

01;05

## **Кинетические возвратные фазовые переходы при дендритном росте кристаллов в двумерной среде с фазовым расслоением**

© Л.М. Мартюшев, В.Д. Селезнев, С.А. Скопинов

Институт промышленной экологии УО РАН, Екатеринбург

Поступило в Редакцию 27 января 1997 г.

Методом компьютерного моделирования исследуется процесс двумерного дендритного роста в среде, способной к фазовому расслоению. Показано, что в данной сильнонеравновесной системе возможны циклические изменения морфологии дендрита при непрерывном изменении концентрации фазово-расслаивающейся примеси. Отмечается близкая аналогия обнаруженного явления с возвратными фазовыми переходами в жидких кристаллах.

В настоящее время исследуется много различных систем (гидродинамических, химических, биологических и других), у которых при некоторых критических значениях термодинамических потоков и сил происходит скачкообразное изменение свойств и симметрии (так называемые кинетические фазовые переходы) [1–3]. Одной из самых интересных, практически важных и сложных для изучения систем является неравновесный рост кристаллов из раствора/расплава при значительных пересыщениях/переохлаждениях, в результате которых возникают скелетные и дендритные формы [4]. Морфологические особенности возникающих дендритных структур из-за математических трудностей анализа в настоящее время изучают преимущественно методами компьютерного моделирования [5].

Большой теоретический интерес [6], а также полезные практические приложения [7] имеет изучение вопроса дендритного роста, происходящего в достаточно сильно пересыщенном растворе в присутствии второго компонента, который, отесняясь движущейся кристаллической поверхностью и достигая определенной концентрации, переходит в другую фазу, создавая таким образом локальные препятствия росту. К средам такого типа можно отнести, например, белково-солевой раствор, в котором в результате кристаллизации соли происходит переход белка в жидкокристаллическую либо гель-фазу. Подобная система была рассмотрена ранее авторами с помощью компьютерной  $\tau$ -модели [6]. В работе было показано, что при росте скелетного кристалла в такой фазово-расслаивающейся среде наблюдается как непрерывное изменение морфологии, так и скачкообразное — кинетический фазовый переход. В настоящей работе с помощью той же модели рассматривается рост дендрита (структуры, которая возникает при больших отклонениях от равновесия по сравнению со скелетной) в фазово-расслаивающейся среде.

Рост кристаллов моделируется в рамках  $\tau$ -модели, предложенной в работе [8]. Отметим основные положения этой модели.

1. Расчет проводится на квадратной решетке с размером каждого квадрата  $L$ . В качестве промежутка времени, через который производится пересчет концентрационных полей, выбирается время релаксации концентрации между двумя соседними клетками  $\tau = L^2/(2D_s)$ , где  $D_s$  — коэффициент диффузии кристаллизующегося компонента (соли). Каждой ячейке приписывается определенная концентрация соли  $C_s$  и примеси  $C_p$ , в начальный момент времени концентрации во всех клетках одинаковы и равны соответственно  $C_{s,in}$  и  $C_{p,in}$ .

2. Плотность потока соли  $I$  в каждый момент времени  $\tau$  на границе кристалл–раствор определяется как:

$$I = b(C_s - C_{sat})(C_{s,s} - C_s)/C_{s,s},$$

где  $C_{s,s}$  — плотность твердой соли;  $C_s$  — текущая концентрация соли в клетке, находящейся по соседству с клеткой, в которой идет рост кристалла;  $C_{sat}$  — концентрация насыщения раствора,  $b$  — кинетический коэффициент кристаллизации. Плотность потока примеси на границе кристалл–раствор рассчитывается исходя из предположения о полном ее вытеснении растущим кристаллом. Потоки в объеме рассчитываются исходя из уравнения диффузии для плотности потока в разбавленных

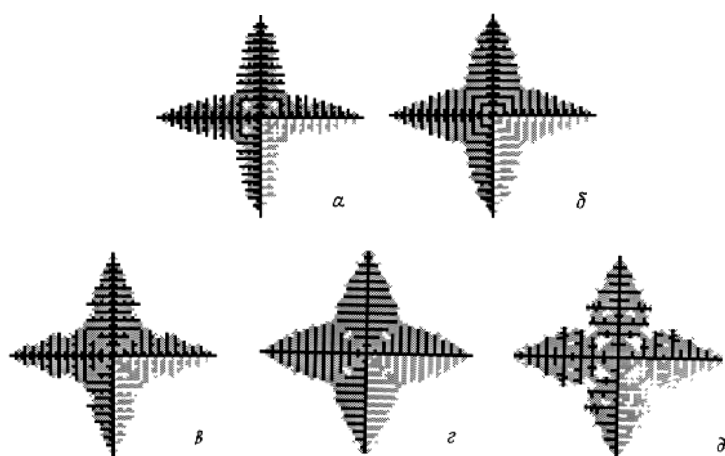
растворах [8] (для этого вводится коэффициент диффузии примеси  $D_p$ ). Считается, что потоки соли и второго компонента в растворе не связаны.

3. При достижении в клетке концентрации соли  $C_{s,s}$  она окрашивается. Следующими клетками-зародышами становятся ближайшие к ней клетки. В работе будем считать, что при достижении примеси, при вытеснении, концентрации  $C_{p,s}$  она переходит в другую фазу, что выражается в запрете поступления через эту клетку любых потоков и невозможности кристаллизации соли в ней.

Построенная модель имеет пять управляющих параметров: относительное пересыщение  $(C_{s,in} - C_{sat})/C_{sat}$ , относительная плотность  $(C_{s,s} - C_{s,in})/C_{s,s}$ , параметр устойчивости  $bL/D_s$ , относительная подвижность примеси  $D_s/D_p$  и относительное содержание примеси  $C_{p,in}/C_{p,s}$ . Исходя из поставленной во введении цели, первые три параметра будут принимать лишь фиксированные значения (0.9, 0.68, 0.15 соответственно), при которых, исходя из результатов работы [8], в системе образуются дендриты с ветвями до третьего порядка (значения коэффициентов относятся к соли: NaCl). Четвертый параметр выбран равным 19.5 (соответствует отношению коэффициентов диффузии NaCl к белку альбумин).

Последовательность структур, получающихся при росте дендрита в присутствии увеличивающейся относительной концентрации примеси, представлена на рисунке 1, *a-d*. При увеличении содержания примеси вначале происходит постепенное заполнение межветвевых промежутков выпавшей в другую фазу примеси, что практически не влияет на структуру растущего дендрита (см. рисунок, *a*). При относительном содержании примеси в районе 0.56 действие примеси приводит к возникновению дендрита преимущественно с ветвями лишь второго порядка (см. рисунок, *b*). Из ранних исследований [6] следовало, что начавшееся с этого момента упрощение структуры должно непрерывно продолжаться, а именно должно происходить постепенное увеличение межветвевых промежутков. Однако в данном случае дендрит в районе относительных концентраций примеси 0.58–0.63 снова приобретает ветви до третьего порядка (см. рисунок, *в*). Но уже при содержании примеси 0.64 в морфологии дендрита вновь присутствуют ветви только второго порядка (см. рисунок, *г*). При дальнейшем добавлении примеси дендриты снова приобретают ветви до третьего порядка (см. рисунок, *д*), а затем происходит очень быстрый переход к недоразвитым кристаллическим структурам.

1\* Письма в ЖТФ, 1997, том 23, № 13



Морфология дендритного роста при изменении относительного начального содержания примеси  $C_{p,in}/C_{p,s}$ : 0.53 (а); 0.56 (б); 0.59 (в); 0.64 (г); 0.67 (д). Черным цветом показано распределение соли, серым — выпавшей в другую фазу примеси; в правой нижней четверти для удобства наблюдения показано лишь распределение выпавшей в другую фазу примеси.

Такая циклическая повторяемость структур объясняется достаточно сильной неравновесностью роста в фазово-расслаивающейся среде. На морфологию получающейся структуры влияют два взаимосвязанных параметра: пересыщение на границе раздела кристалл–раствор и локальные препятствия росту, возникающие благодаря неоднородному выпадению примеси в другую фазу (типичная обратная связь). Действительно, при увеличении концентрации примеси переход от структуры на рисунке, а к структуре на рисунке, б происходит из-за препятствующего диффузии фазового расслоения примеси вблизи образующихся вторичных ветвей, происходящего практически одновременно с ростом этих ветвей (аналогичная причина и при переходе от структуры с третичными ветвями к структуре с ветвями второго порядка на рисунке, в, г). Переход от дендрита на рисунке, б к дендриту на рисунке, в объясняется тем, что ветви дендрита, благодаря раннему фазовому расслоению примеси, становятся тоньше и появляются условия при имеющихся концентрационных полях соли и примеси для образования третичных ветвей. Последний переход (см. рисунок, г, д), инициированный изме-

нением содержания примеси в системе, происходит из-за увеличения межветвевое расстояния и укрупнения межветвевых промежутков в процессе роста; как следствие, плотность кристаллической структуры уменьшается, возникают условия для более свободного перемещения примеси от растущей кристаллической поверхности и одновременно окрестность раствора вблизи кристалла меньше обедняется солью. Это приводит к интенсивному ветвлению дендрита с развитием ветвей третьего порядка.

Циклическая смена морфологии, продемонстрированная на компьютерном эксперименте, наблюдается и в некоторых экспериментах. Так, например, в работе [9] показано, что габитус кристаллов льда, образующихся из пара, может испытывать периодическое повторение при изменении переохлаждения.

Приведенные выше результаты компьютерного моделирования позволяют заключить, что в рассматриваемой системе происходят циклические изменения морфологии. Можно говорить, что происходят циклические кинетические фазовые переходы в рассматриваемой сильно неравновесной системе. Известно [1, 2], что при описании кинетических фазовых переходов широко используются терминология и подходы, выработанные в физике равновесных фазовых переходов (например, понятие параметра порядка, теория Ландау и др.). В физике жидких кристаллов известно явление под названием возвратных фазовых переходов, открытых у некоторых органических веществ, образующих жидкокристаллическую фазу [10]. Возвратные переходы характеризуются циклической последовательностью фаз, последовательно сменяющих друг друга при непрерывном изменении температуры. Данное явление еще не получило полного описания в специальной литературе, хотя качественно объясняется наличием двух взаимодействующих ориентационного и трансляционного параметров порядка [11]. В настоящей работе, пользуясь качественной аналогией, можно назвать полученную последовательность морфологий при изменении содержания примеси – кинетическим возвратным переходом. Количественные изменения структур при приведенных в работе кинетических возвратных переходах являются не столь значительными (например, изменение фрактальной размерности у структур (см. рисунок) практически не происходит  $1.61 \pm 0.02$ ), однако периодическое изменение симметрии морфотипов имеет место, и это можно соотнести с циклическим изменением симметрии при возвратном фазовом переходе.

**Список литературы**

- [1] *Хакен Г.* Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с. (Haken H. Synergetics. Springer-Verlag, 1978.)
- [2] *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. (*Glansdorff P., Prigogin I.* Thermodynamic Theory of Structure, Stability and fluctuations. NY, Wiley, 1971.)
- [3] *Федер Е.* Фракталы. М.: Мир, 1991. 260 с. (*Feder J.* Fractals. NY, Plenum Press, 1988.)
- [4] *Langer J.S.* // Rev. Mod. Phys. 1980. V. 52. N 1. P. 1–28.
- [5] *Галенко П.К., Журавлев В.А.* Физика дендритов. М.: Софт-Москва, 1993. 181 с. (*Galenko P.K., Zhuravlev V.A.* Physics of Dendrites. London–Singapore, Word Scientific, 1994); *Sasikumar R., Sreenivasan R.* // Acta metall. mater. 1994 V. 42. N 7. P. 2381–2386; *Shu-Zu Lu, Brown S.G.R., Williams T.* et al. // Acta metall. mater. 1994. V. 42. N 8. P. 2893–2898; *Миц Р.И., Скопинов С.А., Кадушников Р.М.* и др. // Физ. химия. 1992. Т. 66. В. 2. С. 352–355.
- [6] *Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д., Скопинов С.А.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 16. С. 12–17.
- [7] *Sole A.* Stagoskopie. Wien: Franz Deuticke, 1960. 92 с. (нем.).
- [8] *Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д., Скопинов С.А.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 4. С. 28–32.
- [9] *Mason B.J.* // Contemporary Physics. 1992. V. 33. N 4. P. 227–242.
- [10] *Cladis P.E.* // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. P. 48–52; *Cladis P.E., Bogardus R.K., Aadsen D.* // Phys. Rev. A. 1978. V. 18. N 5. P. 2292–2308.
- [11] *Cladis P.E.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 67. P. 177–192.