

01;05.3

## Морфологическая устойчивость кристалла при произвольных возмущениях границы

© Л.М. Мартюшев, С.В. Серебренников

Институт промышленной экологии УрО РАН, Екатеринбург  
E-mail: mlm@ecko.uran.ru

Поступило в Редакцию 20 января 2006 г.

Численно исследована морфологическая устойчивость растущего кристалла круглой формы по отношению к гармоническим возмущениям произвольной амплитуды. Обнаружено, что критический размер устойчивости кристалла уменьшается с увеличением амплитуды возмущений и стремится к значению, которое ранее независимо было определено аналитически с использованием принципа максимума производства энтропии. Данный результат является новым и важным аргументом для обоснования гипотезы о возможности использования производства энтропии при анализе неравновесных фазовых переходов.

PACS: 61.50.Ah, 05.70.Fh

Аналогия между классическими равновесными и неравновесными (кинетическими) фазовыми переходами отмечается достаточно давно [1–3]. Несмотря на это, некоторые принципиальные вопросы остаются до конца не выясненными. Ниже мы рассмотрим один из них на конкретном примере<sup>1</sup> — потере морфологической устойчивости при неравновесной кристаллизации (следствием которой является развитие дендритных и тому подобных кристаллических структур). В данном случае при изменении термодинамических сил (пересыщения или переохлаждения), начиная с некоторого размера, наблюдается переход от одной формы роста к другой и при этом скорость роста кристалла может изменяться как скачкообразно, так и непрерывно. О таких переходах говорят как о неравновесных фазовых переходах первого либо второго рода [3] и, основываясь на результатах экспериментов, строят морфологические фазовые диаграммы с областями, в которых

---

<sup>1</sup> Выбор примера определяется исключительно областью профессиональных интересов авторов. Обсуждаемое ниже характерно и для других неравновесных переходов, в частности перехода от ламинарного течения к турбулентному.

могут существовать, а иногда и сосуществовать различные морфологии (фазы) (см., например, [3–5]). Несмотря на отмеченное внешнее сходство переходов, более интересным и важным представляется вопрос о возможности использования для неравновесных переходов аналитических методов, разработанных в равновесной (прежде всего термодинамической) теории фазовых переходов. В этой связи наиболее принципиальным моментом является нахождение неравновесного аналога термодинамического потенциала. В последнее время в качестве него предлагается использовать производство энтропии [3,6–8]. Основу этой уверенности составляет так называемый принцип максимума производства энтропии.<sup>2</sup> Термодинамической и кинетической аргументации данного принципа посвящены отдельные работы [9–13], и здесь они обсуждаться не будут. Отметим лишь, что суть принципа состоит в том, что неравновесная система стремится развиваться так, чтобы максимизировать производство энтропии. В рассматриваемом случае та морфологическая фаза будет более устойчивой, которая обладает большим производством энтропии. Если выбрать производство энтропии в качестве неравновесного потенциала, рассчитать для каждой из растущих фаз и приравнять, то, следуя классическому алгоритму теории фазовых переходов, это уравнение позволит определить бинадаль перехода — размер кристалла, отделяющий область устойчивого роста<sup>3</sup> от метастабильного и неустойчивого. Однако подобный алгоритм можно рассматривать как достаточно правдоподобную гипотезу только с теоретической точки зрения, так как в настоящее время имеются лишь несколько качественных [3,6,14,15] и только одно количественное [16] экспериментальное подтверждение. Это связано с существенными трудностями в постановке и особенно анализе подобных экспериментов. Однако имеется еще одна возможность такой проверки — проведение прямого численного расчета бинадали для задачи, допускающей достаточно строгий расчет производства энтропии как до, так и после морфологического перехода. Достоинством этого подхода является возможность сравнения результатов, полученных в рамках практически одних и тех же приближений двумя абсолютно разными методами. С точки зрения количественной проверки обсуждаемого метода расчета

<sup>2</sup> Чтобы не возникало недоразумений, отметим, что принцип Пригожина является частным утверждением данного принципа [9,10].

<sup>3</sup> Здесь имеется в виду устойчивость по отношению к различным возмущениям, и прежде всего случайным искажениям границы кристалла.

бинодали этот момент представляется особенно ценным. Однако ранее таких расчетов не проводилось, и это явилось целью работы.

Поведение производства энтропии при потере морфологической устойчивости кристалла изначально правильной формы (круглой цилиндрической и шарообразной) было исследовано ранее в работах [7,8,17,18]. С точки зрения численной реализации наиболее простой является двумерная задача о потере морфологической устойчивости круглого кристалла [8], поэтому она и была рассмотрена.

Задача (в так называемом классическом приближении Маллинза и Секерки [19]) формулируется следующим образом. Рассматривается диффузионно-контролируемый, изотермоизобарический рост круглой частицы из пересыщенного раствора. Считается, что пересыщение достаточно мало и, как следствие, выполняется условие квазистационарной диффузии. Считается, что свободная поверхностная энергия изотропна (кристаллографические факторы не принимаются во внимание) и растворитель полностью вытесняется растущим кристаллом. Поверхность круглого кристалла  $R(\varphi) = \text{const}$  возмущается функцией вида  $\delta \cos(k\varphi)$ , где  $\delta$  — амплитуда возмущения,  $k$  — мода возмущающей гармоники,  $\varphi$  — полярный угол. В случае, если в результате решения изменение амплитуды со временем оказывается положительным (возмущение увеличивается), кристалл считается морфологически неустойчивым, в обратном случае — устойчивым. Математическая формулировка задачи абсолютно аналогична приведенной в [8,19] и в безразмерном виде

$$\Delta C = 0, \quad (1)$$

$$C|_{r=R+\delta \cos(k\varphi)} = K|_{r=R+\delta \cos(k\varphi)}, \quad (2)$$

$$K = \frac{r^2 + 2(\partial r / \partial \varphi)^2 - r \partial^2 r / \partial \varphi^2}{(r^2 + (\partial r / \partial \varphi)^2)^{3/2}}, \quad (3)$$

$$C(r_\lambda) = 1. \quad (4)$$

Первое уравнение представляет собой уравнение Лапласа для безразмерной концентрации  $C$ . Второе уравнение задает концентрацию раствора на границе кристалл–раствор в случае диффузионного лимитируемого роста. Здесь  $K$  — безразмерная кривизна кристалла в полярной системе координат,  $r$  — радиус-вектор. Последнее уравнение — граничное условие для концентрации на расстоянии  $r_\lambda$  от кристалла ( $r_\lambda \gg R$ ,  $r_\lambda = R \exp(A_\lambda)$ ), где параметр  $A_\lambda$  связан с относительным пересыщением раствора. Столь специфическое граничное

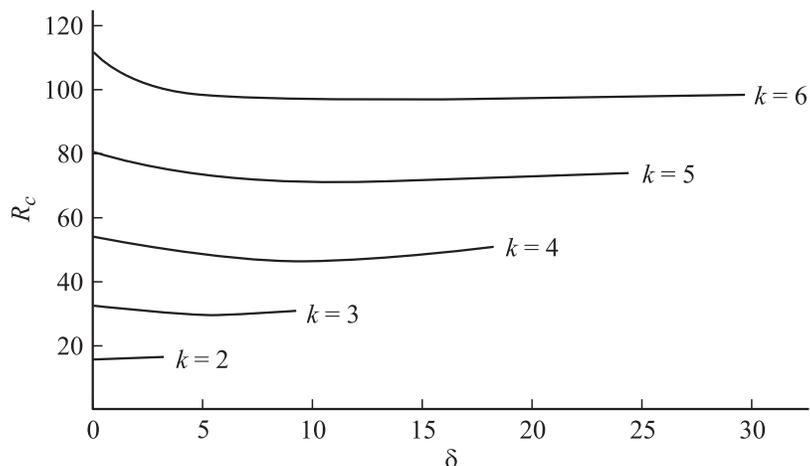
условие требуется для того, чтобы решение уравнения (1) с хорошей точностью описывало квазистационарный рост кристалла, который, вообще говоря, описывается уравнением диффузии, включающим производную по времени [19]. Параметр  $A_\lambda$  для определенности был выбран в работе 2.6, что, согласно [19], соответствует достаточно малому относительному пересыщению 0.02. Отметим, что при обезразмеривании (1)–(4) использовали два масштаба: концентрации, который выбирался так, чтобы концентрация на внешней границе была равна единице, и длины, в качестве которой был выбран критический радиус зародышеобразования, зависящий от пересыщения и поверхностного натяжения (явный вид приведен в [8,19]).

Решение задачи проводилось численно в специализированных пакетах FEMLab и MatLab методом конечных элементов. Расчет состоял из двух этапов. На первом этапе определялось поле концентрации вблизи возмущенного гармоникой  $\delta \cos(k\varphi)$  кристалла, а на втором вычислялась скорость роста накладываемого возмущения (которая пропорциональна  $\partial C / \partial \mathbf{n}$ , где  $\mathbf{n}$  — нормаль к поверхности [19]). Для каждой амплитуды и моды возмущения в цикле определялся размер устойчивости кристалла  $R$ , при котором скорость роста возмущения изменяла знак с отрицательного на положительный.

Численный расчет потребовал решить ряд технических проблем, без которых корректное решение данной задачи оказалось бы невозможным. Основными из них являлись: построение неравномерных сеток, сгущающихся к поверхности кристалла (в связи с существенным различием в масштабах: амплитуды возмущения кристалла и величины расчетной области), и оптимизация относительно скорости и точности счета, достаточно больших объемов вычислений. Технические детали в этой статье мы опускаем. Тестирование расчетного алгоритма проводилось для случая достаточно малых амплитуд возмущений (0.5 и меньше). В этом случае, согласно линейной теории устойчивости, критический размер потери устойчивости  $R_s$  равен  $1 + A_\lambda k(k + 1)$  [19].<sup>4</sup> Найденный нами результат асимптотически стремился к этому значению при уменьшении амплитуды.

Далее, была подробно исследована зависимость критического размера устойчивости кристалла от амплитуды возмущения (см. рисунок). Как видно из рисунка, с увеличением амплитуды размер устойчивости

<sup>4</sup> Этот размер, используя терминологию классической теории фазовых переходов, можно назвать спиноподалью.



Зависимость критического размера устойчивости  $R_c$  (отн. ед.) от амплитуды возмущения  $\delta$  (отн. ед.) для мод возмущений  $k$  от 2 до 6. Амплитуды возмущений изменялись от достаточно малых значений (около 0.03% от  $R_s$ ) до достаточно больших — около 30% от  $R_s$ . Каждый график получен посредством сглаживания нескольких десятков расчетных точек.

кристалла постепенно уменьшается, выходит на насыщение, а затем в ряде случаев начинает увеличиваться.<sup>5</sup> Последняя стадия соответствует настолько большим амплитудам возмущающих гармоник  $\delta$ , что полученные для нее результаты, по-видимому, не имеют ни практического, ни теоретического интереса (исходная поверхность искажается настолько, что рассматриваемая задача об устойчивости круглого кристалла вырождается в задачу с другой, существенно более сложной геометрией). Отметим также, что при столь больших „возмущениях“ анализ поведения знака скорости базовой (накладываемой) гармоники для определения размера устойчивости достаточно спорен, так как основной

<sup>5</sup> Лишь случай с  $k = 2$  отклоняется от этой закономерности: для него наблюдается постоянное очень слабое повышение критического размера с возмущением. Математические и/или физические причины такого особого поведения требуют дальнейшего изучения. Отметим, что слабонелинейный аналитический анализ, проведенный в [20,21], также указывает на повышение критического размера с увеличением возмущения только для случая с  $k = 2$ .

вклад в нарушение формы кристалла начинают вносить возникающие вторичные гармоники.

Таким образом, по результатам расчетов можно заключить, что критический радиус устойчивости изменяется от радиуса спинодали  $R_s$  в случае бесконечно малых возмущений до некоторого предельного размера устойчивости, соответствующего неким предельно возможным в рамках поставленной задачи возмущениям. Назовем этот размер, используя очевидную аналогию, радиусом бинодали  $R_b$ . Аналитический расчет радиуса бинодали с помощью производства энтропии, выполненный ранее [8], привел к следующей формуле:  $1 + 2A_\lambda k(k^2 - 1)/(2k - 1)$ , которая для рассмотренных случаев  $k = 3, 4, 5, 6$  дает соответственно значения: 26, 46, 70, 100. Как видно, совпадение с численными результатами (см. рисунок) является достаточно хорошим (максимальная погрешность 13% оказалась для случая  $k = 3$ ).

Итак, подведем итог. С помощью численного расчета морфологической устойчивости, в данной работе впервые удалось показать, что радиус устойчивости кристалла уменьшается от радиуса спинодали до так называемого радиуса бинодали, аналитически предсказанного для этой задачи с помощью принципа максимума производства энтропии. Полученный результат является важным и интересным по крайней мере с двух точек зрения.<sup>6</sup>

1. Открывается возможность для количественного расчета критических радиусов морфологической устойчивости при не бесконечно малых возмущениях с использованием лишь относительно простого метода, связанного с расчетом производства энтропии. Ранее подобные результаты [7,8,17,18] могли восприниматься с недоверием. Однако количественное совпадение радиусов, численно рассчитанных в этой работе и ранее предсказанных аналитически, дает некоторое основание для подобных расчетов.

2. Полученный результат является дополнительным аргументом в обосновании гипотезы о возможности использования именно производства энтропии в качестве неравновесного аналога потенциалов, используемых в равновесной термодинамике.

<sup>6</sup> Конечно, в будущем полученный в работе результат потребует как дополнительного анализа (в частности, особенности случая с  $k = 2$  и критерия перехода от устойчивого роста к неустойчивому при достаточно больших возмущениях), так и дополнительной проверки (например, с помощью численного расчета других задач, для которых удалось провести вычисление радиуса бинодали, используя принцип максимума производства энтропии).

## Список литературы

- [1] *Хакем Г.* Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с. (*Haken H.*, Synergetics. N. Y.: Springer-Verlag, 1978).
- [2] *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с. (*Glansdorff P., Prigogine I.* Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations. N. Y.: Wiley-Interscience, 1971).
- [3] *Ben-Jacob E., Garik P.* // Nature 1990. V. 343. P. 523–530.
- [4] *Akamatsu S., Faivre G., Ihle T.* // Phys. Rev. E. 1995. V. 51. N 5. P. 4751–4773.
- [5] *Шибков А.А., Головин Ю.И., Желтов М.А.* и др. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 3. С. 549–555.
- [6] *Kirkaldy J.S.* // Metall. Trans. A. 1985. V. 16A. P. 1781–1797.
- [7] *Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д.* // ДАН. 2000. Т. 371. № 4. С. 466–468.
- [8] *Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д., Кузнецова И.Е.* // ЖЭТФ. 2000. Т. 118. № 1(7). С. 149–163.
- [9] *Циглер Г.* Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. М.: Мир, 1966. 220 (*Ziegler H.* // Progress in solid mechanics / Ed. by I.N. Sneddon, R. Hill. Amsterdam: North-Holland, 1963. V. 4. Ch. 2).
- [10] *Ziegler H.* An Introduction to Thermomechanics. Amsterdam: North-Holland, 1983. 250 p.
- [11] *Kohler M.* // Z. Physik. 1948. Bd. 124. P. 772–780.
- [12] *Ziman J.M.* // Can. J. Phys. 1956. V. 34. P. 1256–1262.
- [13] *Мартюшев Л.М., Сальникова Е.М.* Развитие экосистем и современная термодинамика. М.: Ижевск: ИКИ, 2004. 80 с.
- [14] *Mu Wang, Nai-ben Ming* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. N 1. P. 113–116.
- [15] *Martyushev L.M., Axelrod E.G.* // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 78. № 8. С. 948–951.
- [16] *Hill A.* // Nature 1990. V. 348. P. 426–428.
- [17] *Martyushev L.M., Sal'nikova E.M.* // J. Phys.: Cond. Matter. 2003. V. 15. P. 1137–1146.
- [18] *Мартюшев Л.М., Кузнецова И.Е., Селезнев В.Д.* // ЖЭТФ. 2002. Т. 121. № 2. С. 363–371.
- [19] *Coriell S.R., Parker R.L.* // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 632–637.
- [20] *Debrov P.P., Sekerka R.F.* // Phys. Rev. E. 1996. V. 53. P. 6244–6254.
- [21] *Мартюшев Л.М., Сальникова Е.М., Черволицева Е.А.* // ЖЭТФ. 2004. Т. 125. № 5. С. 1128–1138.