



# NUKLEÁCIÓS JELENSÉGEK FÁZISMEZŐ-ELMÉLETI VIZSGÁLATA

Ph.D. tézisfüzet

**TÓTH GYULA**

Témavezető: **Dr. Gránásy László**  
MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet  
BCAST, Brunel University, West-London, UK

Konzulens: **Dr. Kertész János**  
BME Természettudományi Kar, Elméleti Fizika Tanszék

MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet  
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

**Budapest**

**2011**



## A kutatások előzménye

A kristályos anyagok fontos szerepet játszanak mindennapi életünk során. A legtöbb kristályos anyag polikristályos szerkezetű, azaz nagy számú mikroszkopikus egykristályból épül fel. A polikristályos anyagok megszilárdulási folyamatai az intenzív kutatások ellenére a mai napig nem teljesszűen tisztázottak. A nehézségek egyik legfontosabb forrása a nukleáció folyamatának leírása. A kísérletekben elérhető időskálákon képződő kristálycsírák (nukleuszok) olyan kicsik ( $\sim 1nm$ ), hogy még a középpontjukban sem valósulnak meg tömbi kristályos tulajdonságok, mivel a méretük összevethető a néhány atomi rétegre kiterjedő kristály-folyadék határreteg vastagságával. Éppen ezért a Klasszikus Nukleációs Elmélet (CNT) - mely a nukleusz belsejében tömbi kristályos tulajdonságokat feltételez - meglehetősen pontatlanul becsli a nukleációs gát magasságát. Ezzel szemben a diffúz határfelületet megvalósító térelméleti modellek természetes módon képesek leírni a kisméretű nukleuszok belsejében megvalósuló nem tömbi kristályos állapotokat.

A fűrtmodellek kvantitatív tesztje korántsem egyszerű. A nukleációs kísérletekben mérhető elsődleges mennyiség a nukleációs sebesség [ $J_{SS} = J_0 \exp(W^*/kT)$ ]. A nukleációs sebességből a nukleációs gátmagasság értéke megbecsülhető, s ez összehasonlítható a különböző fűrtmodellekből származó becslésekkel, melyek megadják a nukleációs gátmagasság felületi szabadenergia és termodinamikai hajtóerő függését is. Azonban, még ha a pre-exponenciális egyűttható ( $J_0$ ) értéke megfelelő pontossággal ismert, s a kísérletek homogén nukleációra vonatkoznak is (mely lényegében megvalósíthatatlan), a felületi szabadenergia ( $\gamma$ ) értéké általában nem ismert. Éppen ezért az irodalomban a nukleációs sebességre elérhető nagy számű kísérleti eredmény ellenére nincs mód a nukleációs elméletek egy konkluzív ellenőrzésére. Ezzel szemben az olyan egyszerű modellrendszerek, ahol atomi szintű szimulációk alapján mind a nukleációs gátmagasság, mind az elméletek paramétereinek megfelelően pontos kiszámításához szükséges adatok rendelkezésre állnak, ideális tesztkörnyezetet biztosítanak a nukleációs elméletek ellenőrzésére.

## Célkitűzések

- 1. A nukleációs elméletek ellenőrzése:** A legegyszerűbb, kristályosodásra képes rendszer a keménygömbrendszer, melyben véges kiterjedésű részecskék tökéletesen rugalmasan ütköznek. A keménygömbrendszer alapvető fizikai tulajdonságai Monte-Carlo és molekuladinamikai szimulációk alapján ismertek. A kristály és a folyadék állapotegyenletek, valamint az egyensúlyi nyomás ismeretében a fázisok szabadenergiásűrűsége meghatározható. A kristály-folyadék határréteg tulajdonságai (a felületi szabadenergia és a határrétegvastagság) molekuladinamikai szimulációkból ismertek, emellett Monte-Carlo szimulációk segítségével sikerült meghatározni a nukleációs gátmagasság értékét is. Mivel minden szükséges fizikai mennyiség ismert, a keménygömbrendszerben egyedülálló lehetőség nyílik a különböző nukleációs elméletek ellenőrzésére. Habár korábban már végeztünk erre vonatkozó számításokat, a felületi szabadenergia azóta történt jelentős korrekciója miatt a számítások újbóli elvégzése vált szükségessé.
- 2. Kristálnukleáció vizsgálata eutektikus rendszerekben Fázismező-Elmélettel:** Mivel a keménygömbrendszerre elvégzett vizsgálatok alapján a szabadenergia Ginzburg-Landau sorfejtésen alapuló fázismező-elmélet bizonyult a legpontosabbnak, következő lépésként ezzel az elmélettel fogom vizsgálni kétkomponensű rendszerek nukleációját. Habár a közel ideális oldatnak tekinthető réz-nikkel rendszerre végzett szimulációk összetétfüggő felületi szabadenergiát jósolnak, a felületi szabadenergia összetétfüggése bonyolultabb rendszerekben, mint pl. a technológiai szempontból fontos eutektikus rendszerekben kevésbé ismert. Kihhasználva, hogy a kristályos fázis mindkét komponensben lapcentrált köbös (*lck*) szerkezetű, vástásom az ezüst-réz rendszerre esett, melynek fázisdiagramja egy, nagy túlhűtésekén elérhető metastabil folyadék-folyadék egyensúlyi tartományt is magába foglal. Ebben a rendszerben fogom feltérképezni a lehetséges nukleációs módusokat, valamint a nukleációs gátmagasság hőmérséklet- és összetétfüggését a folyadék-folyadék koegzisztencia tartományon kívül és belül is. A globuláris proteinek klasszikus sűrűségfüggő technikával kapott eredményekhez hasonló eredményeket várok, habár a nukleációs módusok szerkezete valószínűleg bonyolultabb lesz, mivel ebben az esetben kétféle kristályos fázis is nukleálhat. Az elméleti jelentősége mellett az eutektikus rendszerek nukleációjának vizsgálata a metastabil kritikus pontja környéken gyakorlati szempontból is fontos: a lehetséges nukleációs módusok azonosítása segíthet a fáziszelektió és a kialakuló mikrostruktúra kontrollálásában is.

**3. Többfázisú Térelmélet kidolgozása metastabil kristályos fázis jelenlétében lezajló nukleáció leírására:** A metastabil fázisok nukleáció során játszott szerepének tisztázása egy régóta fennálló probléma. Alexander és McTague elméleti érvelése szerint egyszerű folyadékokban a tércentrált köbös (*tck*) kristályszerkezet kialakulása kedvezőbb, mely állítást molekuladinamikai szimulációk is alátámasztják. A probléma leírására egy olyan Többfázisú Térelméletet dolgoztam ki, mely a szabadenergiának a *lck*-folyadék, *tck*-folyadék és a *lck-tck* hatérfelületekre kidolgozott Ginzburg-Landau sorfejtésén alapszik. Ezen elmélet segítségével a *lck* és *tck* versengő nukleációját fogom vizsgálni a vas-nikkel rendszerben.

## Vizsgálati módszerek

A munka során 3 eltérő megközelítést használtam.

A *Klasszikus Nukleációs Elmélet* (CNT) esetében a makroszkopikus megközelítést alkalmazzuk mikroszkopikus környezetben, korrekciók nélkül: a homogén folyadékba egy olyan mikroszkopikus méretű nukleuszt helyezünk el, melynek belsejében makroszkopikus (tömbi) termodinamikai tulajdonságok uralkodnak, miközben a kristály-folyadék határfelületet élesnek feltételezzük. Habár ez az elmélet a legismertebb és legelterjedtebb az eredmények értelmezésére, a kísérletekben elérhető időskálákon képződő kisméretű nukleuszok esetében a nukleációs gátmagasságra vonatkozó becslések pontossága erősen korlátozott.

*Fenomenologikus fűrtmodellek*: Ebben az esetben két, alapvetően különböző megközelítésről beszélünk. Az Önkonzisztens Klasszikus Elmélet egy olyan elmélet, mely megpróbálja megszüntetni a Klasszikus Nukleációs Elmélet azon nyilvánvaló ellentmondását, miszerint ez az elmélet energetikailag megkülönbözteti az egyrészecskés kristályt a folyadék részecskétől, habár ez a két objektum fizikailag nyilvánvalóan azonos. Ezzel szemben a szintén fenomenologikus alapokon nyugvó Diffúz Határfelület-Elmélet már figyelembe veszi a kristály-folyadék határfelület kiterjedt voltát, habár a kristály belsejében továbbra is tömbi tulajdonságokat feltételez. Ez a megközelítés görbületfüggő felületi szabadenergiát jósol, emellett jelentősen javítja a kísérleti eredményekhez való illeszkedést.

*Fázismező-típusú modellek* (PFT): *Van der Waals / Cahn-Hilliard* típusú egyszerű tereleméleti leírás, melyben a kristály-folyadék átmenetet egy lokálisan átlagolt (ún. "coarse-grained") struktúrális rendparaméter írja le. Az inhomogén rendszer szabadenergiája két tagból áll: a rendparaméter térbeli változását egy gradiens-négyzettel arányos taggal büntetjük, míg a lokális szabadenergia járulékot egy olyan kétminimumú polinom adja, melynek minimumai a tömbi folyadék és kristályos állapotoknak felelnek meg. Ez diffúz kristály-folyadék határréteg kialakulásához vezet, valamint természetes módon írja le az olyan kisméretű nukleuszokat is, melyek csupán határfelületből állnak. Fontos megemlíteni, hogy a modell jóslatainak pontossága kritikusan függ a használt kétminimumú polinom alakjától. Munkám során kétféle megközelítést használok: az irodalomban elterjedten alkalmazott *ad-hoc*, valamint kristály-szimmetriákat is figyelembe vevő, a szabadenergia Ginzburg-Landau sorfejtésén alapuló polinomokat.

## Új tudományos eredmények

1. A keménygömbrendszer felületi szabadenergiájának értékére ismert aktuális molekula-dinamika szimulációs eredmény felhasználásával elvégeztem különböző nukleációs elméletek ellenőrzését [P3,P4]. Miután a modellek paramétereit a kristály-folyadék sík egyensúlyi határfelület tulajdonságai alapján rögzítettem, azt találtam, hogy a szabadenergia Ginzburg-Landau sorfejtésén alapuló egyrendparaméteres Fázismező-Elmélet, valamint a fenomenologikus Diffúz Határfelület-Elmélet megfelelő pontossággal becslik a keménygömbrendszer nukleációs gátmagasságát. Ezzel szemben, a Fázismező-Elmélet szokásos *ad-hoc* polinomokkal felírt változata jócskán alulbecsli a nukleációs gátmagasságot. Hasonló viselkedést tapasztaltam az éleshatármodellek, úgymint a Klasszikus Nukleációs Elmélet és az Önkonzisztens Klasszikus Elmélet esetében.

2 A szabadenergia Ginzburg-Landau sorfejtésén alapuló Fázismező-Elmélet (PFT/GL) keretein belül vizsgáltam a lapcentrált köbös (*lck*) szerkezetű ezüst-réz rendszer egyensúlyi folyadék-szilárd, illetve szilárd-szilárd átmeneteit, valamint a lehetséges nukleációs módusokat [P1]. A metastabil folyadék-folyadék koegzisztencia tartományon kívül a következőket figyeltem meg:

- A *lck*-folyadék sík egyensúlyi határfelület szabadenergiája komplex viselkedést mutat mind a hőmérséklet, mind a kémiai összetétel függvényében, míg a kristály-folyadék határrétegvastagság bármely összetételen a hőmérséklet csökkenő függvénye.
- A nukleáció során kétféle *lck* szerkezetű nukleusz verseng: egy ezüstben gazdag közepű és egy rézben gazdag közepű. A nukleációs gátmagasságok a kétféle módusra az eutektikus pontból induló, csaknem függőleges  $T_t(c)$  görbe mentén egyenlőek. A  $T_t(c)$  görbe mentén a nukleuszok effektív felületi szabadenergiája a hőmérséklet növekedésével növekszik, mígnem az eutektikus pontban eléri az egyensúlyi értékét.
- Míg a Diffúz Határfelület-Elmélet és a Ginzburg-Landau sorfejtésén alapuló Fázismező-Elmélet által becsült nukleációs gátmagasságok jó egyezést mutatnak, a szokásos *ad-hoc* polinomokkal alkalmazott Fázismező-Elmélet és a Spaepen-modellen alapuló felületi szabadenergiával számított Klasszikus Nukleációs Elmélet jelentősen alulbecslik a homogén nukleációhoz szükséges túlhűtési tartományt.

**3** A PFT/GL elmélet segítségével vizsgáltam az ezüst-réz rendszer lehetséges nukleációs módusait a fázisdiagram folyadék-folyadék koegzisztencia tartományának belsejében, ahol a következőket találtam:

- A folyadék-folyadék koegzisztencia tartományon belül 3 féle nukleusz különböztethető meg: folyadék-folyadék nukleusz (a fáziszevárációs folyadék nukleusz); "normál" kristály-folyadék nukleusz (a metastabil koegzisztencia tartományon kívül kapott nukleusz megoldások folytatása); "kompozit" nukleusz, melyekben a kristályos magot egy, a háttérfolyadék koncentrációjától eltérő koncentrációjú folyadék réteg veszi körül.
- A spinodális tartomány mindkét oldalán a fenti típusokból 4 féle nukleuszt találtam: (a) a folyadék-folyadék nukleuszt, melynek belseje a háttérfolyadék kisebbségi komponensében gazdag; (b) a kisebbségi komponensben gazdag normál kristály-folyadék nukleuszt (a koegzisztencia tartományon kívüli egyik megoldás folytatása); (c) a kisebbségi komponensben gazdag kompozit nukleuszt; (d) a többségi komponensben gazdag normál nukleuszt (a koegzisztencia tartományon kívüli másik megoldás folytatása). A spinodális vonalhoz kívülről tartva azt tapasztaltam, hogy a (b) és (c) típusú megoldások egy bifurkációs pontban egybeesnek. A bifurkációs vonal és a spinodális vonal között csak az (a) és a (d) megoldás létezik.
- A kritikus ponton áthaladó állandó hajtóerejű görbék mentén mind az ezüstben, mind a rézben gazdag normál megoldások képződési energiája minimumot mutat a kritikus pont közelében, mely a nukleáció felerősödésére utal. Megfigyelésem összhangban van a globuláris proteinekre kapott elméleti, kísérleti és szimulációs eredményekkel is.



4 Kidolgoztam a Többfázisú Térelmélet egy olyan, a szabadenergiásűrűség Ginzburg-Landau sorfejtésén alapuló változatát, mely a modellparaméterek fizikai mennyiségekhez való rögzítésén keresztül alkalmas a több, mint 2 fázist tartalmazó, többkomponensű anyagok nukleációjának kvantitatív vizsgálatára [P5]. Az elmélet segítségével tanulmányoztam a vas-nikkel rendszerben megfigyelt tércentrált köbös (*tck*) és lapcentrált köbös (*lck*) kristályszerkezetek versengő nukleációját:

- Megmutattam, hogy a "kompozit" nukleuszok - mely esetben a kristály-folyadék határ-rétegben mindkét kristályszerkezet jelen van (hasonlósági paraméter) - energetikailag mindig kedvezőbbek a csupán egyetlen kristályszerkezetet tartalmazó egyszerű nukleuszoknál. A megfigyelés összhangban van modellrendszerekre kapott elméleti és szimulációs eredményekkel.
- A *lck-tck* felületi szabadenergia fizikailag indokolható megválasztása esetén a kidolgozott elmélet a kísérleti eredményekkel összhangban írja le a *lck-tck* kristályok versengő nukleációját.

## A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

[P1] G. I. Tóth and L. Gránásy. phase-field theory of interfaces and crystal nucleation in a eutectic system of *fcc* structure. I. Transitions in the one-phase liquid region. *J. Chem. Phys.* **127**, 074709 (2007).

[P2] G. I. Tóth and L. Gránásy. phase-field theory of interfaces and crystal nucleation in a eutectic system of *fcc* structure. II. Nucleation in the metastable liquid immiscibility region. *J. Chem. Phys.* **127**, 074710 (2007).

[P3] T. Pusztai, G. Tegze, G. I. Tóth, L. Környei, G. Bansel, Z. Fan, L. Gránásy: Phase-field approach to polycrystalline solidification including heterogeneous and homogeneous nucleation. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 404205 (2008).

[P4] G. I. Tóth and L. Gránásy. Crystal nucleation in the hard-sphere system revisited: a critical test of theoretical approaches. *J. Phys. Chem. B.*, **113**, 5141-5148 (2009).

[P5] G. I. Tóth and L. Gránásy: Ginzburg-Landau type multiphase field model for competing *fcc* and *bcc* nucleation, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 045701 (2011).

## További tudományos közlemények

- [P6] L. Gránásy, T. Pusztai, G. Tóth, Z. Jurek, M. Conti, B. Kvamme: Phase field theory of crystal nucleation in hard sphere liquid. *J. Chem. Phys.* **119**, 10376-10382 (2003).
- [P7] B. Kvamme, A. Graue, E. Aspenes, T. Kuznetsova, L. Gránásy, G. Tóth, T. Pusztai: Kinetics of solid hydrate formation by carbon dioxide: Phase field theory of hydrate nucleation and magnetic resonance imaging. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2327-2334 (2004).
- [P8] L. Gránásy, T. Pusztai, T. Börzsönyi, G. Tóth, G. Tegze, J. A. Warren, J. F. Douglas: Nucleation and polycrystalline growth in a phase field theory. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Mater. Res. Soc., 2005)* **859E**, JJ4.5.1-12 (Trophy Award MRS Fall Meeting, 2004).
- [P9] L. Gránásy, T. Pusztai, T. Börzsönyi, G. Tóth, G. Tegze, J. A. Warren, J. F. Douglas: Phase field theory of crystal nucleation and polycrystalline growth: A review. *J. Mater. Res.* **21**, 309 (2006). "Outstanding Meeting Paper - Review Article".
- [P10] L. Gránásy, T. Pusztai, G. I. Tóth, G. Tegze, J. A. Warren, J. F. Douglas: Polycrystalline patterns in far-from-equilibrium freezing: a phase field study. *Philos. Mag. A* **86**, 3757-3778 (2006).
- [P11] L. Gránásy, T. Pusztai, G. Tegze, G. Tóth, J. A. Warren, J. F. Douglas: From needle crystals to polycrystalline spherulites: a phase field study. *Proceedings of Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes - XI*, eds. Ch.-A. Gandin, M. Bellet (The Minerals, Metals & Materials Soc., Warrendale, 2006) pp. 15-24.
- [P12] G. Tegze, T. Pusztai, G. Tóth, L. Gránásy, A. Svandal, T. Buanes, T. Kuznetsova, B. Kvamme: Multi-scale approach to CO<sub>2</sub>-hydrate formation in aqueous solution: Phase field theory and molecular dynamics. Nucleation and growth. *J. Chem. Phys.* **124**, 234710 (2006).
- [P13] W. Löser, R. Hermann, T. G. Woodcock, J. Fransaer, M. Krivilyov, L. Gránásy, T. Pusztai, G. I. Tóth, D. M. Herlach, D. Holland-Moritz, M. Kolbe, T. Volkman: Nucleation and phase selection in undercooled melts: Magnetic alloys of industrial relevance (MAGNEPHAS). *J. Jpn. Soc. Microgravity Appl.* **25**, 319 (2008).

- [P14] G. Tegze, G. Banel, G. I. Tóth, T. Pusztai, Z. Fan, L. Gránásy: Advanced operator-splitting-based semi-implicit spectral method to solve the binary phase-field crystal equation with variable coefficients. *J. Comp. Phys.* **228**, 16121623 (2009).
- [P15] G. Tegze, L. Gránásy, G. I. Tóth, F. Podmaniczky, A. Jaatinen, T. Ala-Nissila, T. Pusztai: Diffusion-controlled anisotropic growth of stable and metastable crystal polymorphs in the phase-field crystal model. *Phys. Rev. Lett* **103**, 035702 (2009).
- [P16] G. I. Tóth, G. Tegze, T. Pusztai, G. Tóth, L. Gránásy: Polymorphism, crystal nucleation and growth in the phase-field crystal model in 2d and 3d. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 364101 (2010).
- [P17] L. Gránásy, G. Tegze, G. I. Tóth, T. Pusztai: Phase-field crystal modelling of crystal nucleation, heteroepitaxy and patterning. *Philos. Mag.* **91**, 123 (2011).
- [P18] G. Tegze, G. I. Tóth and L. Gránásy: Faceting and branching in 2D crystal growth, accepted for publication in *Phys. Rev. Lett.* (2011).