

Válasz BARANYAI ANDRÁSNAK

„Hőmérsékleti egyensúlytól távoli statisztikus fizikai rendszerek numerikus modellezése”

című MTA doktori értekezésem bírálata

Mindenek előtt nagyon köszönöm Baranyai Andrásnak az értekezésem alapos átolvasását. A feltett kérdéseire az alábbiakban válaszolok. Igyekeztem minél kevésbé „steril” választ adni; ahol lehetett, az alkalmazásokat (például kémiai aspektusokat) előtérbe helyezni.

(1) A jelölt végső konklúziója, hogy a konkrét példákra megállapított mechanizmus relevanciája egyéb rendszerekre is érvényes. Milyen méretbeli vagy fizikai-kémiai különbsége lehet a fémkristálynak és az adatomnak, ami már más mechanizmust követ?

A felületi vakanciák okozta diffúziót valóban egyéb rendszerekre is várjuk, például az általunk is vizsgált Cu(001) szubsztrátumon kísérletileg igazolták In nyomjelző atomok mellett Mn [1], Pd [2, 3] és Co [4] atomok esetére.

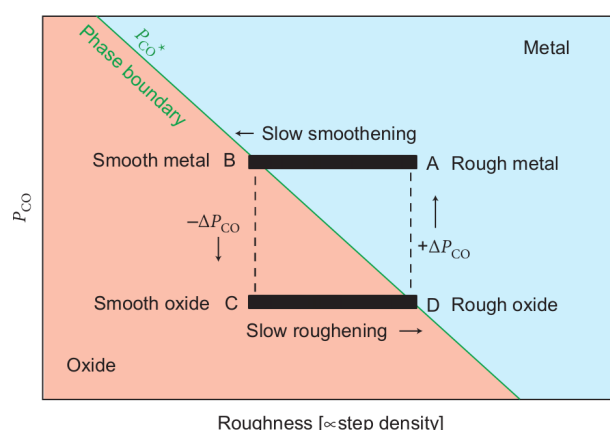
A mechanizmus lényege, hogy a kristály felületén jelen legyen (időnként) egy diffundáló vakancia, amely a felső rétegben marad, valamint hogy a nyomjelző atom be tudjon épülni a felső atomi rétegbe, és képes legyen helyet cserélni a vakanciával. Ezeknek a feltételeknek nem tesznek eleget az erősen kovalens jellegű kötésen alapuló szubsztrátumok, többek között a félvezető egykristályok (például a gyémántkristályt alkotó szilícium és germánium), valamint a többkomponensű félvezetők sem. Itt csak viszonylag magas hőmérsékleten várható számottevő vakancia-sűrűség, amelyek viszont ekkor sem maradnak a felületen, mivel a kovalens kötés az alsóbb rétegekben nem erősebb. Sőt, sok esetben a felületi rekonstrukció miatt a vakanciák inkább a tömbi rétegekben maradnak.

Egy másik, a mienkkel versengő diffúziós mechanizmus (legalábbis a nyomjelző atom jelenléte esetén), amelyben nem vakancia, hanem a fémkristály egyik atomja adatomként vesz részt a diffúziós folyamatban. Számítások szerint ez utóbbi folyamat domináns például Ag(001) felületen Ni nyomjelző atom esetén [5].

Lényeges továbbá, hogy a kristály felülete tiszta legyen (a kísérletekhez ultranagy vákuum volt szükséges), például amennyiben a környezeti hatások miatt egy felületi oxidréteg alakul ki, az teljesen megakadályozza a felületi vakancia alapú diffúziót.

Az utóbbi megjegyzés alapján azt hihetnénk, hogy ez a diffúziós mechanizmus csak rendkívül speciális körülmények között releváns, pedig ez nem így van. A CO Pt vagy Pd felületen való katalitikus oxidációja során megfigyelték, hogy a felület oszcillál egy fémes és egy oxidált állapot között, nagyjából 1000 s periódusidővel. Munkatársaim működés közbeni röntgendiffrakciós mérések segítségével megmutatták [6], hogy a ciklus 4 stádiumból áll: (1) a durva, magas atomilépcső-sűrűségű felület lassan kisimul, legalábbis jóval simábbá alakul, (2) hirtelen, néhány s alatt a sima felület oxidálódik, (3) az oxidált felület fokozatosan durvul, egyre nagyobb lesz az atomilépcső-sűrűség, végül (4) ugyancsak hirtelen az oxidált

felület tiszta fémessé alakul. Az (1) stádiumban a tiszta fém felület a felületi diffúzió hatására tud kisimulni, amelyben a vakancia általi diffúzió nagyon jelentős szerepet játszik (természetesen nyomjelző atomok nélkül is). A (3) stádiumban az oxidréteg miatt a felületi diffúzió elhanyagolható, így a katalitikus reakciók miatt létrejött atomi lépcsők nem tudnak eltűnni, felgyűlnek. A fémes és oxidált fázis közötti elsőrendű fázisátalakulás ezért, valamint a két fázis közötti katalizációs hatékonyság-különbség miatt jön létre, amint az az alábbi fázisdiagrammból látható. A vakanciák által hajtott felületi diffúzió, valamint annak hiánya így alapvető a ciklikusság fenntartásához.

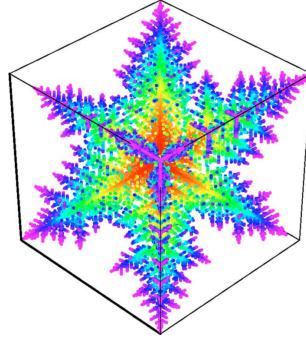


1. ábra: A fém-fémoxid fázisdiagram a felület durvasága és a CO parciális nyomás függvényében. Az oxidált fázisban gyorsabb a katalízis, így ebbe a fázisba érkezés után leesik a CO parciális nyomása, míg a fémes fázisban ennek ellenkezője történik. [6]

(2) Az ennyire steril modellértelmezéseknél kijön belőlem a kémikus, és azt kérdezem, hogy mi lenne, ha a fürtökbe beépülő részecskék, ahogy a kémiában tipikus, szögfüggő kapcsolódási preferenciákkal is rendelkeznének? Például a hópihék is diffúzió-dominált növekedési folyamatokban keletkeznek, de lévén makroszkópikus entitások, a vázolt atomos aggregáció egy módosított változata lenne érvényes rájuk, mivel lényegében kristálydarabkák fürtjeiről van szó.

A diffúzió-limitált aggregáció irányfüggő változatával többen is foglalkoztak, többek között munkatársaimmal én is. Ezen munka [7] ismertetését azért nem választottam be a jelen disszertációba, mivel itt az én szerepem nem volt meghatározó – viszont ezen kérdésre röviden összefoglalom az eredményeinket.

Modellünkben háromdimenziós rácsmentes DLA-ból indultunk ki, klasszikus zajcsökentéssel, vagyis egy, a fürt részét alkotó részecskénél nem történik növekedés, amíg abba $H \geq 1$ diffundáló részecske be nem csapódik. Ekkor viszont minden, a kristályszimmetria által engedett irányban hozzáadtunk egy részecskét, vagyis a növekedés effektíven az adott kristályrácsra történik. A 2. ábra mutat egy példát ilyen módon növesztett bcc szimmetriájú fürtre.



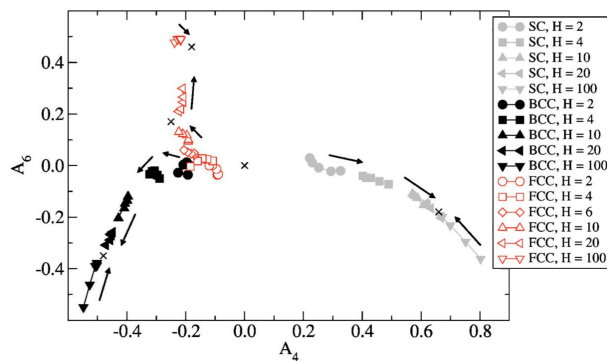
2. ábra: Egy 3.16×10^4 részecskéből álló, bcc szimmetriájú fürt $H = 100$ zajcsökkentés mellett. A színek a részecskék életkorát (érkezési sorrendjét) mutatják. [7]

Azt vizsgáltuk, hogy az anizotrópia milyen mértékben marad fenn aszimptotikus méretű fürtökben. A fürtök anizotrópiáját az A_4 és A_6 mennyiségekkel jellemeztük, amelyek az egyes részecskéknek a fürt magjától számított orientációjából számolható:

$$A_4 = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N a_4(x_i, y_i, z_i), \quad \text{ahol} \quad a_4 = \frac{5(x^4 + y^4 + z^4)}{2(x^2 + y^2 + z^2)^2} - \frac{3}{2}; \quad (1)$$

A_6 is hasonlóan számolható csak bonyolultabb. Például egy olyan fürtre, amely kizárólag a mag legközelebbi szomszédjai irányába mutató tűkristályokból áll, egyszerű köbös szimmetria esetén $A_4 = 1$, fcc esetén $A_6 = 1$, izotróp fürtök esetében pedig mindkettő 0.

Azt tapasztaltuk, hogy az A_4 – A_6 síkon a fürtök méretének növelésével egy-egy, a szimmetriától függő nemtriviális pontba konvergálnak a rendszerek. Tehát a részecskék szintjén megkövetelt szigorú irányfüggés, vagy ekvivalensen a növekedő fürt egy bizonyos rácsra történő korlátozásának hatása (még a rácsmentes diffúziós tér mellett is) aszimptotikusan is megmarad, és vélhetően egy szimmetriafüggő fixpontba tart (3. ábra).

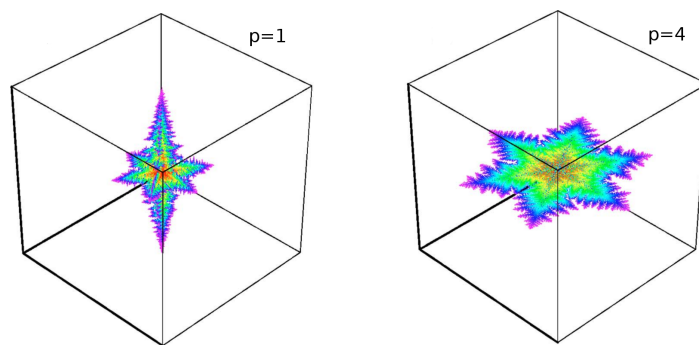


3. ábra: Egyszerű köbös, bcc és fcc szimmetriájú fürtök evolúciója az A_4 – A_6 síkon. A nyilak a növekvő részecskeszámot jelzik. A H zajcsökkentés paraméter befolyásolja, hogy mennyire aszimptotikus egy rendszer, nagy H -ra a fixpontokat az ellenkező irányból közelítik meg. [7]

A hókristályok szempontjából lényeges a hexagonális szimmetria, amit szintén vizsgáltunk. Mivel az axiális irány nem ekvivalens a planáris irányokkal, bevezettünk egy új paramétert, amely a planáris növekedés preferenciáját jelzi, a zajcsökkentési paraméteren keresztül:

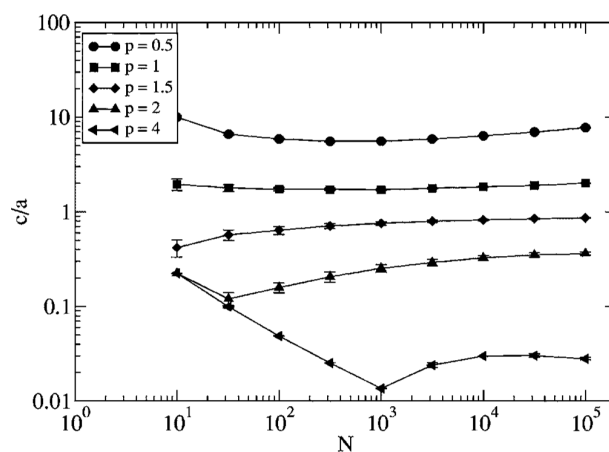
$$p = \frac{H_{\text{axiális}}}{H_{\text{planáris}}}, \quad (2)$$

ahol az egynél nagyobb p a planáris növekedést preferálja (4. ábra).



4. ábra: Hexagonális frakt semleges ($p = 1$) illetve erős ($p = 4$) planáris preferenciával. Az utóbbi frakt meglehetősen lapos, és jól látszik a hatszöges szimmetria. [7]

Azt vizsgáltuk, hogy egy adott p értékre hogyan változik a fraktok axiális–planáris méretaránya a fraktok méretétől. Naivan azt várnánk, hogy kis p -re az axiális növekedés dominál, tehát a méretarány aszimptotikusan a ∞ -hez konvergál, míg nagy p -re a planáris növekedés lesz domináns, itt a méretarány a 0-hoz tart aszimptotikusan nagy fraktokra. Meglepő módon azt találtuk (5. ábra), hogy a méretarány egy p -től függő véges értékhez tart, vagyis itt nem tapasztaltunk univerzalitást.



5. ábra: Hexagonális fraktok méretaránya a részecskék N számának függvényében különböző p planáris preferencia értékekre. [7]

(3) [...] a jelölt diffúziót vizsgálta táguló térben, például egy dugattyúban lévő véges méretű és kölcsönhatású részecskék fluidumában, akkor mit tudna mondani annak viselkedéséről és viszonyáról az általa leírt problémához képest?

Tegyük fel, hogy egy mozgó dugattyúval lezárt hengerben összenyomható folyadék van, és a Reynolds számot kicsire állítjuk be (nagy viszkozitás, a dugattyú lassú mozgatása), hogy elnyomjuk az advektív folyamatokat. Egy ilyen egytengelyű összenyomásnál (vagy kitágulásnál) két térbeli dimenzió – mondjuk x és y – rögzített, a harmadik – z – pedig változik, például tágul. Egy ilyen rendszerben végbemenő diffúziós folyamatokról azt állíthatjuk, hogy x és y irányokban a megszokott módon folynak (tehát például aszimptotikusan a teljes keveredés következik be), míg a táguló z irányban a keveredés egy idő után „kifagy”, azaz a kezdeti inhomogenitások egy idő után már nem csökkennek.

Például ha egy $A + B \rightarrow \emptyset$ típusú kémiai reakció kiinduló komponenseit kezdetben térben egyenetlenül oszlatjuk el, amelyek diffúzió útján kerülnek kapcsolatba egymással, akkor a táguló dugattyúban egy idő után a reakció leáll, és A -ban illetve B -ben feldúsult rétegek alakulnak ki a z tengelyre merőlegesen. Ez alapvetően befolyásolhat olyan folyamatokat, amelyekben a diffúziónak alapvető szerepe van, mint például az oszcilláló vagy mintázatképződéssel járó (pl. Liesegang) kémiai reakciókat.

Budapest, 2016. február 1.

Somfai Ellák

Hivatkozások

- [1] Flores T, Junghans S, Wuttig M: Atomic mechanisms for the diffusion of Mn atoms incorporated in the Cu(100) surface: An STM study; *Surf. Sci.* **371**, 1-13 (1997)
- [2] Grant ML, Swartzentruber BS, Bartelt NC, Hannon JB: Diffusion kinetics in the Pd/Cu(001) surface alloy; *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4588-4591 (2001)
- [3] van Gastel R, Frenken JWM, Swartzentruber BS, Somfai E, van Saarloos W: Diffusion of vacancies in metal surfaces: theory and experiment; in: *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, vol. 11, pp. 351-370 (2003)
- [4] Kurnosikov O, Kohlhepp JT, de Jonge WJM: Can surface embedded atoms be moved with an STM tip?; *Europhys. Lett.* **64**, 77-83 (2003)
- [5] Caffio M, Atrei A, Bardi U, Rovida G: Growth mechanism and structure of nickel deposited on Ag(001); *Surf. Sci.* **588**, 135-148 (2005)

- [6] Hendriksen BLM, Ackermann MD, van Rijn R, Stoltz D, Popa I, Balmes O, Resta A, Wermeille D, Felici R, Ferrer S, Frenken JWM: The role of steps in surface catalysis and reaction oscillations; *Nat. Chem.* **2**, 730-734 (2010)
- [7] Goold NR, Somfai E, Ball RC: Anisotropic diffusion limited aggregation in three dimensions: Universality and nonuniversality; *Phys. Rev. E* **72**, 031403 (2005)