

01;03;05

## О математическом описании процесса кристаллизации как задачи детерминированного хаоса

© С.О. Гладков

Московский государственный областной университет,  
105005 Москва, Россия  
e-mail: Sglad@newmail.ru

(Поступило в Редакцию 25 сентября 2007 г.)

С помощью теории неоднородных и нестационарных флуктуаций плотности и температуры, с использованием принципов метода детерминированного хаоса, дано решение проблемы аналитического описания пространственно-временного зарождения зародышей кристаллической фазы.

PACS: 81.10.Aj, 05.45.Pq, 82.40.Ck

Проблема теоретического и экспериментального изучения такого сильно неравновесного процесса, как кристаллизация, относится еще к началу прошлого столетия, когда Фульчером [1] и Фогелем [2] была измерена зависимость динамической вязкости переохлажденного расплава от температуры  $T$ , близкой к точке кристаллизации  $T_{cr}$ . Или было доказано, что при приближении  $T$  к температуре  $T_{cr}$  вязкость катастрофически быстро возрастает, достигая некоторого предельного значения. Оно легко оценивается, если воспользоваться теорией размерности. В самом деле, поскольку размерность динамической вязкости есть  $[\eta] = \frac{g}{cm \cdot s}$ , а для твердого тела характерен такой параметр, как модуль упругости Юнга  $E$ , то в силу того что размерность  $[E] = \frac{g}{cm \cdot s^2}$ , можно сделать простой вывод о линейной связи между  $\eta_{sol}$  и  $E$ . Действительно,  $\eta_{sol} = E/\omega$ , где  $\omega$  есть некоторая частота перехода. Из простых физических соображений следует, что она должна быть тождественна частоте туннелирования атома из жидкой фазы в твердую.

Фактически появление динамической вязкости  $\eta_{sol}$  соответствует так называемому порогу перколяции („тропинки“ протекания от одного края, занимаемого объемом переохлажденного расплава, до другого). Само протекание начинается с физического зарождения некоторых хаотически возникающих локальных центров кристаллизации, которые постепенно соединяются перемычкой.

Целью настоящей статьи является математически точное определение координат локальных областей кристаллической фазы и конкретных моментов времени их зарождения. Ниже будет доказано, что зарождение кристаллической фазы представляет собой типичный пример детерминированного хаоса, а потому является вполне решаемой проблемой.

Для ее решения воспользуемся теорией нестационарных и неоднородных флуктуаций, основы которой были заложены нами ранее в работах [1,2].

Начнем с того, что введем в рассмотрение безразмерные отклонения плотности  $U$  и температуры  $V$ , где  $U = \delta\rho/\rho_{cr}$ ,  $V = \delta T/T_{cr}$ , здесь  $\rho_{cr}$ ,  $T_{cr}$  — равновесные значения плотности и температуры в точке кристаллиза-

ции, а  $\delta\rho$  и  $\delta T$  — отклонения плотности и температуры соответственно от  $\rho_{cr}$ ,  $T_{cr}$  ( $\delta\rho = \rho_{cr} - \rho$ ,  $\delta T = T - T_{cr}$ ).

Тогда для параметров  $U$  и  $V$  имеет место следующая система дифференциальных уравнений [3]:

$$\begin{cases} \dot{U} = f_1(U, V), \\ \dot{V} = f_2(U, V), \end{cases} \quad (1)$$

где нелинейные функции

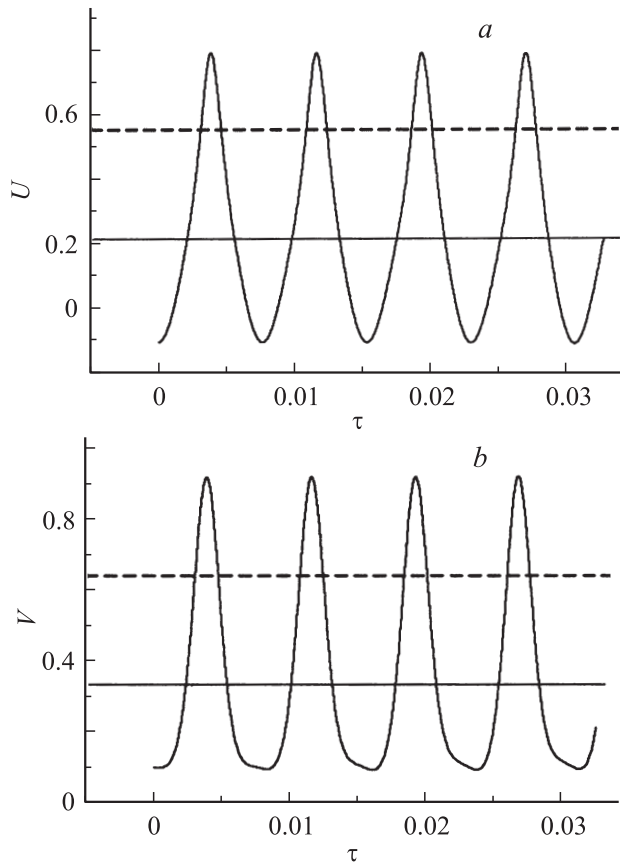
$$\begin{aligned} f_1(U, V) &= -U + V + s_1 \left( \frac{V^2}{3} + U^2 \right) + \frac{3VU^2}{4} - U^3 \\ &\quad - s_1 \left( U^4 + \frac{2U^3V}{5} \right) - U^5 - U^4V + O(U^n, V^m), \\ f_2(U, V) &= U + c_V V + s_2 \left( \frac{2UV}{3} - 3c_V V^2 \right) + \frac{U^3}{4} + \frac{c_V V^3}{3} \\ &\quad - s_2 \left( \frac{c_V V^4}{4} + \frac{U^4}{10} \right) + \frac{c_V V^5}{5} - \frac{U^5}{5} + O(U^n, V^m), \end{aligned} \quad (2)$$

здесь  $s_1, s_2$  — знаковые функции и  $s_1 = \frac{|U|}{U}$ ,  $s_2 = \frac{|V|}{V}$ , функция  $O(X)$  — полином шестого порядка, а показатели степени подчинены условию  $n + m \geq 6$ .

Точка над переменными означает дифференцирование по безразмерному времени  $\tau$ . Подчеркнем, что в общем случае, который описывает система (1), переменные  $U$  и  $V$  не малы (!).

Численное решение уравнений (1) можно проиллюстрировать рис. 1, на котором показаны точки максимума (нечетные моменты времени  $\tau_{2j+1}$ ,  $j = 1, 2, 3, \dots, n$ ) и минимума (четные моменты времени  $\tau_{2j'}$ ,  $j' = 1, 2, 3, \dots, n$ ) нелинейных периодических функций  $U(\tau)$ ,  $V(\tau)$ .

Как видно из сопоставления рис. 1,  $a$  и  $b$ , минимумы функции  $V(\tau)$  проявляются в те же моменты времени, что и минимумы функции  $U(\tau)$ . Например, в момент времени  $\tau_{2k}$  ( $k = 1, 2, 3, \dots, n$ ) отклонение плотности  $\delta\rho_{2k} = \delta\rho(\tau_{2k})$  минимально, а потому истинные плотности  $\rho_{2k}$  максимальны. В моменты  $\tau_{2k}$  температуры  $T_{2k}$  в



**Рис. 1.** Зависимость относительных флуктуаций  $U$  (а) и  $V$  (б) от безразмерного времени  $\tau$ .

этой временной точке также минимальны (приближаются к  $T_{cr}$ ). Это означает, что на всем множестве моментов времени  $\tau_{2k}$ , вероятность зарождения кристаллической фазы велика.

Что касается пространственного распределения зародышей по объему, то здесь в качестве демонстрации подхода рассмотрим одномерный случай, когда оба параметра зависят лишь от одной координаты  $x$ . В принципе, подобную ситуацию легко себе представить, если расплавленное вещество залить в тонкую трубу, а затем переохладить ее в термостате.

В неоднородном случае система уравнений выглядит так [4]:

$$\begin{cases} \dot{U} = \varphi_1(U, V), \\ \dot{V} = \varphi_2(U, V), \end{cases} \quad (3)$$

где функции

$$\begin{aligned} \varphi_1(U, V) &= \nu t_0 \left( \Delta U - \frac{\ddot{U}}{c_s^2} \right) - k_1 \Delta V - U + V + \psi_1(U, V), \\ \varphi_2(U, V) &= \chi t_0 \left( \Delta V - \frac{\ddot{V}}{c_T^2} \right) - k_1 \Delta U + c_V V + U + \psi_2(U, V), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\nu$  — кинематическая вязкость,  $\chi$  — теплопроводность,  $t_0$  — некоторое феноменологическое время релаксации,  $k_1$  — константа,  $c_V$  — изохорическая

теплоемкость, приходящаяся на одну молекулу,  $c_T$  — скорость распространения температуры,  $c_s$  — скорость звука, безразмерное время, по которому ведется дифференцирование есть  $\tau = t/t_0$ .

Функции

$$\begin{aligned} \psi_1(U, V) &= \frac{V^2}{3} + U^2 + \frac{3U^2V}{4} \\ &\quad - U^3 - U^4 - 2U^3V - U^5 - U^4V, \\ \psi_2(U, V) &= \frac{2UV}{3} - 3c_V V^2 + \frac{U^3}{4} + \frac{c_V V^3}{3} - \frac{c_V V^4}{3} - \frac{U^4}{2} \\ &\quad + \frac{c_V V^3}{3} - \frac{c_V V^4}{4} - \frac{U^4}{2} + \frac{c_V V^5}{5} - \frac{U^5}{5}. \end{aligned} \quad (5)$$

В одномерном случае и при фиксированном моменте времени  $\tau$  уравнения (3) можно записать в виде

$$\begin{aligned} U'' - k_1 V'' - U + V + \psi_1(U, V) &= 0, \\ \alpha V'' - k_1 U'' + c_V V + U + \psi_2(U, V) &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где „штрихи“ над соответствующими величинами означают дифференцирование по безразмерной координате  $\xi$ , которая введена как  $\xi = \frac{x}{\sqrt{\nu t_0}}$ , где  $x$  — обычная координата, а новый параметр  $\alpha = \frac{\chi}{\nu}$ .

Для начала рассмотрим линеаризованную систему уравнений (6). Имеем

$$\begin{aligned} U'' - k_1 V'' - U + V &= 0, \\ \alpha V'' - k_1 U'' + c_V V + U &= 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Если искать решение в виде

$$U, V \sim e^{iq\xi}, \quad (8)$$

из (7) сразу же получается характеристическое уравнение

$$\begin{vmatrix} k_1 q^2 + 1 & q^2 + 1 \\ c_V - \alpha q^2 & k_1 q^2 + 1 \end{vmatrix} = 0$$

или

$$(k_1^2 + \alpha)q^4 + (2k_1 - c_V + \alpha)q^2 + 1 - c_V = 0.$$

Его корни есть

$$q = \pm \sqrt{\frac{c_V - \alpha - 2k_1}{2(k_1^2 + \alpha)}} \pm \sqrt{\left[ \frac{c_V - \alpha - 2k_1}{2(k_1^2 + \alpha)} \right]^2 + \frac{c_V - 1}{k_1^2 + \alpha}}. \quad (9)$$

Решение (9) явным образом демонстрирует нам возможность чисто осциллирующего поведения флуктуаций плотности и температуры по координате  $\xi$ . Например, если параметр  $k_1 = \frac{c_V - \alpha}{2}$ , то

$$q = \pm i \sqrt{\frac{c_V - 1}{\left(\frac{c_V - \alpha}{2}\right)^2 + \alpha}}$$

и

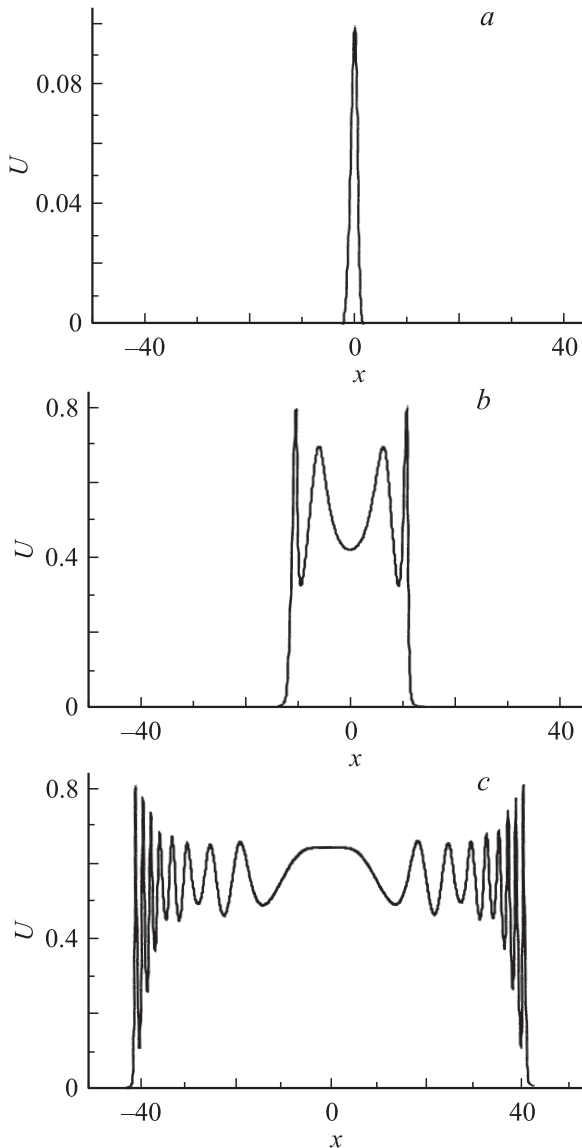
$$\begin{aligned} U &= A_1 \cos(q_1 \xi + \beta) + B_1 \text{ch}(q_3 \xi + \gamma), \\ V &= A_2 \sin(q_1 \xi + \beta) + B_2 \text{sh}(q_3 \xi + \gamma), \end{aligned} \quad (10)$$

где  $A_{1,2}, B_{1,2}, \beta, \gamma$  — константы.

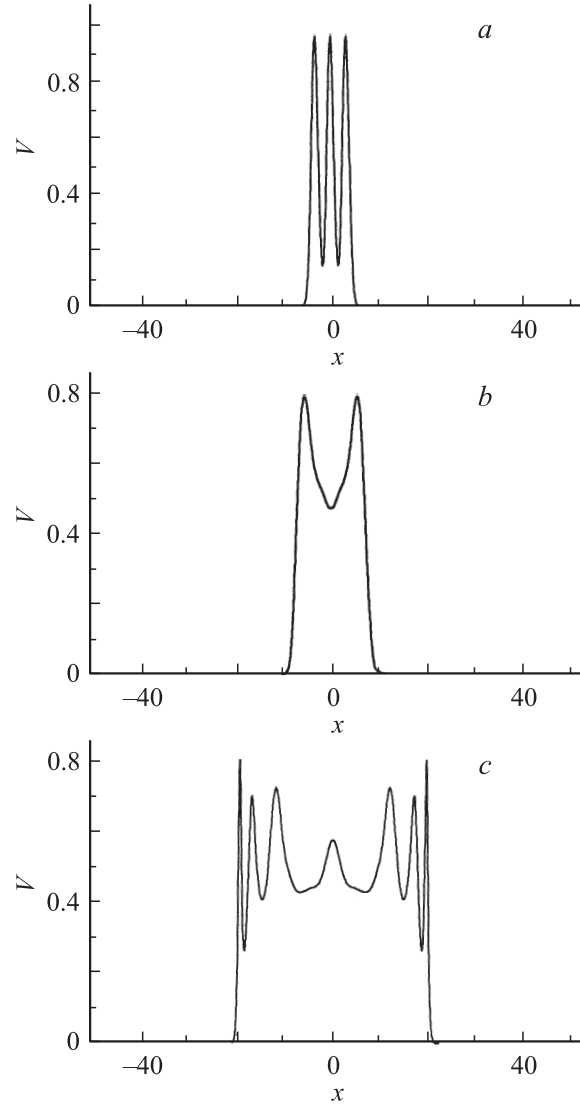
Как видно из (10), осцилляции флуктуаций носят незатухающий характер, что из приведенного решения может считаться доказанным.

Численное решение нелинейной системы (6) при некоторых граничных условиях характеризует рис. 2, *a, b*. Как видно из рис. 2, „расползание“ флуктуаций по координатам имеет также осциллирующее поведение и характеризуется чередой максимумов и минимумов. На рис. 2 показано характерное поведение флуктуаций плотности, но вполне аналогичная картина имеет место и для флуктуаций температуры (рис. 3), так же как и в случае однородных колебаний, проиллюстрированных рис. 1.

Совпадение минимумов параметров  $U(x)$  и  $V(x)$  происходит в одних и тех же точках координаты  $x$ . Эти точки представляют собой точки наиболее вероятной



**Рис. 2.** „Пространственное“ распределение флуктуаций в различные моменты времени  $\tau_1(a) < \tau_2(b) < \tau_3(c)$ . Начальные условия соответствуют кривой на рис. 2, *a*.



**Рис. 3.** То же, что для рис. 2.

пространственной локализации будущих зародышей кристаллической фазы.

Надо, однако, заметить, что упомянутые выше точки пространственного и временного появления зародышей еще не будут истинными точками зарождения твердой фазы. Истинные точки определяются совпадением минимумов функций двух переменных  $V(t, x)$  и  $U(t, x)$ . Соответствующие экстремумы легко определяются из системы уравнений

$$\frac{\partial V}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial V}{\partial x} = 0, \quad (11)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial x} = 0 \quad (12)$$

при достаточных условиях  $\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} > 0$ ,  $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} > 0$ ,  $\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} > 0$ ,  $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} > 0$ .

Совместное решение уравнений (11), (12) позволяет определить весь набор истинных точек пространственно-

временного зарождения новой фазы, которое, как это только что было доказано выше, носит характер детерминированного хаоса.

Следует заметить также, что изложенный подход не противоречит работе [5], в которой было предложено некоторое модельное описание процесса кристаллизации, а лишь дополняет ее.

Численное решение и анализ системы уравнений (11), (12) будет предметом отдельного сообщения.

В заключение обратим еще раз внимание на несколько важных моментов.

1. Из математически строго полученной системы дифференциальных уравнений методами численного интегрирования найдены чисто осциллирующие решения, описывающие пространственно-временное поведение флуктуаций плотности и температуры, справедливое как для газов, так и для вязких жидкостей, находящихся при температурах, выше температуры кристаллизации.

2. Точки минимумов функций  $\delta\rho(t, x)$  и  $\delta T(t, x)$  являются наиболее вероятными точками пространственно-временного зарождения будущих кристаллических фаз и однозначно определяются из решения найденной системы нелинейных дифференциальных уравнений.

3. Наложение точек минимумов по временной и пространственной координатам представляет собой типичный пример задачи детерминированного хаоса, решение которой нашло свое отражение в настоящей статье.

Эта работа была доложена по Отделению химии и наук о материалах на выборах 2006 г. в РАН.

## Список литературы

- [1] *Fogel H.* // *Phys. Z.* 1921. Vol. 22. P. 645–646.
- [2] *Fulcher G.S., Amer J.* // *Ceram. Soc.* 1925. Vol. 8. P. 339–342.
- [3] *Гладков С.О., Гладышев И.В.* // *ЖТФ.* 2001. Т. 71. Вып. 3. С. 1–8.
- [4] *Гладков С.О., Гладышев И.В.* // *ЖТФ.* 2001. Т. 71. Вып. 4. С. 1–5.
- [5] *Гладков С.О.* // *ДАН.* 2003. Т. 391. Вып. 5. С. 610–613.