



Struktúraképződés bináris dipoláris vékonyrétegekben

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Varga Imre

Elmleti Fizikai Tanszék
Debreceni Egyetem
Debrecen
2007

Készült
a Debreceni Egyetem Elméleti Fizikai Tanszékén

Témavezető
Dr. Kun Ferenc

Bevezetés

A legkülönbözőbb sokrészecskés rendszerekben megfigyelhető, hogy a részecskék a hőmozgásuk és a közöttük fellépő kölcsönhatás eredményeként aggregálnak és változatos szerkezetű struktúrákat hoznak létre. Az elmúlt évtizedekben intenzív kísérleti és elméleti kutatások folytak az ilyen struktúráképződéssel járó folyamatok megértésére. A diffúzió limitált aggregációs jelenségek már a nyolcvanas évektől a kutatás homlokterében álltak, így mára ez a jelenségkör alaposan felárt. Azonban a részecske-részecske kölcsönhatás által dominált struktúráképződés tanulmányozása komoly akadályokba ütközik, így ezen a területen számos fontos nyitott kérdés vár megválaszolásra.

A kölcsönhatás által dominált struktúráképződéses folyamatok egy nagyon érdekes típusa figyelhető meg az úgynevezett elektro- és magneto-reológiai folyadékokban, amelyek egy elektromágnesesen passzív vizskózus folyadékban diszpergált részecskékből állnak. A részecskék vagy permanens dipólmomentummal rendelkeznek, vagy külső elektromos illetve mágneses térben polarizáció révén indukált dipólmomentumra tehetnek szert. A dipólmomentum okozta hosszú hatótávolságú kölcsönhatás és a rendszer belső frusztrációja érdekes jelenségek széles skáláját eredményezi az aggregációtól a kristályosodási folyamatokig. Az aggregátumok jelenléte megváltoztatja a kolloid reológiai és optikai tulajdonságait, amelyek így könnyen kontrollálhatóak egy külső erőterrel. Előnyös tulajdonságaik miatt az ilyen "okos kolloidok" felhasználhatók különleges tulajdonságokkal bíró új anyagok előállítására, amelyek optikai és elektronikai eszközök tervezésének alapjául szolgálhatnak. Dipoláris vékonyréteget akkor kapunk, ha a részecskék mozgása a kolloidban kétdimenzióra korlátozódik. Ezekben a kétdimenziós rendszerekben jól vizsgálható a mintázatképződés dinamikája és az aggregátumok belső szerkezete, továbbá egyedülálló lehetőségeket kínálnak az alacsony dimenziós rendszerek statisztikus fizikai aspektusainak, mint például a kétdimenziós olvadás jelensége vagy a strukturális fázisátalakulások, tanulmányozására.

Kétkomponensű, úgynevezett bináris kolloidokban két különböző anyagi minőséggel rendelkező részecskéket diszpergálnak viszkózus folyadékban. Ilyenkor természetesen a részecskék számos más tulajdonsága is különböző lehet, mint például a méret, tömeg, töltés, A közelmúltban a bináris kolloidokban számos struktúráképződési jelenséget figyeltek meg újszerű dinamikai, kinetikai és szerkezeti tulajdonságokkal. Bináris kolloidok legegyszerűbb megvalósítása azonos részecskék 1:1 arányú keveréke, amelyek elmentéses töltéssel rendelkeznek. Ilyen kolloidok nagyon sok természeti jelenségben játszanak fontos szerepet és számos ipari alkalmazásuk lehetséges a szennyvisztisztítástól, az ércfeldolgozáson át egészen a gyógyászatig. Ahhoz, hogy kiaknázhassuk a bennük rejlő lehetőségeket alaposan meg kell értenünk

a bináris kolloidok struktúráképződési folyamatait¹.

Doktori tanulmányaim keretében az úgynevezett bináris dipoláris vékonyrétegekben lejátszódó struktúráképződési folyamatok dinamikáját és szerkezeti tulajdonságait vizsgáltam. Ezek olyan (kvázi-) kétdimenziós kolloidális rendszerek, amelyek két különböző típusú részecskét tartalmaznak s a részecskéknak permanens vagy indukált dipólmomentuma van. A dipólmomentum iránya a részecske-mozgás síkjára merőleges és a két komponens esetén ellentétes irányítottaságú. Ezen tulajdonságai miatt a bináris dipoláris vékonyréteget Ising típusú kolloidális rendszernek is hívják. Csak a közelmúltban sikerült a bináris dipoláris vékonyrétegek első kísérleti megvalósítása. Ezekben a kísérletekben két különböző anyagi minőségű részecskét ülepítettek folyadékban egy edény aljára, majd az alapra merőleges irányú nagyfrekvenciás elektromos térbe helyezték. Változtatva a rendszer összetételét és a külső tér frekvenciáját aggregációs és kristályosodási jelenségeket figyeltek meg, de technikai okok miatt kvantitatív vizsgálatokra nem volt lehetőség².

Doktori munkám célja a bináris dipoláris vékonyrétegekben fellépő önszerveződési, struktúra képződési jelenségek részletes kísérleti és elméleti vizsgálata. Meg akartam határozni a kétdimenziós kolloidális rendszer releváns paramétereit, amelyek alapvetően befolyásolják a mintázatok kiválasztódását, továbbá fel akartam tárni a rendszer lehetséges struktúráinak spektrumát. Analitikus számításokra és számítógépes szimulációkra építve vizsgáltam a bináris dipoláris vékonyrétegek statisztikus fizikáját is.

Új tudományos eredmények

1. Kidolgoztam egy kísérleti eljárást, amely lehetővé teszi a bináris dipoláris vékonyrétegek kontrollált előállítását és részletes kvantitatív vizsgálatát. A kísérletek során makroszkopikus méretű részecskéket állítottam elő úgy, hogy henger alakú felmágnesezett fém részecskéket parafa korongokhoz rögzítettem. A parafa korongoknak két fontos szerepe van a kísérletek során: *(i)* egyrészt biztosítják a kompozit részecskék vízfelszínen történő úszását, azaz a részecskék súrlódásmentes kétdimenziós mozgását, *(ii)* másrészt megakadályozzák a részecskék átbillenését, így rögzítve a dipólusok irányát a vízfelszínre merőlegesen. A rendszer két komponenséhez tartozó részecskék dipólmomentuma ellentétes irányítottaságú, amelyet a kezdőfeltétel létrehozásakor kell beállítani. Ezzel az egyszerű kísérleti eljárással sikerült kiküszöbölni az irodalomban használt mérési módszerek problémáinak jelentős részét:

¹H. M. López-López et al., *Soft Matter* **2**, 1025 (2006).

²W. D. Ristenpart, I. A. Aksay, and D. A. Saville, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 128303 (2003).

módszeremmel nincs szükség külső gerjesztő térre, így sikerült teljesen kiküszöbölni a hordozó folyadék elektro-hidrodinamikai áramlását; a részecskék gyakorlatilag súrlódásmentesen mozognak; a kezdőállapot előállítása minden részletében kontrollálható. A rendszerben a viszonylag nagytömegű részecskék determinisztikus mozgást végeznek, a hőmozgás elhanyagolható. A rendszer időfejlődése optikai módszerekkel jól követhető, ami lehetővé teszi a bináris dipoláris vékonyréteg struktúráképződéssel járó folyamatainak részletes kvantitatív vizsgálatát [R2, R4].

2. Bináris dipoláris vékonyrétegek elméleti vizsgálatára bevezettem egy realiztikus modellt, amely figyelembe veszi a rendszer releváns kölcsönhatásait. A kétdimenziós modellben a részecskéket gömbök reprezentálják, amelyek középebe pontszerű dipólust helyezek a mozgás síkjára merőlegesen rögzített iránnyal. A beágyazó folyadék hatását a Stokes fékezési erővel, a részecskék véges méretét pedig a Hertz féle kontaktus törvénnyel veszem figyelembe. Mivel a hőmozgás nem játszik fontos szerepet, a rendszer időfejlődését a determinisztikus mozgásegyenletek numerikus megoldásával, azaz molekuláris dinamikai szimulációval állítom elő. A dipoláris vékonyrétegben lehetséges molekuláris kristályok előállítása, amelyek nagyon érzékenyek a perturbációkra. Molekuláris kristályok termikus gerjesztésekkel szembeni stabilitásának vizsgálatára kifejlesztettem egy Brown dinamikai szimulációs programot, amely már a sztochasztikus erőket is figyelembe veszi. A szimulációs programok mellett kidolgoztam egy adatfeldolgozó programcsomagot is a szimulációs és kísérleti eredmények kiértékelésére [R1, R3, R6].
3. Kimutattam, hogy a bináris dipoláris vékonyrétegben alacsony koncentráció esetén aggregációs folyamatok játszódnak le, amelyek egyben érdekes megvalósítását adják az úgynevezett hetero-aggregációs folyamatoknak. Kísérleti eszközökkel feltártam, hogy az aggregációval létrejött dipoláris klaszterek fraktálok, amelyek struktúrája átmenetet mutat az önelkerülő bolyongás univerzalitási osztályából a reakciólimitált klaszter-klaszter aggregáció osztályába. Azt találtam, hogy az átlagos klaszterméret és klaszter darabszám dinamikus exponensei a koncentráció növekvő függvényei, és a Vicsek-Family skálázás csak a híg kolloid határesetben teljesül. A számítógépes szimulációk jó egyezést mutatnak a kísérleti eredményekkel. Az összevetés egyik eredményeként kiderült, hogy az érintkező részecskék súrlódása kompaktabb klasztereket eredményez, amit alacsonyabb fraktáldimenzió jellemez [R1, R3, R5].

4. Kísérleti és elméleti eszközökkel megmutattam, hogy bináris dipoláris vékonyrétegek aggregációs folyamatai során úgynevezett klaszter-diszkrimináció lép fel, azaz a páros és páratlan számú részecskét tartalmazó klaszterek időfejlődése különböző. Páros számú részecskét tartalmazó klaszterek reakció képessége nagyobb a páratlanokénál, ami a klaszterkoncentráció páros-páratlan oszcillációira vezet. A klaszterek morfológiája és hosszúhatótávolságú, anizotróp kölcsönhatása alapján magyarázatát adtam a jelenségnek. Sikerült megmutatni, hogy diszkrimináció csak a láncszerű klaszterekre, azaz csak az univerzalitási osztályok közötti átmeneti klaszterméretig figyelhető meg, továbbá a komponensek növekvő relatív dipólmomentuma erősebb effektust eredményez [R3, R5].
5. Kellően nagy koncentráció esetén a dipoláris vékonyrétegben kristályosodási folyamat figyelhető meg: véletlenszerű kezdőfeltételből kiindulva a két komponens részecskéi nagyon gyorsan változatos szerkezetű síkbeli kristályrácsokba rendeződnek. Analitikus számolásokkal megmutattam, hogy a struktúra-kialakulás végállapotát a rendszer három paraméterének értéke határozza meg: a részecskék teljes koncentrációjától, továbbá a két komponens relatív koncentrációjától és relatív dipólmomentumától függően a részecskék háromszögrácsba, négyzetrácsba és kétfajta méh-sejt rácsszerkezetbe rendeződhetnek. Analitikusan megadtam az egyes rács típusokhoz tartozó paraméter tartományokat, továbbá arra a következtetésre jutottam, hogy az irodalomban használt kísérleti technikák az elektro-hidrodinamikai áramlás miatt nem teszik lehetővé az alacsony sűrűségű méh-sejt rács megfigyelését. Kísérleti és szimulációs eredményeim jó egyezést mutatnak az analitikus számolásom eredményeivel [R1, R2, R4].
6. Kimutattam, hogy bináris dipoláris vékonyrétegben létrejöhet olyan molekuláris kristályszerkezet, amelyet korábban kolloidokban optikai csapdák periódikus rácsán sikerült csak létrehozni. A dipoláris vékonyréteg n -mer-jei (építőkövei) ellentétes irányítású dipólusok kötött konfigurációi, amelyek távolság és irányfüggő kölcsönhatást mutatnak. Részletesen elemeztem trimerek kölcsönhatását és feltártam, hogy a translációs szabadsági fokok miatt bináris dipoláris vékonyrétegekben olyan molekula-kristályos szerkezetek is létrejöhetnek, amelyeket optikai csapdákkal nem lehet megfigyelni. Brown-dinamikai szimulációkkal kimutattam, hogy ezek a molekula kristályok véges hőmérsékleten instabilak, nem nulla hőmérsékleten véges élettartammal rendelkeznek. A kristályos állapot élettideje a hőmérsékletnek és a rendszer méretének

hatványfüggvényeként csökken, ami egyszerű Arrhenius típusú viselkedéssel nem magyarázható. Olyan paraméterek mellett, amikor a trimer-trimer kölcsönhatás vonzó és taszító tartománnyal is rendelkezik, egy kritikus hőmérséklet fölött termikus zaj hajtotta aggregáció lép fel négyzetrácsos szerkezetű klasztereket eredményezve, az úgynevezett *melégítéssel kiváltott fagyás*-hoz hasonlóan [R6].

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

Referált folyóiratok

- R1 **I. Varga**, F. Kun, and K. F. Pál, *Structure formation in binary colloids*, Physical Review E **69**, 030501(R) (2004).
- R2 **I. Varga**, H. Yamada, F. Kun, H.-G. Matuttis, and N. Ito, *Structure formation in a binary monolayer of dipolar particles*, Physical Review E **71**, 051405 (2005).
- R3 N. Yoshioka, **I. Varga**, F. Kun, S. Yukawa, and N. Ito, *Attraction-limited cluster-cluster aggregation of Ising dipolar particles*, Physical Review E **72**, 061403 (2005).
- R4 **I. Varga** and F. Kun, *Pattern formation in binary colloids*, Philosophical Magazine **86**, 2011 (2006).
- R5 **I. Varga**, N. Yoshioka, F. Kun, S. Gang, and N. Ito, *Structure and kinetics of heteroaggregation in binary dipolar monolayers*, Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment, P09015 (2007).
- R6 **I. Varga**, F. Kun, S. Gang, and N. Ito, *Molecular Crystalline States in Binary Dipolar Monolayers*, Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment, accepted (2007).

Előadások és konferencia közlemények

- T1 **I. Varga**, and F. Kun, *Aggregation of particles in a binary dipolar monolayer*, microCAD 2005 International Scientific Conference, Miskolc, Hungary, March 10-11, 2005.

Poszterek

- P1 **I. Varga**, F. Kun, and K. F. Pál, *Ordered structures in a binary monolayer of dipolar particles*, 1st Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Szeged, Hungary, October 26-28, 2003.
- P2 **I. Varga**, F. Kun, and K. F. Pál, *Structure formation in binary colloids*, 29th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics, Bratislava, Slovakia, March 28-April 1, 2004.

- P3 **I. Varga**, and F. Kun, *Aggregation and crystallisation in binary colloids*,
3rd Graduate School on Condensed Matter Physics,
Debrecen, Hungary, September 6-11, 2004.
- P4 **I. Varga**, and F. Kun, *Cluster discrimination in binary dipolar monolayers*,
30th Conference of the Middle European Cooperation in Statistical
Physics, Cortona, Italy, April 3-6, 2005.
- P5 **I. Varga**, and F. Kun, *Colloidal molecular crystals in dipolar monolayers*,
31st Conference of the Middle European Cooperation in Statistical
Physics, Primosten, Croatia, April 23-26, 2006.