jellemzik. A kontaktszöget alkalmasan választott peremfeltételek segítségével állítják be. Az atomisztikus fázismező elmélet erre az esetre történő alkalmazása még messze nem kidolgozott, és részletes kifejtése messze túlmutatna a dolgozat témáján, azonban néhány érdekes lehetőséget egyszerű példákon keresztül érdemes felvillantani. Sík felületen képződő kristály esetében (4.16 ábra) jól megfigyelhetők olyan jelenségek, mint a kapilláris fluktuációk, a csíra és a szubsztrát orientációjának szoros kapcsolata, a növekvő csíra anizotrópiája, vagy a kolloid rendszerekben észlelt [1] szabálytalan alakú csírák.



4.17. ábra. Kristálycsírák időfejlődése sarok közelében

A másik példa egy széles körben tényként kezelt jelenséget helyez más megvilágításba. Elfogadott nézet, hogy a konkáv illeszkedésű felületek határárnál (sarkokban) a csíráképződés kedvezőbb mint a sík felületen. Éles határ felülettel számoló egyszerű geometriai megfontolások, és összetettebb fázismező modellek is alátámasztották ezt a várakozást, azonban egyik elmélet sem veszi figyelembe, hogy a szubsztrát és a kristály közötti orientációs preferencia nem feltétlenül egyeztethető össze a kristály periodicitásával. Mint-hogy a szubsztrát és a kristály relatív orientációja rögzített, a derékszögű sarok esetén a 2D-ben megvalósuló hatszöges kristályszerkezet szükségszerűen a sarokból kiinduló szemcsehatár megjelenéséhez vezet. Azaz, az adott esetben a sarok kifejezetten kedvezőtlen hely a csíráképződés szempontjából (4.17. ábra).

Összefoglalva a fejezetet: Kétdimenziós kolloidok esetén megmutattam, hogy a mikroszkópos felvételeken megfigyelhető változatos textúrák PFC modell keretében leírhatók, a túltelítés növelésével kompakt hexagonális - dendrites - fraktál-szerű - porózus kompakt morfológiai átmenetek figyelhető meg. A PFC modell-számolásokból az is kiderül, hogy az alakzatok sokrétűségét a megszilárdulás dinamikája, diffúziós transzport folyamatok, és a határfelület különböző dinamikus tulajdonságai együtt okozzák. A túltelítés függvényében két jellegzetes határfelület haladási mód figyelhető meg: A diffúzióvezérelt vagy „lassú” módus esetén tranzienst kinetika, és kiterjedt diffúziós mező figyelhető meg a kristály körül. A diffúziómentes, vagy „gyors” módus esetén mind a sűrűségprofil, mind a határfelület haladási sebessége állandósult ál-

lapot mutat. Demonstráltam, hogy külső potenciál segítségével heterogén rendszerek modellezhetők, a különféle mintázott szubsztrátok hatását az így módon módosított modell minőségileg leírja.

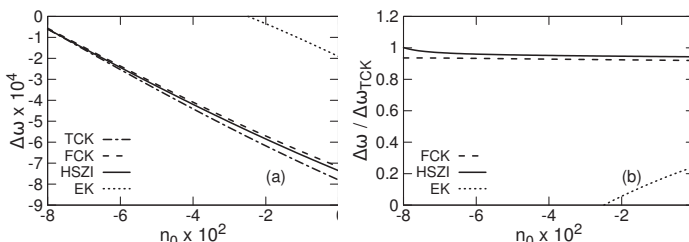
5. fejezet

3D kolloid rendszerek kristályosodása

A háromdimenziós kolloidok kristályosodása optikai módszerekkel közvetlenül megfigyelhető [1], így hozzájárulhat az egyszerű, atomos folyadékok megszilárdulásának a megértéséhez. A videó-mikroszkópos megfigyelések értelmezéséhez hasznos segítséget nyújthat egy részecske szintű felbontású elméleti modell. Ebben a fejezetben megmutatom, hogy az atomisztikus fázismező elmélet alkalmas az egyszerű anyagokban leggyakrabban előforduló egyszerű köbös (EK), felületen centrált köbös (FCK), tércentrált köbös (TCK) és hexagonális szoros illeszkedésű (HSZI) szerkezetek leírására. A jellegzetes kristálytani irányokban megvizsgálom a kristály folyadék határfelület tulajdonságait, majd olyan jellegzetes kristály-növekedési jelenségeket vizsgálok, mint a dendrites illetve az epitaxiális növekedés. A modellezéshez a kétdimenziós rendszerben már ismertetett modell egy másik megfogalmazását használom (2.7. egyenlet), a numerikus megoldás módszere azonban teljesen analóg az előzőkkel.

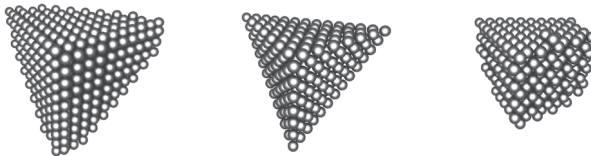
A fázisok stabilitásának vizsgálata során kiderült, hogy eltérően a kétdimenziós esettől, az egymódus közelítés három dimenzióban nem ad megfelelő pontosságot, illetve nem alkalmazható az FCK és a HSZI fázisok esetében [63], ezért a fázisdiagramot numerikusan kell kiszámolni. A fázisdiagram teljes feltérképezése numerikusan időigényes, ezért a stabil fázisokat és a hozzá-

juk tartozó egyensúlyi részecske-sűrűséget, csak az éppen használt paraméter értékeknél adom meg.



5.1. ábra. A kristályosodás hajtóereje a kezdeti redukált részecskesűrűség függvényében, TCK, FCK, HSZI és EK rácsok esetén (a), illetve a TCK kristályszerkezet hajtóerejéhez viszonyított hajtóerő az FCK, HSZI és EK rácsok esetén (b) [63]

A számolásokat $\Delta B_0 = 0.00005$, $B_{0S} = \sqrt{3}/3$, és $v = \sqrt[4]{3}/2.0$ egyúttalókkal végeztem. A paraméterek megválasztásánál szempont volt, hogy lehetőség szerint a különböző felületek elemzésekor kapott tulajdonságok a különböző kristályszerkezetek között is összehasonlíthatók legyenek, a különböző szerkezetű fázisok kristályosodásának hajtóereje közel azonos legyen. A kiválasztott egyenlet paramétereiknél a $-0,0862 < n_0 < -0,0315$ tartományban stabil TCK-folyadék, a $-0,0862 < n_0 < -0,0347$ tartományban metastabil FCK-folyadék, a $-0,0865 < n_0 < -0,0344$ tartományban metastabil HSZI-folyadék, illetve a $-0,0249 < n_0 < 0,0216$ tartományban metastabil EK-folyadék koegzisztencia tartomány található, az egyensúlyi kristálysűrűségek közel azonosak. Az egyes fázisok kristályosodásához tartozó numerikusan számolt hajtóerőket a részecskesűrűség függvényében a 5.1(a) ábrán mutatom be. Az 5.1(b) ábra, amelyen az egyes fázisok TCK szerkezethez viszonyított hajtóerejét ábrázolja, jól mutatja, hogy a TCK, FCK és HSZI fázisok kristályosodásának hajtóereje igen közel esik, a legnagyobb eltérés mintegy 7%. Az EK kristályszerkezet az általam vizsgált körülmények között instabillnak bizonyult, TCK, FCK és HSZI stabil és metastabil szerkezetek viszont megfelelő méretű kristálycsírából növekedtek (5.2. ábra)



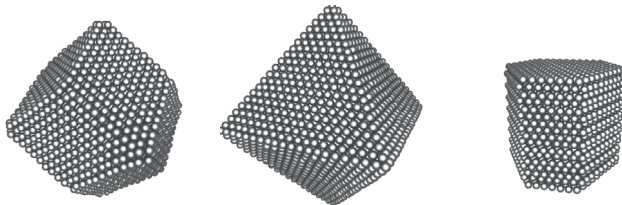
5.2. ábra. TCK, FCK és HSZI (balról jobbra haladva) kristályok atomisztikus fázismező számolásban (közeli metszet), a szimulációk $n_0 = -0,0225$; $n_0 = -0,03$ illetve $n_0 = -0,04$ kezdeti értékkel készültek. A szerkezet-kiválasztást megfelelő szerkezetű csíra lerakásával valósítottam meg.

5.1. Kristályos-folyadék határfelület vizsgálata

Mivel az atomisztikus fázismező modell (PFC) természetes módon tartalmazza a felületi feszültség és a kinetikus eredetű anizotrópiákat, hatékony eszköz lehet ezek vizsgálatára. Az irodalomban számos munka tárgyalja molekuladinamika (MD) szimuláció keretében a kristályos-folyadék határfelület tulajdonságait [64, 65, 66, 67, 68, 69, 66, 70], azonban ezek minden esetben diffúziómentes, gyors megszilárdulásra vonatkoznak. A megszilárdulás folyamatának atomi szintű felbontással, de diffúziós időskálán történő vizsgálata, a dinamikus sűrűségfüggvény technikák kifejlesztésével vált megvalósíthatóvá. A dinamikus sűrűségfüggvény elméletek közé tartozó PFC modell ugyan tartalmazza a felületi feszültség és a kinetikus jellegű anizotrópiákat, azonban különös gonddal kell eljárni ezek szétválasztásánál, amennyiben a kiértékelés növekedési formák alapján történik.

A felületi feszültség irányfüggésének vizsgálatára, megfelelő lehet az egyensúlyi kristály alakok vizsgálata. Az egyensúlyi alakok vizsgálata önmagában is izgalmas kutatási terület, hiszen jelentősen befolyásolja a nano-kristályos anyagok stabilitását, előállíthatóságát. A nano-mérettartományban nagy jelentőséggel bírnak olyan, az anyag atomos szerkezetéből adódó jelenségek is, mint például az egyedi szimmetriával rendelkező parányi aggregátumok, és az ezen szimmetriához tartozó úgynevezett mágikus részecske számok, amelyek

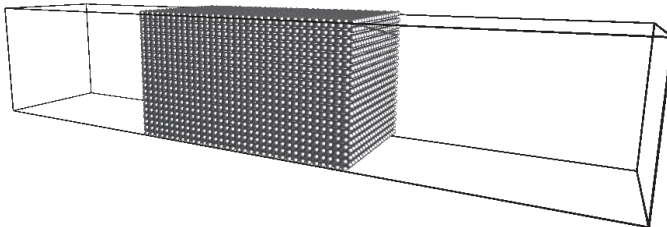
a nano-skálán viszonylag stabil krisztallitokhoz tartoznak. Ezen jelenségek részletes bemutatása túl mutat a dolgozat keretein, így csak az egyensúlyi alakok bemutatására, és egyszerű értékelésére szorítkozom. A TCK, FCK és HSZI kristályszerkezetek jellemző egyensúlyi kristály-alakjai a rombododekaédres, oktaédres és hatszöges prizma alakzatok. A rombododekaédert, és az oktaédert egyforma kristálysíkok fedik minden oldalról ($\{110\}$ és $\{111\}$ Miller indexű síkok), így az egyes síkok közti felületi feszültség arányának Wulff konstrukcióval történő meghatározására, a tökéletesen síkok megjelenése miatt nem volt lehetőség. A HSZI szerkezet hatszöges prizma alak esetében azonban az oldalát fedő síkok arányában a felületi szabadenergiák (γ) arányára $\gamma_{110}/\gamma_{0001} = 1.08 \pm 0.01$ adódott.



5.3. ábra. TCK, FCK és HSZI kristályszerkezetek egyensúlyi formái

A kristály növekedésének kinetikus eredetű anizotrópiája legegyszerűbben sík frontos növekedés elemzésével határozható meg, amikor is a kristályos-folyadék határfelület nagysága nem változik, a különböző kristálytani síkok növekedési sebességének eltérését tisztán kinetikus eredetű folyamatok határozzák meg. Napjainkig számos, a témával foglalkozó közlemény jelent meg, amelyben különféle anyagok és kristályszerkezetek esetében MD szimuláció segítségével adnak becslést a kinetikus jellegű anizotrópiára [66, 68, 69, 66, 70]. Megjegyzendő azonban, hogy azon túl, hogy a megjelent munkák mindegyike olyan körülmények között tárgyalják a kinetikus anizotrópia kérdéskörét, ahol a megszilárdulás nem volt diffúzióvezérelt, az olvadási entrópia $\approx kT$ közeli tartományba esett, amely értékeknél a kristályos-folyadék határfelület diffúz. Az alfejezet további részében kifejezetten a fazettált és diffúzióvezé-

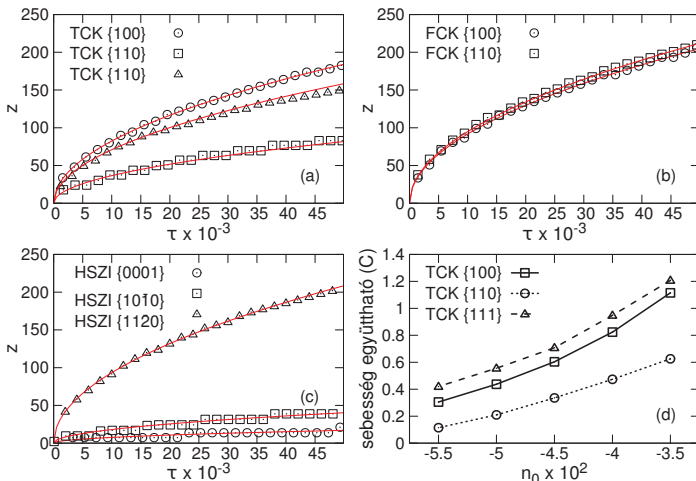
rejt kristályosodással foglalkozom. Említésre méltó továbbá, hogy a választott paraméterkészlet alkalmas a TCK, FCK és HSZI szerkezetek kinetikus együttthatóinak közvetlen, közel azonos hajtóerőnél történő összehasonlítására.



5.4. ábra. TCK kristály $\{100\}$ síkjának növekedése $n_0 = -0.03834$ átlagos részecskesűrűség mellett, a számolási tartományt fekete keret jelzi

A növekedés tanulmányozásához a legnagyobb hajtóerőköz tartozó kristály hasábot helyeztem a szimulációs ablak közepére egymódusú közelítésben. A számolási tartományt x és y irányban úgy választottam meg, hogy illeszkedjen a kristály egyensúlyi helyzetben vett periodicitásával, miközben z a szabad növekedés iránya. A növekedés irányában a számolási tartomány $L_z = 1024\Delta x$ volt, míg a kristály határfelület síkjában L_x és $L_y \approx 0.2L_z$ (az 5.4 ábrán egy jellemző kísérleti elrendezés látható).

A határfelület pozíciójának időfüggését vizsgálva megállapítható, hogy egy rövid átmeneti időszak után a határfelület pozíció $z \propto t^{1/2}$ -s függést mutat, ami diffúzió vezérelt kristályosodásra utal. Az egykomponensű rendszerek közül kolloidokban fordul elő hasonló diffúzió vezérelt növekedés[27]. Az adatokra $z = z_0 + C(t - t_0)^{1/2}$ függvényt illesztettem (5.5. ábra (a), (b), és (c) panelek)), ahol z_0 a kezdeti pozíció, C a sebesség együtttható, amely függhet a termodinamikai hajtóerőtől, illetve a diffúziós együttthatótól, és t_0 az átmeneti, inkubációs időszak hossza. Az így meghatározott sebesség együtttható ugyan a diffúziós együtttható, és a Wilson-Frenkel-féle együtttható bonyolult függvénye, a kristályosodás és a diffúzió kölcsönhatásának az eredménye, diffúzió vezérelt esetben értéke, illetve az együttthatók egymás-



5.5. ábra. Határfelület pozíció - idő görbék TCK (a), FCK (b) és HSZI (c) kristályszerkezetek alacsony Miller indexű síkjaira $n_0 = -0,04$ -os részecskesűrűségnél, (d) a sebesség együttható részecskesűrűség függése

hoz viszonyított aránya mégis jó jellemzője a kristályosodás kinetikus eredetű anizotrópiájának. Az 5.5. ábrán bemutatott határfelület pozíció - idő görbék sebesség együtthatóit a 5.1 táblázatban foglaltam össze, $n_0 = -0,04$ részecskesűrűség esetére. Feltételezhetjük, hogy hajtó erőt (n_0) változtatva a mind határfelület szélessége (dinamikus kiszélesedés), és ezáltal mind az anizotrópiák nagysága, mind az egymáshoz viszonyított aránya is változik [71]. TCK szerkezetre eredményeket a 5.5. ábra (d) paneljén foglaltam össze, amelyen jól látható, hogy a részecskesűrűség változásával a sebességi együtthatók aránya valóban változik. A hajtóerővel változó anizotrópiának jelentős hatása lehet különböző kristályalakzatok kialakulása során, mint például a dendrites megszilárdulás.

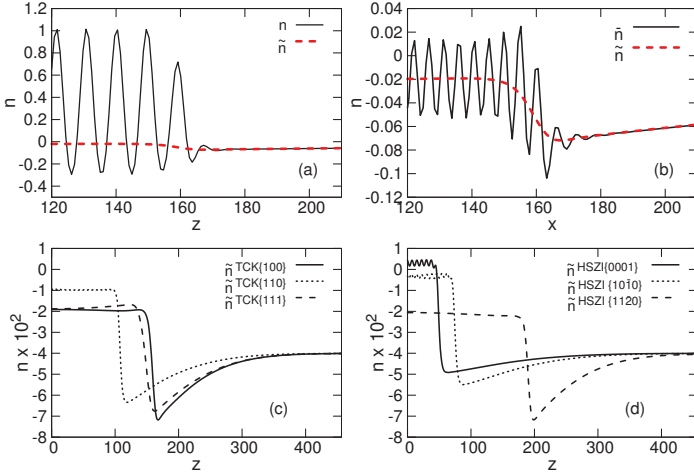
Tudomásom szerint, a kinetikus eredetű anizotrópiát csak olyan esetben vizsgálták, ahol a diffúzió nem játszik szerepet, és a határfelület haladási sebessége a termodinamikai hajtó erővel arányos, azonban a különböző kris-

5.1. táblázat. C sebesség együttthatók TCK, FCK és HSZI szerkezetek alacsony Miller indexű határfelületeire $n_0 = -0.04$ -os részecskesűrűségénél.

Szerkezet	{100}	{110}	{111}
TCK	0.824 ± 0.002	0.474 ± 0.005	0.948 ± 0.003
FCK	0.916 ± 0.002	0.948 ± 0.002	-
	{10 $\bar{1}$ 0}	{11 $\bar{2}$ 0}	{0001}
HSZI	0.228 ± 0.002	0.940 ± 0.002	0.096 ± 0.002

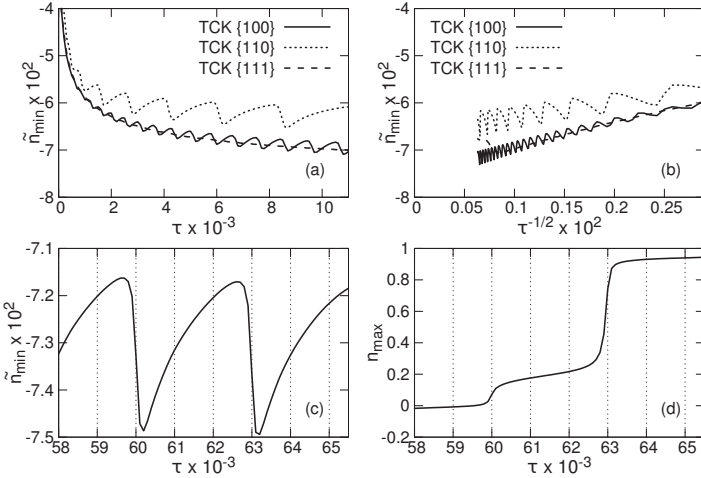
tálytani síkok növekedési sebességének arányai összevethetőek. Alacsony hőmérsékleten kristályosított TCK szerkezetű, fazettált növekedésű ^3He kristály optikai vizsgálata szerint az {100} és {110} Miller indexű határfelületek esetében $v_{100}/v_{110} \sim 2.3$ [72], amely közel esik a PFC modellel adódó értékhez (1,74). A PFC szimulációkkal, és ^3He izotóp kísérleti adataival szemben TCK szerkezetű anyagok esetében molekuladinamikai szimulációk kis anizotrópiát mutatnak, és az {110} Miller indexű síkok gyorsabb növekedésűek az {100} indexűeknél [67, 68, 69, 66, 70]. FCK anyagok esetében PFC modellel {111} síkot nem tudunk vizsgálni, mivel a lerakott FCK szerkezetű kristály rétegződési hiba keletkezése után HSZI szerkezettel nőtt tovább. Az {100} és {110} síkok aránya a PFC számolások alapján 0,97-re adódott, míg az MD szimulációk eredményei Lennard-Jones, Ni, Ag, Au, Cu, és Fe rendszerekre a 1, 4 – 1, 8 tartományba esett. MD szimulációban, HSZI növekedésű magnézium esetében a síkok növekedési sorrendje ($v_{0001} < v_{10\bar{1}0} < v_{11\bar{2}0}$) megegyezik a PFC számolásokban tapasztalttal.

A anizotrópiák makroszkopikus vizsgálatán túl érdemes megvizsgálni a kinetikus eredetű anizotrópia mikroszkopikus hátterét, és a kialakuló fázisra gyakorolt hatását. A megszilárduló fázisok legjellemzőbb tulajdonságai a rács jellegén túl, a kristály átlagsűrűsége és a határfelületen a sűrűség eloszlása, illetve a megszilárdulási dinamikára jellemző a határfelület előtt kialakuló kiürült réteg szélessége és mélysége. Hogy ezt vizsgálhassam, első lépésben előállítottam a határfelület síkjában (xy sík) vett részecskesűrűség átlagot (\bar{n}), majd a határfelületre merőleges z irányban "véges impulzus válasz" (angolul: finite impulse response, FIR) szűrőt használva meghatároztam a határfelületre merőleges lokális átlagsűrűsége \bar{n} [53]. A határfelületre me-



5.6. ábra. TCK szerkezetre az (a) átlagsűrűség (\bar{n}) és az $\{100\}$ irányban vett lokális sűrűség, a (b) az $\{100\}$ síkban átlagolt sűrűség eloszlás és az \bar{n} viszonya, (c) és (d) a TCK és HSZI szerkezetű kristályok átlag sűrűségei $\tau = 2,5 \times 10^4$ dimenzióatlan időnél.

rölegesen az atomi sűrűség csúcsok és az \bar{n} viszonyát az 5.6(a) ábra, míg az \bar{n} , és a \bar{n} viszonyát a 5.6(b) ábra mutatja. A sűrűség profilokat összehasonlítva (5.6(c) és (d) ábra) azonnal szembetűnő, hogy kristályosodás minden esetben erősen nemegyensúlyi, a szilárd sűrűségek jóval magasabbak az egyensúlyi értéknél. A megszilárduló anyag sűrűségét a határfelületen, a kristályos fázissal érintkező folyadék sűrűsége határozza meg, amely a gyakorlatban megegyezik a kiürült rétegben a sűrűség minimumával (\bar{n}_{min}). Fontos megemlíteni, hogy a határfelületen nem alakul ki a több elméleti leírásban is feltételezett lokális egyensúly, a rendszer nem lokális egyensúlyt valósít meg, hanem a legnagyobb hajtóerőhöz tartozó sűrűséggel szilárdul meg a folyadék. Ennek diffúzió kontrollált esetben egy érdekes következménye, hogy a lassabban növekvő kristály sűrűsége messzebbre esik az egyensúlyitól, mint a gyorsan növekvőé.



5.7. ábra. Az (a) és (b) panel a határfelületen lévő folyadék-sűrűséget mutatja τ és $\tau^{-1/2}$ függvényében. A (c) és (d) panel nagy felbontásban mutatja a TCK {100} sík folyadék oldali részecske-sűrűségét, illetve a sík betöltését τ függvényében.

A folyamat dinamikáját vizsgálva nem okoz nagy meglepetést, hogy időben előre haladva, a határfelület haladási sebessége lassul (5.5 ábra (a), (b) és (c) panelek), illetve a határfelület előtti kiürült réteg mélyül, és szélesedik (5.7 ábra (a) és (b) panelek). Sokkal kevésbé nyilvánvaló a határfelület folyadék oldali sűrűségén megfigyelhető erős oszcilláció megléte (5.7(a), (b) és (c) ábrák). Az oszcillációk periódusait a megfelelő síkok betöltésével összevetve (5.7(c) és (d) ábra) elmondható, hogy növekvő élek a kiürült réteg diffúziós feltöltődésének a következménye, míg a sűrűség hirtelen csökkenése egy új sík megjelenésével magyarázható. Az új sík megjelenése rendkívül dinamikus, ami két dimenziós sík-nukleációra utal. Új sík nukleációjakor a határfelületen a folyadéksűrűség jelentősen különbözik az egyes síkok esetén, ami a nukleációs energia-gátak jelentős különbségére utal. Érdekes megfigyelés, hogy a véges méret hatás által még nem érintett időtartományban \tilde{n}_{\min}

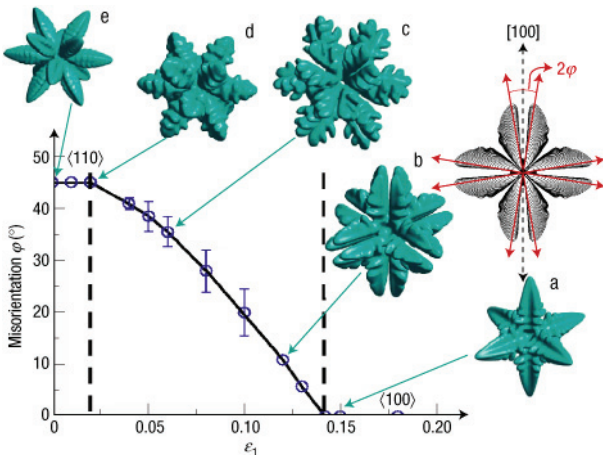
nem az egyensúlyi értéhez extrapolál (5.7(b) ábra) azonban ennek megerősítésére aszimptotikus elemzést szükséges elvégezni, ami a dolgozat írásának az időpontjában még nem állt rendelkezésre.

Röviden összefoglalva, a PFC módszer jó egyezést mutat a fazettált ^3He kristályok növekedését vizsgáló kísérleti eredménnyel [72]. Molekula dinamikai eredményekkel összehasonlítva, ugyanakkor a síkok növekedési sorrendje helyenként eltér, az anizotrópia jelentősen nagyobb. Ezek a különbségek alapvetően két okra vezethetők vissza, részint a kristálynövekedés az MD számolások esetében nem diffúzió kontrollált, részint az MD számolások alacsony olvadási entrópiára vonatkoznak ($S_f \approx k_B$), amely esetben a kristály, olvadék határfelület kiterjedt, 4-5 atomi réteg széles. A PFC modell, az általunk használt paraméterekkel 1-2 atomi réteg széles határfelületet ad. Az határfelület szélessége alapvetően befolyásolja az anizotrópia nagyságát [73], így nem meglepő a MD számolásokhoz képest mért nagy anizotrópia. A folyamatot atomi skálán vizsgálva a jelentős kinetikus eredetű anizotrópia visszavezethető az adott sík kétdimenziós nukleációval történő növekedésére.

5.2. Dendrites növekedés

Mint azt a korábbiakban megmutattam (5.5d ábra) a növekvő kristály anizotrópiája függ a hajtóerőtől. A jelenség más megvilágításba helyezhet bizonyos alakzatformáló mechanizmusokat, ahol az irányfüggésnek kiemelt jelentősége van. A továbbiakban megvizsgálom, hogy az irányfüggés változása hogyan hat a kristályosodás során kialakuló dendrites alakzatokra. Előzményként mindenképpen érdemes megemlíteni, hogy dendrites alakzatok modellezésére használt legelterjedtebb és legsikeresebb módszer, fázismező elmélet [74], a kinetikus és/vagy felületi szabadenergia anizotrópiát bemenő paraméterként tartalmazza. Jelenlegi ismereteim szerint nem tudok olyan közleményről, amely hagyományos fázismező elméletet kombinált volna hajtóerőtől függő anizotrópiával, ilyen értelemben a dendrites megszilárdulás PFC modell keretében történő vizsgálata egyedülálló. Mindezek a korlátok ellenére, fázismező módszer felhasználásával is születtek az irányfüggés hatásait vizsgáló érdekes munkák; Karma és szerzőtársai FCK rács esetében reprodukáltak kísérle-

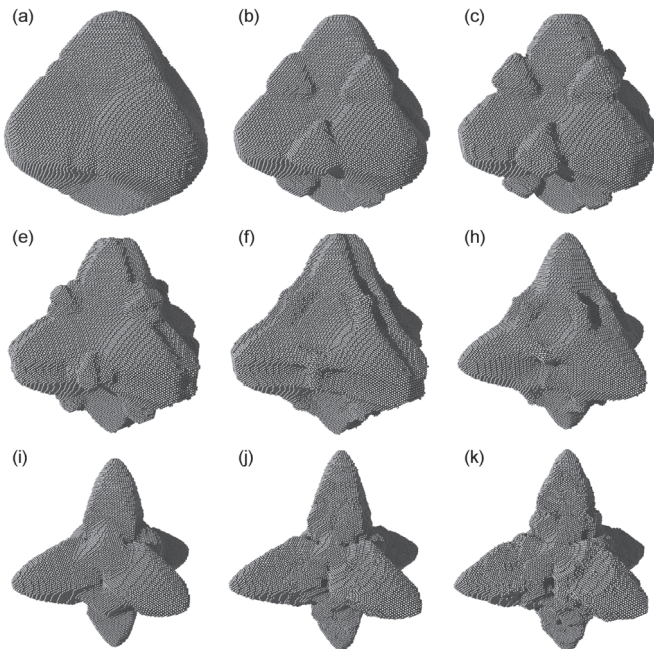
tileg megfigyelt atípusos dendrites növekedést, miszerint a főbb növekedési irányok nem esnek egybe az FCK szerkezet $\{100\}$ irányaival [75]. Munkájukban a felületi feszültség topológiáját változtatva, változatos, több felé ágazó dendriteket figyeltek meg (5.8. ábra). A modellbe épített anizotrópia FCK kristályszerkezetű anyagokra vonatkozik, felvetődik a kérdés, TCK szerkezetű kristályok esetében tapasztalható-e hasonló atípusos viselkedés.



5.8. ábra. Karma és szerzőtársai által közzétett fázismező számolások atípusos dendrites növekedést mutatnak a felületi feszültség anizotrópiájának függvényében.[75]

A jelenséget PFC módszerrel vizsgálva a hajtóerő (például az n_0) változtatásával érhető el az anizotrópia topológiájának a változtatása. A dendrites kristályosodás méretskáláján, három dimenzióban az atomisztikus fázismező számolás rendkívül nagy számolás igényű feladat, a 3.6.1 fejezetben bemutatott saját fejlesztésű numerikus módszer használata nélkül valószínűleg nem is megvalósítható. Az következőkben bemutatott számolások, tulajdonképpen a dendrites megszilárdulás első, részecske felbontású szimulációi, amelyek

léptéke az úrkísérletekben megfigyelt dendrites kolloid növekedés [27] méretskálájával összevethetők ($1\mu\text{m}$ -s kolloid részecske átmérőt feltételezve).



5.9. ábra. TCK kristály dendrites növekedése (a) $n_0 = -0,015$; (b) $n_0 = -0,0175$; (c) $n_0 = -0,01875$; (d) $n_0 = -0,02$; (e) $n_0 = -0,02062$; (f) $n_0 = -0,0225$; (g) $n_0 = -0,025$; (h) $n_0 = -0,03$ és (i) $n_0 = -0,0325$ kezdeti részecskesűrűségeknél. A számolások $\Delta x = 1$ térbeli lépéssel, és $\Delta t = 1,0$ időbeli lépéssel készültek 1024^3 nagyságú, egyenletes osztású, három dimenziós rácson.

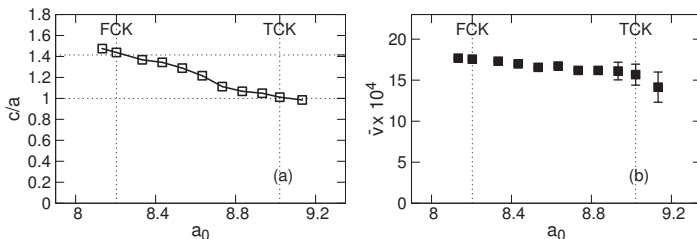
A dendrites alakzatok sűrűség függését a 5.9 ábrán foglaltam össze. A kép-sorozaton jól megfigyelhető az anizotrópia változása, n_0 nagy értékeinél a szemcse formája lekerekített (5.9(a) ábra), majd a hajtóerő csökkentésével egyre fazzetáltabb lesz, a sorozat utolsó szemcséje már szinte ideális kristály-

lapokkal határolt (5.9(k) ábra). Köztes hajtóerők esetén két érdekes jelenség is megfigyelhető, egyrészt több esetben is jól megfigyelhető a dendrit csúcs felhasadása a 5.9(e) és (f) ábrákon, másrészt a főágak tövében kisebb ágak képződnek. Sajnos a szimulációs ablakunk nem elég nagy ahhoz, hogy ezek a jelenségek jól elkülönült dendrit-ágakhoz vezessenek, azonban az analógia A. Karma megfigyeléseivel (5.8 ábra) így is kézenfekvő.

5.3. Epitaxiális növekedés

Hasonlóan a két dimenziós esethez a szabad növekedésen túl megvizsgálom epitaxiális rétegnövekedés esetében a szubsztrát hatását a kristályosodásra. Jelentős különbség azonban a 2D esethez képest, hogy több stabil, illetve metastabil fázis lehet jelen a rendszerben, ezért elsősorban a fázis-szelekció kérdéskörét járom körül. A szimulációkhoz egyszerű köbös szubsztrátot használok, amelynek a rácsállandóját változtatom. Analóg módon, mintázott szubsztrát segítségével kolloidok kristályosodásakor a kísérlet elvégezhető [76]. A modellben a két dimenziós esethez hasonlóan, egy periodikus potenciál ($V(\vec{r})$) segítségével valósítom meg a rögzített geometriáját, és szerkezetű szubsztrátot. $V(\vec{r})$ potenciál az egyszerű köbös atomi pozíciókon, a_0 periodicitással, gömb alakú tartományokban lapos fenekű potenciál gödröket tartalmaz.

Hasonlóan a kísérletekben megfigyeltekhez, amennyiben a szubsztrát felülete a TCK kristály $\{100\}$ síkjával kompatibilis, TCK kristály nő, amennyiben azonban a rácsállandó az FCK kristály $\{100\}$ síkjával illeszkedik FCK epitaxiális réteget kapunk [76]. Az a_0 -t folytonosan változtatva a TCK, és FCK értékek között változó tengelyarányú (c/a) tércentrált tetragonális kristályt kapunk (5.10(a). ábra). A határfelület haladási sebessége is interpolál a két rács típusra jellemző érték között (5.10(b). ábra). Megfigyelhető, hogy nemcsak a rácsra jellemző sebesség értéket veszi fel a rendszer, hanem a határfelület minőségileg is megváltozik, a TCK felőli oldalon Asaro-Tiller-Grinfeld típusú, feszültség által felerősített diffúziós instabilitás jelenik meg. Az instabilitást a haladási sebesség szórásával jellemzem (5.10(b). ábra).



5.10. ábra. Fázis-szelekció mintázott szubsztráton: (a) c/a tetragonális tengely-arány a szubsztrát rácsállandójának függvényében, (b) a kristály átlagos növekedési sebessége, és a növekedése sebesség szórása (hibavonallal jelölve), amely Asaro-Tiller-Grinfeld típusú instabilitás következménye.

Összefoglalva a fejezetet; egyszerű háromdimenziós kristályszerkezetek (FCK, TCK és HSKI) esetében meghatároztam az alacsony Miller-indexű síkok növekedési sebességét. Megmutattam, hogy a sebességek változnak a hajtóerővel, illetve a kinetikus eredetű anizotrópia sem állandó. Külső potenciál alkalmazásával stabil, egyszerű köbös szerkezetű szubsztrátot hoztam létre, amelyen epitaxiális rétegnövekedést modelleztem. A modell segítségével megállapítottam, hogy a szubsztrát rácsállandójának változtatásával hangolható a növekvő vékonyréteg szerkezete, FCK-ból tetragonális szerkezeten keresztül TCK szerkezetbe folytonosan lehet átjutni. A növekvő határfelületet vizsgálva Mullins-Sekerka-Asaro-Tiller-Grinfeld típusú instabilitást figyeltem meg, amely instabilitás rácsfeszültség és diffúziós instabilitás hatására jön létre. A TCK szerkezetű vékonyfilm határfelülete érzékenyebbnek bizonyult ezen instabilitással szemben, mint az FCK szerkezetű. A háromdimenziós PFC modell alkalmazásával kapott eredményeim a Physical Review Letters című nemzetközi folyóiratban közöltem [77].

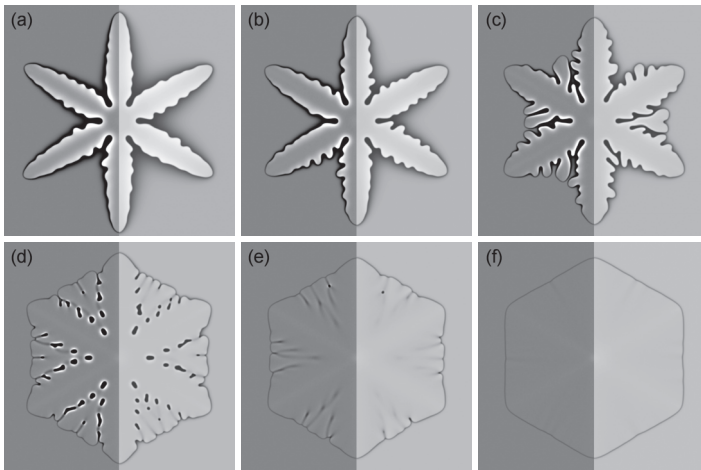
6. fejezet

Binér rendszerek kristályosodása

Ismert, hogy a kristályosodás hajtóerejének változtatásával a kialakuló mikroszerkezet jelentős változáson mehet keresztül [23]. Az egyik jellemző morfológiai átmenet a Mullins-Sekerka típusú diffúziós instabilitáshoz [7] kapcsolódik, a hajtóerő változtatásával a kompakt szemcseszerkezet dendritessé alakulhat [22]. Az instabilitást, így a morfológiai átmenetet jelentősen befolyásoló tényezők a hajtóerő illetve a határfelületen megjelenő összetétel [7, 78]. Érdemes megemlíteni, hogy a szilárd anyag mikroszerkezetének két jellegzetes formája a kompakt szemcsékből, illetve az elágazó dendrites szerkezetekből felépülő textúra. Ezen textúra milyensége gyakorlati szempontból is kiemelkedő jelentőséggel bír, az anyag számos alapvető tulajdonságát befolyásolja, mint a szilárdság, az elektromos vezetőképesség, vagy az anyag kémiai homogenitása. Dolgozatom záró fejezetében ezen két jellegzetes megszilárdulási forma kialakulását vizsgálom atomi léptékekben. Modell-számolásaimhoz az elméleti összefoglalóban bemutatott kétalkotós PFC elméletet alkalmazom (2.11. egyenlet) szilárd oldat megszilárdulására.

6.1. Kompakt-dendrites átmenet

Szilárd oldat (az ötvöző atomok beépülnek a főkomponens rácsába) növekedését az Elder által is használt [15] paraméterekkel vizsgáltam. Az 2.14. és 2.15. egyenletek paraméterei rendre $B_0^L = 1,04$; $B_2^L = -1,8$; $B_0^S = 1,0$; $R_0 = 1,0$; $R_1 = 0,25$; $t = -0,6$; $v = 1,0$; $\gamma = 0,0$; $w = 0,088$; $u = 4,0$ és $L = 1,2$ voltak. A termikus fluktuációkat a mozgásegyenletekhez adott színes zajjal veszem figyelembe, melynek korrelátora $\zeta = 1e-6$, illetve spektrumában csak a rácsállandónál nagyobb hullámhosszok találhatók meg. A mintázat hajtóerő függését az integrális részecskesűrűség kezdeti értékének változtatásával vizsgálom ($n_0 = 0,009; 0,0092; 0,0094; 0,0096; 0,0098; 0,01$), a differenciális részecskesűrűség kezdeti értékének változatlan értéke mellett ($(\delta N)_0 = 0.0904$).



6.1. ábra. A Morfológiai változása a kristályosodás hajtóerejének növelésével: (a) $n_0 = 0,009$; (b) $0,0092$; (c) $0,0094$; (d) $0,0096$; (e) $0,0098$; (f) $0,01$. A panelek bal oldalán a differenciális, a jobb oldalán az integrális átlagrészecskesűrűség térkép látható. Az átlagsűrűségek meghatározása az előző fejezetekben is alkalmazott FIR szűréssel történt

Más módszerekkel, például hagyományos fázismező elmélettel számolt eredményekkel[22] összhangban a hajtóerő növelésével dendrites (6.1 ábra (a)-(d) panelek) kompakt (6.1 ábra (e) és (f) panelek) morfológiai átmenet figyelhető meg. Jól nyomon követhető az is, hogy n_0 növelésével a kristály először egyre több oldalágat növeszt, tömbi fraktál dimenziója (f_B) csökken, majd fokozatosan kompakt alakzattá fejlődik, az f_B növekszik.

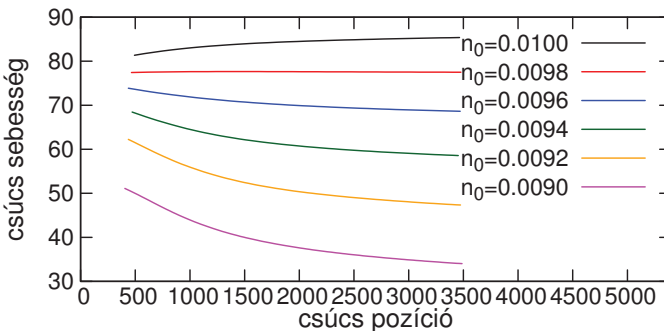
A dendrites kristályok számos jellemzőjét tanulmányozták az évek során mind kísérletileg, mind elméleti modellek keretében, azonban atomi felbontású leírása napjainkig nem született. Számos jellemzőt illetően (például a dendrit csúcs stabilitása, vagy az oldalágak kialakulása) a megjelent közlemények ellentmondásosak, a különféle modellek más-más eredményre vezetnek. A továbbiakban a PFC modell keretében vizsgálom a kérdéskört. A PFC modellszámolások eredményei nem minden esetben tekinthetők perdöntőnek, azonban legalábbis jelzésértékű, hogy egy valódi atomisztikus modell mit jósol a jelenségről.

6.2. A dendritcsúcs sebesség

Széles körben elfogadott, hogy a dendrites megszilárdulás egyik kritikus jellemzője a dendritcsúcs növekedési sebessége[79]. 1947-ben Ivantsov, a termikus dendritekre alkalmazott elméleti modelljében két lényeges egyszerűsítést vezetett be: (1) a dendritcsúcs jól közelíthető egy paraboloiddal (amelynek görbületi sugara szintén a dendrit jellemzője); (2) a dendrit csúcs állandó sebességgel halad [80]. A kitévelt, hogy a dendritcsúcs sebessége konstans, számos kísérlet alátámasztani látszik, és gyakran a jelenséget leíró elméleti modellek egyik sarokpontja[81, 82]. Érdeemes megjegyezni, hogy az Ivantsov és a mikroszkopikus oldhatóság modellek állandósult állapotban a megoldás létezésére vonatkoznak, nem állítják hogy az időfüggő megoldás véges időtartam alatt egy állandósult állapotba jut. A legtöbb közleményben ahol a kísérletek az állandósult állapot hiányát mutatják, ezt a tartályfállal való kölcsönhatásnak tudják be[83]. Glicksman és munkatársai a kitével ellenőrzésére 1999-ben űrkísérletet hajtottak végre, melyben jól kontrollált körülmények között, mikrogravitációs környezetben pivalinsav oldatból növesztett

dendrites kristályokat[84]. Kísérleteiben nem talált állandósult sebességet, azonban a dendritágak közötti, illetve a tartályfallal való kölcsönhatás lehetőségét ő sem tudta teljesen kizárni. Glicksman és munkatársai ugyanakkor más kísérleteiben oszcilláló dendritcsúcs sebességet is megfigyeltek [85].

A dendritcsúcs pozíciókat az átlagsűrűség egy megfelelő értékénél vett szintvonal alapján határoztam meg. A csúcspozíciókra illesztett ötödfokú polinom differenciálásával a termikus fluktuációk hatásától megtisztított sebesség kapható. Az 6.2 ábrán, az egyszerű ábrázolhatóság kedvéért a különböző hajtóerőknél mért sebességeket a csúcspozíció függvényében ábrázolom.

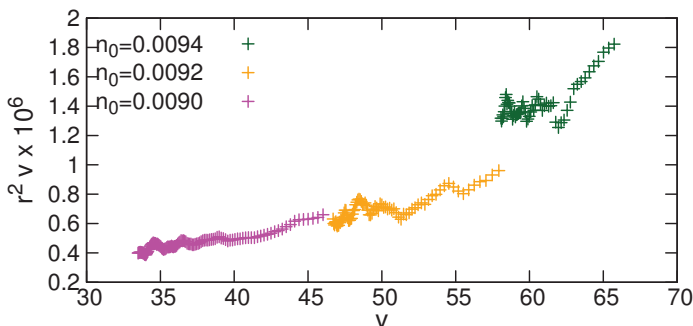


6.2. ábra. A dendritcsúcs sebességek a dendritcsúcs pozíció függvényében az integrális részecskesűrűség $n_0 = 0,009; 0,0092; 0,0094; 0,0096; 0,0098; 0,01$ kezdeti értékei mellett

Az evidencián túl, hogy nagyobb hajtóerő esetén a dendritcsúcs sebessége is növekszik egy érdekesség is megfigyelhető; Az esetek többségében nem kaptam állandósult állapotot, kivéve az $n_0 = 0,0098$ kezdeti sűrűséget, amely eredmény azt az álláspontot látszik erősíteni, hogy izoterm dendrites növekedés esetén nem feltétlenül valósul meg állandósult állapot.

6.3. A dendritág képződés, és a dendritcsúcs sugár

Dendrites megszilárdulás esetén, az Ivantsov parabola modellben r^2v értéke állandó (ahol r a dendritcsúcssugár és v a dendritcsúcs sebessége). PFC modell keretében vizsgálva megállapítható, hogy az r^2v szorzat változik, amely változás részben annak a számlájára írható, hogy nem valósul meg az állandósult állapotú növekedés, illetve azt sem lehet kizárni, hogy a hajtóerővel a határfelület anizotrópiája és a dendritcsúcs geometriája változik (6.3. ábra)



6.3. ábra. r^2v mennyiség sebességfüggése $n_0 = 0,009; 0,0092$ és $0,0094$ kezdeti értékekkel számolt dendrites alakzatok esetén

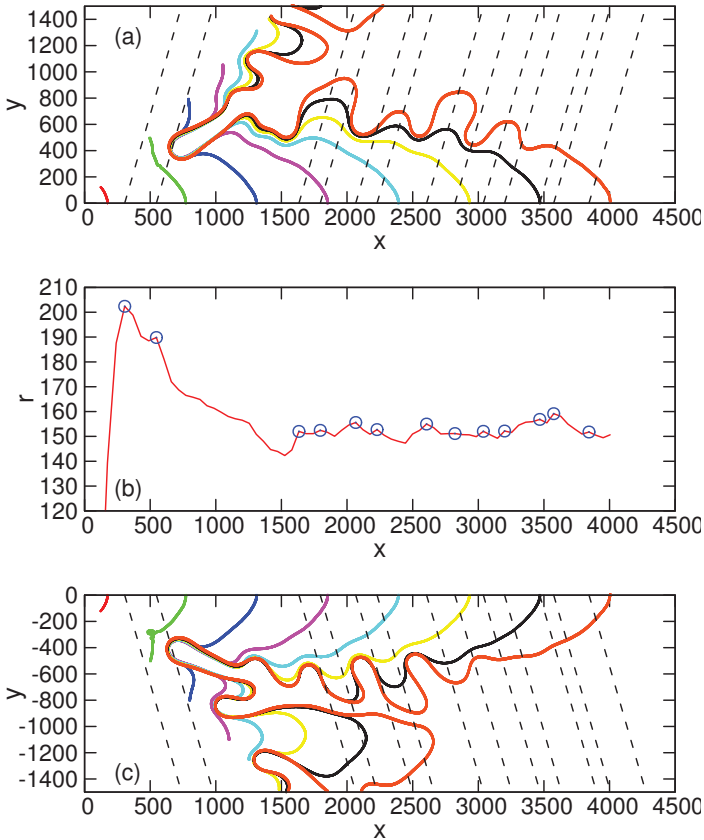
A dendritcsúcs sugár változásainak is kiemelt jelentőséget tulajdonítanak. A szelektív erősítés elmélete szerint [86, 87], a másodlagos dendritágak képződése összefüggésbe hozható a dendritcsúcs fluktuációival. Egy dendritág fejlődését és a dendritcsúcs pozícióhoz tartozó dendritcsúcs sugarakat az 6.4 ábrán mutatom. A dendrit kontúrjai mellett jelöltem a dendritcsúcs sugár lokális maximumait, és szaggatott vonallal a másodlagos dendritágak közelítő növekedési irányát. A dendritcsúcs maximumai a másodlagos dendritágakkal nem mutatnak tökéletes korrelációt, azonban megfigyelhető, hogy a lokális maximumok gyakran esnek egybe a másodlagos dendritágakkal. Hogy a kor-

relációról erősebb állításokat tehesünk statisztikailag nagyobb mintára, így jóval nagyobb szimulációra lenne szükség.

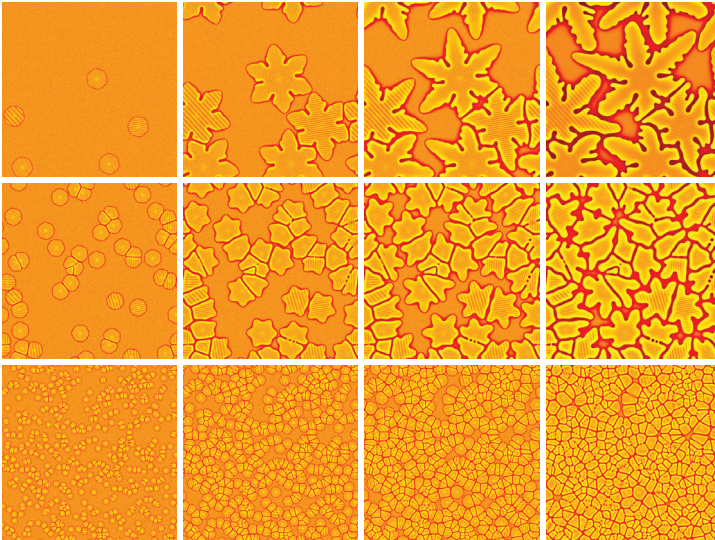
6.4. Diffúzió vezérelt polikristályos megszilárdulás

A szabadon álló szemcse vizsgálatán túl a PFC modell természetesen alkalmas többszemcsés megszilárdulás modellezésére is, hiszen a kristálytani irányokat is meghatározza a sűrűség hullámok elhelyezkedése. A polikristályos megszilárdulást adott számú (5, 50, és 500) kristálycsíra elhelyezésével indítom, melyek orientációja véletlenszerű. A kialakuló szemcse szerkezet időfejlődése a 6.5 ábrán látható (a pillanatképek az összetételel jellemző (δN) mezőről készültek).

A megszilárdulás kinetikáját jól leírja a szilárd fázisban található részecskék számának az időbeli változása (6.6(a) ábra). Megfigyelhető, hogy nagyobb számú csíra esetén a végső kristályos hányad is növekszik. Ez konzisztens azzal, hogy a (δN) kontrasztja a csírák számának növelésével csökken, kinetikus okból a szilárd összetétel közelít a kezdeti összetételhez. Az időfejlődést Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) kinetika illesztésével értékeltem, mely szerint a megszilárdult hányad időfejlődését (x) a $x = 1 - \exp\{-([t - t_0]\tau_0)^p\}$ formula írja le. A képletben t_0 az inkubációs idő, τ_0 a kristályosodás időbeli lefolyását jellemző időállandó, és p a kinetikus exponens, amely a kinetika jellemzője. Az Avrami ábrázolást, és a kinetikus exponenst (p) átalakult hányad szerinti ábrázolását a 6.6(b) és (c) ábra mutatja. Az Avrami ábrázolás nem lineáris, ennek megfelelően a kinetikus exponens változik a megszilárdult hányaddal. A kezdeti tranziens leszámítva p 1 és 2 közé eső értékek, amely kétdimenzióban diffúzió- illetve határfelület-vezérelt viselkedésnek felel meg, a kristályosodás folyamata határfelület-vezéreltből fokozatosan változik diffúzió vezéreltté. A változás oka lehet, hogy zárt rendszerben a szilárd-olvadék sűrűségkülönbség miatt a folyamat hajtóereje idővel csökken. Kevés számú, erősen anizotrop rendszerben, az ún. árnyékolás effektus is okozhat változást a kinetikában [88]. Az árnyékolás ef-



6.4. ábra. $n_0 = 0,0094$ kezdeti értékei mellett keletkezett dendritág kontúrjainak fejlődése (a) és (c), illetve a dendritcsúcscsúgár függése a dendritcsúcs pozíciójától (b). A csúcscsúgár maximumhelyekből szaggatott vonalakkal jellem a másodlagos dendritágak növekedési irányát.

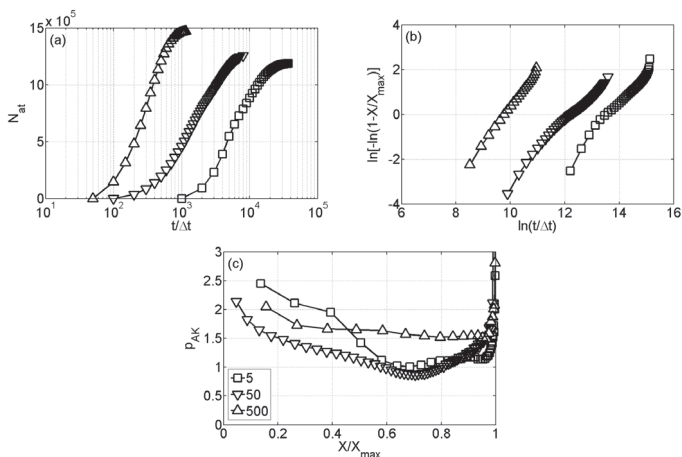


6.5. ábra. Az (δN) mező eloszlása polikristályos megszilárdulás esetén. Első sor: dendrites növekedés (a pillanatképek 1000, 5000, 10000 és 20000 időlépéseknél készültek). Második sor: 50 szemcse növekedése (a pillanatképek 1000, 3000, 5000 és 10000 időlépéseknél). Harmadik sor: 500 szemcse növekedése (a pillanatképek 250, 500, 750 és 1500 időlépéseknél). Az alkalmazott időlépés (Δt) 12,8 dimenziótlán egység volt.

fektus során, az egyes dendrit ágak fejlődését a szomszédos ágak gátolhatják, így befolyásolják a megszilárdulás időbeli lefolyását. Ennek részletes elemzése nagyobb szimulációs ablakot igényelne, ugyanis az 5 részecskés rendszer nem tekinthető statisztikusan homogénnek.

Röviden összefoglalva a fejezetet; a 3. fejezetben leírt numerikus módszer alkalmazásával a binér PFC elmélet mezo-skálájú kristályos alakzatok leírására is alkalmas. A modell keretében megmutattam, hogy a dendrites alakzatok dinamikus tulajdonságai, mint a csúcsgugár változásai, és a csúcsebesség a modell segítségével vizsgálhatók. A másodlagos dendritágak képződése, és

a csúcsgár változásai között összefüggés látszik, habár a korreláció statisztikus vizsgálatára nem áll rendelkezésre elég adat, kiértékelésére további, nagyobb skálájú szimulációk szükségesek. Összességében a rendelkezésre álló adatok a szelektív erősítés elméletét látszanak alátámasztani. Polikristályos esetben, a megszilárdulás kinetikája megfelel a kétdimenziós JMAK kinetikának. A makroszkópikus JMAK kinetikára vonatkozó eredményeim a Journal of Physics: Condensed Matter című nemzetközi folyóiratban jelentek meg[89].



6.6. ábra. A megszilárdulás kinetikája az 6.5. ábrán bemutatott szimulációk esetén. (a) a kristályos fázisban található atomok száma az időlépés függvényében; (b) Avrami ábrák (X és X_{max} az átalakult hányad, illetve az átalakult hányad maximuma; a görbe meredeksége az Avrami-Kolmogorov exponens); (c) az Avrami exponens a redukált átalakult hányad függvényében, az exponenst az Avrami ábrák (b) meredeksége adja

7. fejezet

Összefoglalás

Az atomisztikus fázismező elmélet jelentős előrelépést jelent a kristályosodás atomi szintű modellezésében, ugyanis a dinamikus sűrűségfunkcionál technikához képest két-három nagyságrenddel nagyobb térfogatú rendszer leírása válik elérhetővé. Célul tűztem ki, hogy ezen is továbblépve, alkalmas numerikus módszerrel elérhetővé váljon a kristályosodás mezoszkópikus léptékű, modellezése. A parciális differenciális egyenletek (PDE) esetében a hatékony megoldó rendszerint változó sűrűségű rácson, adaptív algoritmussal történő megoldást jelent. Előnyei mellett ez számos nemkívánatos mellékhatással is jár, többek között az implicit, feltétel nélkül stabil megoldáshoz nagy, ritka algebrai egyenletrendszert kell megoldani, illetve sztochasztikus PDE-k esetében a rendszerbe vitt fluktuációk spektruma nem kontrollálható. A probléma áthidalására egy operátor-szeletelésen alapuló szemi-implicit, spektrális módszert fejlesztettem ki [46], amely anélkül képes implicit megoldásra, hogy nagy egyenletrendszert kellene megoldani, ugyanakkor a termikus fluktuációkat jellemző zaj spektruma a teljes térfogatban kézben tartható. A módszer segítségével a PFC elmélet polikristályos, dendrites kristályosodás vizsgálatára is alkalmasnak bizonyult [89].

A PFC elmélet legegyszerűbb, skálafüggetlen szabadenergia funkcionálját diffúziós kinetikával párosítva kétdimenziós kolloid rendszerek kvalitatívan jól jellemezhetők. A kristály-folyadék határfelületet PFC modell keretében vizsgálva, a hajtóerő függvényében két, jól elkülönülő megszilárdulási módus

figyelhető meg. Az egyikre diffúziós kinetika jellemző, a határfelület haladási sebessége lassuló, a kristályt széles, kiürült diffúziós tartomány veszi körül. Ugyanakkor, nagy hajtóerők esetén a kristályosodás diffúziómentes, a kristályosodási front sebessége állandó, és a határfelületen megfigyelhető sűrűségprofil állandósult állapotot mutat. A rendszer további fontos jellemzője, hogy a határfelület szélessége erősen függ a sebességtől, annak növekedésével szélesedik (dinamikus kiszélesedés). A határfelület, a mintázatképződés szempontjából talán legfontosabb tulajdonsága a haladási sebesség irányfüggése. Kétdimenziós PFC modellben erős tendencia figyelhető meg, mely szerint a határfelület szélesedésével a határfelület sebességének effektív anizotrópiája jelentősen lecsökken. A szemcsenövekedést termikus zaj jelenlétében vizsgálva elmondható, hogy a hajtóerő függvényében egy többlépcsős *kompakt hexagonális - dendrites - fraktálszerű - kompakt* morfológiai átmenet figyelhető meg. Kétdimenziós kolloid rendszer optikai mikroszkópos vizsgálata ugyancsak mutatja a fenti átmenetet. A felsorolt alakzatok közül a fraktálszerű, de tökéletes hexagonális belső szerkezetű kristály kialakulásának mikéntje messze nem nyilvánvaló. Számolásaim megmutatták, hogy diffúziós, és diffúziómentes módussal haladó határfelületek váltakoznak a peremén, amelyek elrendeződése véletlenszerű, a módus lokális kiválasztását a termikus fluktuációk irányítják.

Megmutattam, hogy külső potenciál segítségével a mintázott szubsztráton végbemenő kolloid rendeződés modellezhető. Néhány egyszerű iskolapéldán keresztül demonstráltam, hogy a potenciállal kiegészített PFC modell kvalitatíve jól írja le a jelenséget. Azt is bizonyítottam, hogy a kísérletekkel összhangban a rovátkázott szubsztráton haladó kristályos határfelület kölcsönhatva a mintázattal, a rovátkák és a kristálysíkok orientációs viszonyától függően különböző tömbi szerkezeteket valósítanak meg.

A kétdimenziós PFC modell vizsgálata megmutatta, hogy a különböző kristályalakzatok kifejlődésében fontos szerepet játszik a határfelület tulajdonságainak irányfüggése. Háromdimenziós esetben, már az anizotrópia vizsgálata is sokkal összetettebb. Részint azért, mert a lehetséges stabil kristályszerkezetek száma növekszik, részint pedig az előforduló kristályfelületek nagyobb változatosságot mutatnak. Dolgozatomban megmutattam, hogy a

PFC modell alkalmas mind tér- és lapcentrált köbös, mind pedig hexagonális szoros illeszkedésű szerkezetek leírására [77]. A PFC modell paramétereit alkalmasan kiválasztva az egyes fázisok egyensúlyi sűrűségei közel azonosak, a megszilárdulás dinamikájának vizsgálata abban az értelemben is informatív, hogy egymással versengő fázisok esetén is támpontot ad az egyes fázisok relatív megszilárdulási sebességének megállapításához. A kristálynövekedést sík frontos esetben vizsgáltam az egyes szerkezetek különböző síkjaira, mivel a határfelület nagysága nem változik, az így kapott irányfüggés tisztán kinetikus eredetű. A fazettált kristályok növekedési anizotrópiájának vizsgálatával kapcsolatban a rendelkezésre álló szakirodalom meglehetősen korlátozott. FCK szerkezetre, ^3He kristályon elvégzett optikai mérésekkel eredményeink jó egyezést mutatnak. A hajtóerő függvényében vizsgálva a kristálysíkok növekedését változó anizotrópiát tapasztalunk. Ennek egy érdekes következménye, hogy a hajtóerő változtatásával dendrites alakzatok rendkívül széles skálája állítható elő, melyek egy része atípusos, nem csak a tengelyek irányában mutatnak dendritágak.

A megszilárdulás kinetikáját valóban atomi skálán vizsgálva megállapítható, hogy a közel tömött illeszkedésű síkok növekedése rétegenként, két-dimenziós csíráképződéssel történik, a határfelületen mind a kristályos fázis, mind a folyadék átlagsűrűsége oszcillál. A diffúzióvezérelt kinetika és a két-dimenziós kristálysík nukleáció együttes következményeként a kristály különböző Miller-indexű síkjai eltérő tömbi sűrűséget eredményeznek a növekedő kristályban. Meglepő módon a lassabban növekvő kristály sűrűsége esik messzebb az egyensúlyitól.

Kihasználva, hogy a PFC elmélet természetes módon tartalmazza a kristály elasztikus tulajdonságait is, megvizsgáltam, hogy a kristály növekedési síkjában felhalmozott feszültség hogyan hat a növekedésre. A feszültség változtatását egyszerű köbös szubsztrátra növesztett kristály esetében a szubsztrát rácsállandójának hangolásával értem el. PFC modellben a szubsztrátot külső potenciál hozzáadásával valósítom meg. Megjegyzendő, hogy a PFC modell esetében a szubsztráton tércentrált tetragonális szerkezetű tömbi anyag növekszik, amely szerkezet tengelyeinek aránya változik, szélső esetekben TCK, ill. FCK szerkezetekkel esik egybe. Megfigyelésem szerint TCK li-

mitben Mullins-Sekerka-Asaro-Tiller-Grinfeld típusú instabilitás lép fel, azaz a kristálysíkban felhalmozott feszültség hatására a sík határfelület instabillá válik, és fazettált, hullámos határfelület alakul ki.

Kihhasználva a fejlett, operátor-szeletelésen alapuló numerikus módszerben rejlő lehetőségeket, a dendrites megszilárdulást kétkomponensű, két-dimenziós rendszerben is megvizsgáltam. Megmutattam, hogy számos kísérlettel összhangban a PFC modellben is túszerű dendrit - kompakt morfológiai átmenet figyelhető meg a kristályosodás hajtóerejének növelésével. A dendritcsúcs dinamikájának vizsgálata megmutatta, hogy a dendritcsúcs sugara időben fluktuál, és a másodlagos dendritágak fejlődése összefügg a dendritcsúcs változásaival (szelektív erősítés). Polikristályos esetben a dendrites megszilárdulás kinetikáját Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) egyenlet illesztésével vizsgálva elmondható, hogy az Avrami exponensek megfelelnek a kétdimenzióban elvárható értékeknek [89].

Irodalomjegyzék

- [1] U. Gasser, E. R. Weeks, A. Schofield, P. N. Pusey, and S. A. Weitz, „Real-space imaging of nucleation and growth in colloidal crystallization,” *Science*, vol. 292, no. 5515, pp. 258–262, 2001.
- [2] S. Ludwigs, A. Böker, A. Voronov, N. Rehse, R. Magerle, and G. Krausch, „Self-assembly of functional nanostructures from abc triblock copolymers,” *Nat. Mater.*, vol. 2, pp. 744–747, 2003.
- [3] M. Yamamura, S. Nakamura, T. Kajiwara, H. Kage, and K. Adachi, „Flow-induced stripe pattern formation in phase-separating fluids,” *Polymer*, vol. 44, pp. 4699–4704, 2003.
- [4] L. Gránásy, T. Pusztai, G. Tegze, J. A. Warren, and J. F. Douglas, „Growth and form of spherulites,” *Phys. Rev. E*, vol. 72, no. 1, p. 011605, 2005.
- [5] J. A. Warren and W. J. Boettinger, „Prediction of dendritic growth and microsegregation patterns in a binary alloy using the phase-field method,” *Acta Metal. Mater.*, vol. 43, pp. 689–703, 1995.
- [6] L. Gránásy, T. Börzsönyi, and T. Pusztai, „Nucleation and bulk crystallization in binary phase field theory,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 20, p. 206105, 2002.
- [7] W. W. Mullins and R. F. Sekerka, „Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 2, pp. 444–451, 1964.

- [8] K. R. Elder, F. Drolet, J. M. Kosterlitz, and M. Grant, „Stochastic eutectic growth,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 5, pp. 677–680, 1994.
- [9] A. Karma, „Phase-field model of eutectic growth,” *Phys. Rev. E*, vol. 49, no. 3, pp. 2245–2250, 1994.
- [10] B. Nestler, A. A. Wheeler, L. Ratke, and C. Stöcker, „Phase-field model for solidification of a monotectic alloy with convection,” *Physica D*, vol. 138, pp. 114–133, 2000.
- [11] K. R. Elder, M. Katakowski, M. Haataja, and M. Grant, „Modeling elasticity in crystal growth,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 24, p. 245701, 2002.
- [12] K. R. Elder and M. Grant, „Modeling elastic and plastic deformations in nonequilibrium processing using phase field crystals,” *Phys. Rev. E*, vol. 70, no. 5, p. 051605, 2004.
- [13] J. Berry, K. R. Elder, and M. Grant, „Simulation of an atomistic dynamic field theory for monatomic liquids: Freezing and glass formation,” *Phys. Rev. E*, vol. 77, no. 6, p. 061506, 2008.
- [14] P. Stefanovic, M. Haataja, and N. Provatas, „Phase-field crystals with elastic interactions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 22, p. 225504, 2006.
- [15] K. R. Elder, N. Provatas, J. Berry, P. Stefanovic, and M. Grant, „Phase-field crystal modeling and classical density functional theory of freezing,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 6, p. 064107, 2007.
- [16] I. Faragó and A. Havasi, „On the convergence and local splitting error of different splitting schemes,” *Prog. Comput. Fluid Dynamics*, vol. 5, pp. 495–504, 2005.
- [17] G. Tegze, T. Pusztai, G. Toth, L. Gránásy, A. Svandal, T. Buanes, T. Kuznetsova, and B. Kvamme, „Multiscale approach to co2 hydrate formation in aqueous solution: Phase field theory and molecular dynamics. nucleation and growth,” *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 23, 2006.

- [18] G. Tegze, L. Gránásy, and B. Kvamme, „Phase field modeling of CH_4 hydrate conversion into CO_2 hydrate in the presence of liquid CO_2 ,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 24, pp. 3104–3111, 2007.
- [19] G. Tegze, T. Pusztai, and L. Gránásy, „Phase field simulation of liquid phase separation with fluid flow,” *Mater. Sci. and Eng.: A*, vol. 413-414, pp. 418 – 422, 2005.
- [20] G. Tegze and L. Gránásy, „Phase field theory of liquid phase separation and solidification with melt flow,” in *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes - XI*, vol. 1, pp. 513–520, 2006.
- [21] L. Ratke, S. Brück, R. Mathiesen, A. Ludwig, M. Gruber-Pretzler, B. Tonn, K. Gzovskyy, L. Gránásy, G. Tegze, J. Agren, L. Höglund, L. Arnberg, E. Gust, G. Anger, M. Lauer, R. Garen, and B. Reifenhäuser, „Lead-free bearing alloys for engine applications results of the esa-map project monophas,” *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 60, no. 2-3, pp. 103–111, 2007.
- [22] D. Danilov and B. Nestler, „Dendritic to globular morphology transition in ternary alloy solidification,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 21, p. 215501, 2004.
- [23] N. Provatas, Q. Wang, M. Haataja, and M. Grant, „Seaweed to dendrite transition in directional solidification,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 15, p. 155502, 2003.
- [24] G. Daccord, J. Nittmann, and H. E. Stanley, „Radial viscous fingers and diffusion-limited aggregation: Fractal dimension and growth sites,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 4, pp. 336–339, 1986.
- [25] A. T. Skjeltorp, „Visualization and characterization of colloidal growth from ramified to faceted structures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 14, pp. 1444–1447, 1987.

- [26] J. Zhu, M. Li, R. Rogers, W. Meyer, R. H. Ottewill, Sts-73, W. B. Russel, and P. M. Chaikin, „Crystallization of hard-sphere colloids in microgravity,” *Nature*, vol. 387, no. 6636, pp. 883–885, 1997.
- [27] W. B. Russel, P. M. Chaikin, J. Zhu, W. V. Meyer, and R. Rogers, „Dendritic growth of hard sphere crystals,” *Langmuir*, vol. 13, no. 14, pp. 3871–3881, 1997.
- [28] S. Savovic and J. Caldwell, „Numerical solution of stefan problem with time-dependent boundary conditions by variable space grid method,” *Thermal Sci.*, vol. 13, pp. 165–174, 2009.
- [29] M. L. Bars and M. G. Worster, „Solidification of binary alloy: Finite element, single domain simulation and new benchmark solution,” *J. Comp. Phys.*, vol. 216, pp. 247–263, 2006.
- [30] C.-A. Gandin and M. Rappaz, „A coupled finite element-cellular automaton model for the prediction of dendritic grain structures in solidification processes,” *Acta Met. Mater.*, vol. 42, pp. 2233–2246, 1994.
- [31] P. D. L. W. Wang and M. McLean, „A model of solidification microstructures in nickel-based superalloys: predicting primary dendrite spacing selection,” *Acta Mater.*, vol. 51, pp. 2971–2987, 2003.
- [32] J. W. Cahn and S. M. Allen, „A microscopic theory for domain wall motion and its experimental verification in fe-al alloy domain growth kinetics,” *J. de Physique*, vol. 38, pp. C7–51, 1977.
- [33] H. Tanaka and T. Araki, „Spontaneous double phase separation induced by rapid hydrodynamic coarsening in two-dimensional fluid mixtures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 2, pp. 389–392, 1998.
- [34] S. Bastea, „Aggregation kinetics in a model colloidal suspension,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, p. 028305, 2006.
- [35] D. W. Oxtoby, „Crystallization of liquids: a density functional approach,” in *Liquids, Freezing, and Glass Transition* (J. P. Hansen, D. Levesque, and J. Zinn-Justin, eds.), (Amsterdam), North Holland, 1991.

- [36] J. Frank H. Stillinger and F. P. Buff, „Equilibrium statistical mechanics of inhomogeneous fluids,” *J. Chem. Phys.*, vol. 37, no. 1, pp. 1–12, 1962.
- [37] T. V. Ramakrishnan and M. Yussouff, „First-principles order-parameter theory of freezing,” *Phys. Rev. B*, vol. 19, no. 5, pp. 2775–2794, 1979.
- [38] J. Swift and P. C. Hohenberg, „Hydrodynamic fluctuations at the convective instability,” *Phys. Rev. A*, vol. 15, no. 1, pp. 319–328, 1977.
- [39] N. Provatas, J. A. Dantzig, B. Athreya, P. Chan, P. Stefanovic, N. Goldenfeld, and K. R. Elder, „Using the phase-field crystal method in the multi-scale modeling of microstructure evolution,” *JOM*, vol. 59, p. 83, 2007.
- [40] J. Woodhead-Galloway and T. Gaskell, „Structure of mixtures of simple fluids,” *J. Phys. C*, vol. 1, no. 6, pp. 1472–1475, 1968.
- [41] P. Csomós and I. Faragó, „Error analysis of the numerical solution of split differential equations,” *Math. Comput. Model.*, vol. 48, no. 7-8, pp. 1090 – 1106, 2008.
- [42] L. J.G., „A spectral filtering procedure for eddy-resolving simulations with a spectral element ocean model,” *J. Comput. Phys.*, vol. 137, pp. 130–154(25), October 1997.
- [43] M. Frigo and S. G. Johnson, „The design and implementation of fftw3,” *Proc. of the IEEE*, vol. 93, p. 216, 2005.
- [44] O. K. C. Budd and E. Weinmüller, „Computation of self-similar solution profiles for the nonlinear schrödinger equation,” *Computing*, vol. 77, p. 335, 2006.
- [45] D. Gottlieb and S. A. Orszag, *Numerical analysis of spectral methods : theory and applications / David Gottlieb and Steven A. Orszag*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia :, 1977.
- [46] G. Tegze, G. Bansel, G. I. Tóth, T. Pusztai, Z. Fan, and L. Gránásy, „Advanced operator splitting-based semi-implicit spectral method to solve

- the binary phase-field crystal equations with variable coefficients," *J. Comp. Phys.*, vol. 228, no. 5, pp. 1612 – 1623, 2009.
- [47] Y. Zhao and I. Avrutsky, „Two-dimensional colloidal crystal corrugated waveguides," *Opt. Lett.*, vol. 24, pp. 817–819, 1999.
- [48] J.-W. Kim, A. Fernández-Nieves, N. Dan, A. S. Utada, M. Marquez, , and D. A. Weitz, „Colloidal assembly route for responsive colloidosomes with tunable permeability," *Nano Lett.*, vol. 7, pp. 2876–2880, 2007.
- [49] A. Chakrabarti, D. Fry, and C. Sorensen, „Molecular dynamics simulation of the transition from dispersed to solid phase," *Phys. Rev. E*, vol. 69, no. 3, p. 031408, 2004.
- [50] J. J. Cerdà, T. Sintes, C. M. Sorensen, and A. Chakrabarti, „Kinetics of phase transformations in depletion-driven colloids," *Phys. Rev. E*, vol. 70, no. 1, p. 011405, 2004.
- [51] F. Bresme and M. Oettel, „Nanoparticles at fluid interfaces," *J. Phys. Cond. Matter*, vol. 19, no. 41, p. 413101 (33pp), 2007.
- [52] P. N. Segrè, S. P. Meeker, P. N. Pusey, and W. C. K. Poon, „Viscosity and structural relaxation in suspensions of hard-sphere colloids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 5, pp. 958–961, 1995.
- [53] R. L. Davidchack and B. B. Laird, „Simulation of the hard-sphere crystal–melt interface," *Journal Chem. Phys.*, vol. 108, no. 22, pp. 9452–9462, 1998.
- [54] M. J. Aziz, „Model for solute redistribution during rapid solidification.," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, pp. 1158–1168, 1982.
- [55] K. A. Jackson, K. M. Beatty, and K. A. Gudgel, „An analytical model for non-equilibrium segregation during crystallization.," *J. Cryst. Growth*, vol. 271, pp. 481–494, 2004.

- [56] C. Harrison, D. H. Adamson, Z. C. and* John M. Sebastian, S. Sethuraman, D. A. Huse, R. A. Register, and P. M. Chaikin, „Mechanisms of ordering in striped patterns,” *Science*, vol. 290, p. 5496, 2000.
- [57] C. Lu, H. Möhwald, and A. Fery, „A lithography-free method for directed colloidal crystal assembly based on wrinkling,” *Soft Matter*, vol. 3, pp. 1530 – 1536, 2007.
- [58] A. Mathur, A.-D. Brown, and J. Erlebacher, „Self-ordering of colloidal particles in shallow nanoscale surface corrugations,” *Langmuir*, vol. 22, no. 2, pp. 582–589, 2006.
- [59] N. V. Dziomkina and G. J. Vancso, „Colloidal crystal assembly on topologically patterned templates,” *Soft Matter*, vol. 1, pp. 265 – 279, 2005.
- [60] J. Sun, Y. Y. Li, H. Dong, P. Zhan, C. J. Tang, M. W. Zhu, and Z. L. Wang, „Fabrication and light-transmission properties of monolayer square symmetric colloidal crystals via controlled convective self-assembly on 1d grooves,” *Adv. Mater.*, vol. 20, pp. 123–128, 2008.
- [61] L. Gránásy, T. Pusztai, D. Saylor, and J. A. Warren, „Phase field theory of heterogeneous crystal nucleation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 3, p. 035703, 2007.
- [62] J. A. Warren, T. Pusztai, L. Környei, and L. Gránásy, „Phase field approach to heterogeneous crystal nucleation in alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 1, p. 014204, 2009.
- [63] T. Ala-Nissila and A. Jaatinen. személyes közlés, 2009.
- [64] R. L. Davidchack and B. B. Laird, „Direct calculation of the hard-sphere crystal /melt interfacial free energy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 22, pp. 4751–4754, 2000.
- [65] J. J. Hoyt, M. Asta, and A. Karma, „Method for computing the anisotropy of the solid-liquid interfacial free energy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 24, pp. 5530–5533, 2001.

- [66] D. Y. Sun, M. Asta, and J. J. Hoyt, „Crystal-melt interfacial free energies and mobilities in fcc and bcc fe,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 17, p. 174103, 2004.
- [67] H. E. A. Huitema, B. van Hengstum, and J. P. van der Eerden, „Simulation of crystal growth from lennard-jones solutions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 111, no. 22, pp. 10248–10260, 1999.
- [68] J. J. Hoyt, B. Sadigh, M. Asta, and S. M. Foiles, „Kinetic phase field parameters for the cu-ni system derived from atomistic computations,” *Acta Mater.*, vol. 47, no. 11, pp. 3181 – 3187, 1999.
- [69] J. J. Hoyt and M. Asta, „Atomistic computation of liquid diffusivity, solid-liquid interfacial free energy, and kinetic coefficient in au and ag,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 21, p. 214106, 2002.
- [70] Z. G. Xia, D. Y. Sun, M. Asta, and J. J. Hoyt, „Molecular dynamics calculations of the crystal-melt interfacial mobility for hexagonal close-packed mg,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 1, p. 012103, 2007.
- [71] K.-A. Wu, A. Karma, J. J. Hoyt, and M. Asta, „Ginzburg-landau theory of crystalline anisotropy for bcc-liquid interfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 9, p. 094101, 2006.
- [72] V. Tsepelin, H. Alles, A. Babkin, R. Jochemsen, A. Y. Parshin, and I. A. Todoshchenko, „Anisotropy of growth kinetics of $h3e$ crystals below 1 mk,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 4, p. 045302, 2002.
- [73] K.-A. Wu and A. Karma, „Phase-field crystal modeling of equilibrium bcc-liquid interfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 18, p. 184107, 2007.
- [74] J. Warren and W. Boettinger, „Prediction of dendritic growth and microsegregation patterns in a binary alloy using the phase-field method,” *Acta Metal. Mater.*, vol. 43, no. 2, pp. 689 – 703, 1995.
- [75] T. Haxhimali, A. Karma, F. Gonzales, and M. Rappaz, „Orientation selection in dendritic evolution,” *Nat. Mater.*, vol. 5, pp. 660 – 664, 2006.

- [76] N. V. Dziomkina, M. A. Hempenius, and G. J. Vancso, „Symmetry control of polymer colloidal monolayers and crystals by electrophoretic deposition on patterned surfaces,” *Adv. Mater.*, vol. 17, pp. 237–240, 2005.
- [77] G. Tegze, L. Gránásy, G. I. Tóth, F. Podmaniczky, A. Jaatinen, T. Al-Nissila, and T. Pusztai, „Diffusion-controlled anisotropic growth of stable and metastable crystal polymorphs in the phase-field crystal model,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 3, p. 035702, 2009.
- [78] R. Trivedi and W. Kurz, „Morphological stability of a planar interface under rapid solidification conditions,” *Acta Metal.*, vol. 34, no. 8, pp. 1663 – 1670, 1986.
- [79] U. Bisang and J. H. Bilgram, „Shape of the tip and the formation of sidebranches of xenon dendrites,” *Phys. Rev. E*, vol. 54, no. 5, pp. 5309–5326, 1996.
- [80] G. P. Ivatsnov, „The temperature field around a spherical, cylindrical, or point crystal growing in a cooling solution,” *Nauk USSR*, vol. 58, pp. 567–569, 1947.
- [81] D. A. Kessler, J. Koplik, and H. Levine, „Steady-state dendritic crystal growth,” *Phys. Rev. A*, vol. 33, no. 5, pp. 3352–3357, 1986.
- [82] A. Barbieri and J. S. Langer, „Predictions of dendritic growth rates in the linearized solvability theory,” *Phys. Rev. A*, vol. 39, no. 10, pp. 5314–5325, 1989.
- [83] A. Dougherty and J. P. Gollub, „Steady-state dendritic growth of $nh4br$ from solution,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3043–3053, 1988.
- [84] J. C. LaCombe, M. B. Koss, and M. E. Glicksman, „Nonconstant tip velocity in microgravity dendritic growth,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no. 15, pp. 2997–3000, 1999.

- [85] J. C. LaCombe, M. B. Koss, J. E. Frei, C. Giummarra, A. O. Lupulescu, and M. E. Glicksman, „Evidence for tip velocity oscillations in dendritic solidification,” *Phys. Rev. E*, vol. 65, no. 3, p. 031604, 2002.
- [86] R. Pieters and J. S. Langer, „Noise-driven sidebranching in the boundary-layer model of dendritic solidification,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 18, pp. 1948–1951, 1986.
- [87] J. S. Langer, „Dendritic sidebranching in the three-dimensional symmetric model in the presence of noise,” *Phys. Rev. A*, vol. 36, no. 7, pp. 3350–3358, 1987.
- [88] T. Pusztai and L. Gránásy, „Monte carlo simulation of first-order phase transformations with mutual blocking of anisotropically growing particles up to all relevant orders,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 22, pp. 14110–14118, 1998.
- [89] T. Pusztai, G. Tegze, G. I. Tóth, L. Környei, G. Bansel, Z. Fan, and L. Gránásy, „Phase-field approach to polycrystalline solidification including heterogeneous and homogeneous nucleation,” *J. Phys. Cond. Matter.*, vol. 20, no. 40, pp. 404205+, 2008.