

01;03

## ИЗУЧЕНИЕ РОСТА СКЕЛЕТНОГО КРИСТАЛЛА В ДВУМЕРНОЙ СРЕДЕ С ФАЗОВЫМ РАССЛОЕНИЕМ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ДИФФУЗИОННЫХ ПОТОКОВ

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

В настоящее время большое внимание в теоретических и экспериментальных работах уделяется изучению вопросов о формировании структур при неравновесных процессах [1-3]. К этому кругу проблем можно отнести и неравновесный рост кристаллов, и в частности образование дендритных и скелетных форм из раствора, когда пересыщение на фронте роста достаточно велико. Вместе с тем в работах [4-6] показано, что наличие в растворе третьего компонента, способного к фазовому расслоению, также может привести к фракталоподобным структурам. Поэтому представляется достаточно интересным изучение морфологических закономерностей при наличии обеих причин, ведущих к неравновесному росту.

В настоящей работе рассмотрено образование скелетного кристалла на подложке в среде, в которой может происходить резкое изменение свойств раствора в зависимости от концентрации компонентов. К средам такого типа можно отнести, например, водно-солевой белковый раствор, переходящий при определенных концентрациях в жидко-кристаллическую либо гель-фазу.

Рост скелетного кристалла соли моделируется в рамках  $\tau$ -модели: предложенной в работе [7] и основанной на расчете диффузионных потоков. Основной алгоритм этой модели состоит в следующем:

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  $\tau = L^2/(2D_c)$ , где  $D_c$  — коэффициент диффузии кристаллизующегося компонента (соли). Каждой ячейке приписывается определенная концентрация соли  $C_c$ , в начальный момент времени концентрации во всех клетках одинаковы и равны  $C_{c,нач}$ .

2. Плотность потока соли  $I[\text{г/см}^2]$  в каждый момент времени  $\tau$  на границе кристалл-раствор определяется как

$$I = b(C_c - C_{нас})(C_{ТВ} - C_c)/C_{ТВ},$$

где  $C_{\text{ТВ}}$  — плотность твердой соли [г/см<sup>3</sup>],  $C_c$  — текущая концентрация соли в окрестности поверхности кристалла [г/см<sup>3</sup>],  $C_{\text{нас}}$  — концентрация насыщения раствора при данных условиях [г/см<sup>3</sup>],  $b$  — кинетический коэффициент кристаллизации. Потоки в объеме рассчитываются исходя из основного уравнения диффузии для плотности потока соли в разбавленных растворах [7].

Для анализа задачи, поставленной во введении, необходимо дополнить алгоритм  $\tau$ -модели следующими положениями:

1. Каждая ячейка характеризуется, помимо концентрации соли, определенной концентрацией второго компонента (белка)  $C_b$ . В начальный момент времени она является постоянной и равной  $C_{b,\text{нач}}$ .

2. Плотность потока белка на границе кристалл-раствор рассчитывается исходя из предположения о полном его вытеснении растущим кристаллом по формуле

$$I_1 = -IC_b/C_{\text{ТВ}}.$$

Считается, что потоки соли и белка в растворе не связаны и, таким образом, потоки белка в объеме также рассчитываются исходя из основного уравнения диффузии в разбавленных растворах (для этого вводится коэффициент диффузии белка  $D_b$ ).

3. За исключением случая, когда  $bL/D_b \ll 1$ , белок в результате вытеснения будет накапливаться вблизи поверхности кристалла. В работе будем считать, что при достижении белком определенной концентрации  $C_{b,\text{ТВ}}$  он переходит в другую фазу (гель-фазу), что выражается в запрете поступления через эту клетку любых потоков и невозможности кристаллизации соли в ней. В настоящей работе вводится также упрощающая гипотеза [6], что при  $C_b < C_{b,\text{ТВ}}$  белок никак не влияет на кристаллизацию соли.

Исходя из анализа приведенных выше положений, определяющих поведение в растворе белка, можно заключить, что влияние белка на морфологию кристаллизующейся соли осуществляется с помощью двух безразмерных параметров:  $C_{b,\text{нач}}/C_{b,\text{ТВ}}$  и  $D_c/D_b$ . В настоящей работе анализируется влияние только относительной концентрации белка в растворе.

Все приведенные ниже расчеты проводились при следующих постоянных параметрах:  $L = 10^{-4}$  см;  $D_c = 1.5 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с,  $C_{\text{ТВ}} = 2.2$  г/см<sup>3</sup> (соответствуют справочному значению для NaCl),  $C_{\text{нас}} = 0.36$  г/см<sup>3</sup> (соответствует концентрации насыщения NaCl в водном растворе при нормальных условиях),  $D_b = 7.7 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с (соответствует справоч-

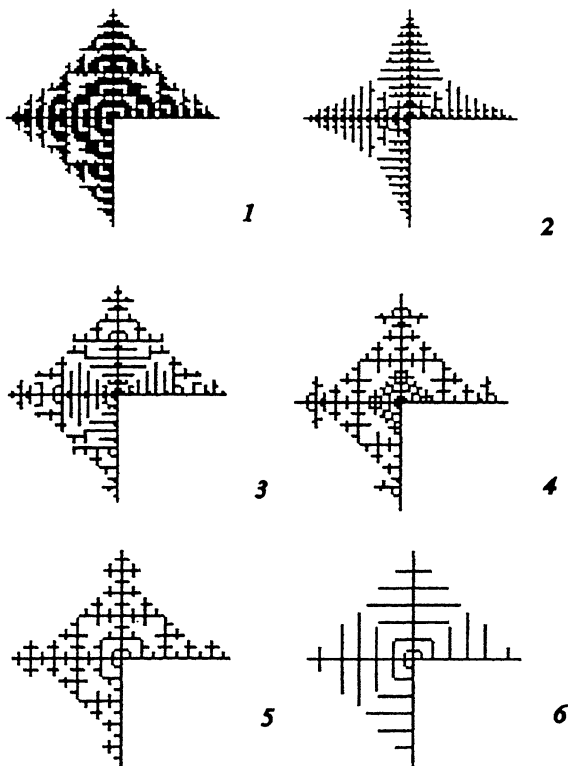


Рис. 1. Морфология кристаллов соли при изменении относительного начального содержания белка  $C_{б,нач}/C_{б,тв}$ : 0.45 (1); 0.67 (2); 0.70(3); 0.71 (4); 0.74 (5); 0.79 (6). Черным показано распределение соли, серым — белка; в правой нижней четверти для удобства наблюдения показано лишь распределение белка.

ному значению для яичного альбумина). Значения кинетического коэффициента кристаллизации  $b$  и начального относительного пересыщения  $(C_{с,нач} - C_{нас}/C_{нас})$  выбирали равными соответственно  $2.2 \cdot 10^{-3}$  см/с и 0.9, так как при этих значениях происходит рост скелетных кристаллов соли в отсутствие белка [7].

Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2. При увеличении относительной концентрации белка  $C_{б,нач}/C_{б,тв}$  от 0 до 0.67 происходит непрерывный переход от скелетного кристалла к дендриту с ветвями до третьего порядка (рис. 1, 1-2). Фрактальная размерность кристалла соли на этом промежутке резко понижается от значения  $1.882 \pm 0.049$  до  $1.592 \pm 0.051$ . Площадь (либо масса) выделившегося в гель-фазу белка монотонно увеличивается на этом интерва-

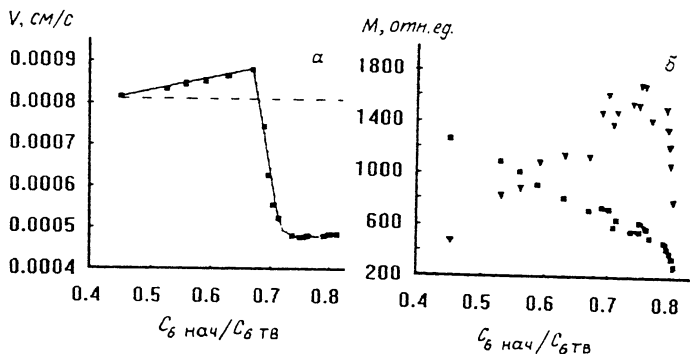


Рис. 2. а — зависимость средней (за рассматриваемый в модели временной интервал) скорости роста кристалла в направлении  $\langle 100 \rangle V$  от относительного начального содержания белка  $C_{б,нач}/C_{б,ТВ}$ . Пунктирной линией показана скорость при отсутствии белка. б — зависимость площади (масс) ( $M$ ) кристалла (1) и высадившегося в гель-фазу белка (2) от относительного начального содержания белка  $C_{б,нач}/C_{б,ТВ}$ .

ле рис. 2, б. Увеличение скорости роста кристалла по сравнению со скоростью роста в растворе без белка (рис. 2, а) объясняется тем, что вследствие фазового расслоения белка и уменьшения свободной площади для роста кристалла окрестность раствора около его поверхности меньше обедняется солью.

При изменении относительного содержания белка от 0.67 до 0.71 скорость роста кристалла скачкообразно падает (рис. 2, а); это объясняется тем, что в результате фазового расслоения в системе, происходящего уже на равных этапах роста, питание первичных ветвей происходит с меньшего телесного угла. Благодаря этому уменьшению скорости, огибающая вторичных ветвей примет вид ромба (рис. 1, 3), однако уже при незначительном изменении концентрации белка развитие кристалла в большей мере начинает определяться ростом вершин (рис. 1, 4). Это является следствием того, что концентрация белка в центральных частях граней всегда выше при росте, чем в вершинных, и при данном начальном значении концентрации белка здесь происходит его лавинообразное фазовое расслоение, приводящее к приостановлению роста. Можно также отметить, что на этом этапе начинается постепенное увеличение межветвевое расстояния, так если дендриты, представленные на рис. 1, 3, 4, являются переходными и содержат промежутки, равные как  $2L$ , так и  $3L$ , то при относительной концентрации 0.74 межветвевые промежутки устанавливаются равными  $3L$  (рис. 1, 5). Из этого рисунка также можно увидеть процесс двухкратного укрупнения межветвевых промежутков благо-

даря соперничеству соседних ветвей, что имеет место и в эксперименте [8]. Фрактальная размерность на этом промежутке изменения  $C_{б,нач}/C_{б,тв}$  практически не изменяется и составляет  $1.521 \pm 0.056$ , а площадь, занимаемая выделившимся в гель-фазу белком, резко увеличивается (рис. 2, б).

При дальнейшем увеличении содержания белка от 0.71 до 0.79 в системе, дендриты становятся все менее разветвленными, благодаря этому масса выделившегося на границах белка, достигнув максимального значения при 0.75, резко уменьшается (рис. 2, б). Скорость роста дендритов уже практически не меняется (рис. 2, а). Из-за более простой геометрии ветвей их огибающая снова принимает форму ромба рис. 1, б. В узком промежутке от 0.79 до 0.83 дендриты имеют только вторичные ветви, расстояние между которыми постепенно увеличивается, и наконец при 0.83 возникает крестообразная структура.

Проведенное выше исследование показывает, что при неравновесном росте кристаллов соли в фазово-расслаивающейся среде морфология агрегатов не только представляет собой постепенное искажение исходного скелетного кристалла при увеличении относительной концентрации белка (как, например, от 0 до 0.67), но и в результате появляются новые по типу структуры, сопровождающиеся скачком параметров (например, структура на рис. 1, з с ромбовидной огибающей вторичных ветвей). В настоящей работе также показано, что переход от скелетного кристалла к дендритному может происходить благодаря лишь изменению относительного содержания белка, что находится в соответствии с экспериментально полученными результатами по кристаллизации системы NaCl-альбумин [4,6]. Заметим, что прежняя модель роста в этих системах [6,9] не давала такой возможности и авторам приходилось вводить дополнительные предположения. Полученные результаты работы могут быть использованы для получения кристаллических агрегатов с заранее заданной формой (а значит, и свойствами) и для разработки (интерпретации) медицинских кристаллизационных методик [10].

В заключение подведем краткий итог.

1. В работе показано, что в результате неравновесного роста в фазово-расслаивающейся среде при увеличении концентрации белка имеет место как постепенная модификация исходной структуры, так и возникновение новых структур.

2. Найдено, что скорость роста дендрита с увеличением концентрации белка вначале медленно увеличивается, а затем скачкообразно падает. Также обнаружена область кон-

центраций белка, при которой в системе имеет место максимальное содержание гель-фазы.

3. С увеличением концентрации белка происходит увеличение межветвевых промежутков.

### Список литературы

- [1] Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. 280 с.
- [2] Хакен Г. Синергетика: Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир, 1985. 423 с.
- [3] Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров, М.: Наука, 1991. 136 с.
- [4] Минц Р.И., Скопинов С.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 23. С. 2204-2207.
- [5] Yasui M., Matsushita M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1992. V. 61. N 7. P. 2327-2332.
- [6] Минц Р.И., Скопинов С.А. и др. // Физ. химия. 1992. Т. 66. В. 2. С. 352-355.
- [7] Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д., Скопинов С.А. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 4. С. 28-33.
- [8] Huang S.-C., Glicksman M.E. // Acta Metallurgica. 1981. V. 29. P. 717-734.
- [9] Берг Д.Б., Кадушников Р.М., Скопинов С.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 9. С. 1853-1856.
- [10] Sole A. Stagoskopie. Wien, Franz Deuticke, 1960. 92 с. (нем.).

Поступило в Редакцию  
3 июня 1996 г.