

01;05.3

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЛИ НА ПОДЛОЖКЕ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ДИФФУЗИОННЫХ ПОТОКОВ

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

Интерес к проблеме зависимости морфологии кристаллизующейся на подложке соли от состава многокомпонентного раствора проявляется со стороны не только физики и смежных дисциплин, но и медицины, где данные вопросы используются для диагностики заболеваний [1]. Поэтому представляется важным изучение механизма кристаллизации соли в сложных биорастворах с целью правильной интерпретации результатов. В экспериментальных работах [1-3] отмечается определяющая роль окружения в формировании кристаллизационной картины в таких системах. Трудность анализа данных систем приводит к необходимости построения компьютерных моделей, в которых все малосущественное опускалось бы. Такими моделями являются модели, основанные на принципе клеточных автоматов. Однако модель, развитая в [3], оказалась малосодержательной из-за полного игнорирования кинетических и диффузионных вопросов, а применение модели [4] для количественного описания наблюдаемого процесса затруднительно.

В настоящей работе рассмотрена компьютерная модель кристаллизации соли на подложке с учетом диффузионных потоков кристаллизующегося вещества.

Для описания процесса кристаллизации соли из перенасыщенного раствора на подложке используется квадратная решетка 100×100 с размером каждого квадрата L . Выбор квадратной решетки предполагает возможность моделирования роста кристаллов с кубической симметрией. Размер L выбирается исходя из условия примерного соответствия величине разрешения прибора, с помощью которого предполагается вести наблюдение, за образующимся фракталом соли. Каждая ячейка $L \times L$ характеризуется определенной концентрацией соли. В начальный момент времени все ячейки имеют одинаковую концентрацию $C_{нач}$.

Предполагается, что в середине квадратной решетки в начальный момент времени возникает жизнеспособный зародыш, который начинает расти. Образующийся кристалл создает вокруг себя концентрационное поле. Расчет поля концентраций проводится в данной работе не на основе

			3			
		3	2	3		
	3	2	1	2	3	
3	2	1	0	1	2	3
	3	2	1	2	3	
		3	2	3		
			3			

Рис. 1. Окрестность раствора вблизи возникшего в клетке № 0 жизнеспособного зародыша.

уравнения диффузии (второй закон Фика), а с целью уменьшения времени расчета с помощью метода диффузионных потоков, предложенного еще в работе [5]. На рис. 1 изображена окрестность раствора вблизи возникшего жизнеспособного зародыша, находящегося в клетке с номером 0. Считается, что ближайших соседей у каждой клетки четыре и, следовательно, приток соли в ячейку № 0 может происходить только из ячеек с № 1. Для дальнейших расчетов выберем временной шаг τ .

В первый промежуток времени τ после возникновения зародыша в ячейку № 0 с каждой из четырех сторон устремится поток массы соли с плотностью

$$I_{10}^{(1)} = b \left(C_1^{(1)} - C_{\text{НАС}} \right) \left(C_{\text{ТВ}} - C_1^{(1)} \right), \quad (1)$$

где $I_{10}^{(1)}$ — плотность потока соли из ячейки № 1 в ячейку с № 0 в первый момент времени ($\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$), $C_{\text{ТВ}}$ — плотность твердой соли ($\text{кг}/\text{м}^3$), $C_1^{(1)}$ — концентрация соли в ячейке с № 1 в первый момент времени ($\text{кг}/\text{м}^3$), $C_{\text{НАС}}$ — концентрация насыщения раствора при данных условиях ($\text{кг}/\text{м}^3$), b — кинетический коэффициент кристаллизации.

Величина b связана, согласно [5], с природой и структурой кристаллической поверхности, ее ближайшим окружением и температурой. Через шаг времени τ устанавливается некоторая разность концентраций между ячейками № 2 и 1. Следовательно, во второй промежуток времени надо учитывать два потока: из первых ячеек в нулевую $I_{10}^{(2)}$, рассчитываемую по формуле (1), но где уже другое значение концентрации, а именно $C_1^{(2)}$; и поток из клеток № 2 в клет-

ки № 1, который рассчитывается исходя из первого закона Фика для плотности потока:

$$I_{21}^{(2)} = D \left(C_2^{(2)} - C_1^{(2)} \right) / L, \quad (2)$$

где D — коэффициент диффузии соли.

Так как у ячеек с № 1 по три соседа с № 2, имеющих одинаковую концентрацию, то из каждой ячейки с № 2 за время τ уйдет масса

$$I_{21}^{(2)} L^2 \tau / 3.$$

Через время, равное 2τ , установится разность концентраций между ячейками с № 2 и № 3, и в течение следующего промежутка τ необходимо будет уже учитывать три потока и так далее. На последующих временных шагах принцип модели остается прежним. При поступлении в ячейку № 0 необходимой массы соли ячейка закрашивается. Следующими клетками-зародышами являются ближайшие к ней клетки, в начальном рассматриваемом случае (рис. 1) это клетки № 1.

Соотношения (1), (2) предполагают, что за промежуток времени τ относительное изменение концентрации в пространстве на шаге решетки L является малым. Это соответствует условию малости времени релаксации концентрации в ячейке $L^2 / (2D)$ по сравнению с временем заполнения ячейки солью. Данное соотношение времен накладывает дополнительное условие на выбор пространственного шага модели.

Введенный временной шаг по своему физическому смыслу не может превышать времени релаксации концентрации между двумя соседними клетками.

$$\tau \leq L^2 / (2D). \quad (3)$$

С целью экономии времени счета в данной работе величина τ была взята максимальной из возможных значений (3).

Описанный алгоритм позволяет моделировать процессы в реальном времени, а не в обычных для подобных моделей компьютерных шагах. Будем ниже называть данную модель τ -моделью.

Все приведенные ниже расчеты проводились при следующих постоянных параметрах. Коэффициент диффузии соли принимался равным $1.5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, а плотность соли 2.2 г/см³ (соответствуют справочному значению для NaCl), концентрация насыщения соли принималась 0.36 г/см³ (соответствует концентрации насыщения NaCl в водном растворе при нормальных условиях). Размер ячейки L выбрали равной 10^{-4} см.

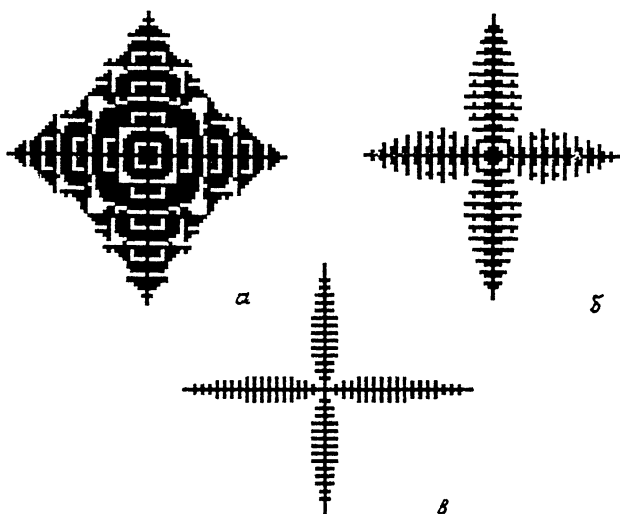


Рис. 2. Морфологии кристаллов, полученные в компьютерном эксперименте, при $b = 10^{-6}$ см/с (а), $b = 10^{-5}$ см/с (б), $b = 10^{-4}$ см/с (в).

В данной работе было проведено исследование влияния величины кинетического коэффициента кристаллизации b на морфологию формирующихся кристаллов. На рис. 2, а-в представлены полученные результаты при заданном относительном перенасыщении: $(C_{\text{нач}} - C_{\text{нас}})/C_{\text{нас}} \approx 0.1$.

Из рисунков видно, что по мере увеличения b форма кристалла упрощается. Так, при $b = 10^{-6}$ см/с (рис. 2, а) она представляет собой скелетную форму с многочисленными пустотами, периодически заполняющими весь его объем и особенно многочисленными в направлении $\langle 110 \rangle$. При $b = 10^{-5}$ см/с (рис. 2, б) форма кристалла представляет собой типичный дендрит с ветвями до третьего порядка. При $b = 10^{-4}$ см/с (рис. 2, в) форма кристалла по-прежнему является дендритной, но в отличие от предыдущего случая структура его менее развита, так как присутствуют ветви только второго порядка. В таблице приведены зависимости средней по времени скорости роста в направлении $\langle 100 \rangle$ и фрактальная размерность полученных структур. Эти значения находятся в соответствии с результатами, экспериментально найденными в [3]. Достоинством данной модели являются полученные значения скорости роста кристалла, выраженные в единицах, измеряемых на опыте, тогда как в модели [4] скорость выражается в числе клеток, окрашенных за компьютерный шаг, а модель [3] в силу своего построения вообще не дает ее значения. Из сопоставления рис. 2, б, в и данных, приведенных в таблице, можно заключить, что расстояние между дендритными ветвями второго порядка

Значения фрактальной размерности и средней по времени скорости роста полученных структур

Признак	$b = 10^{-6}$ см/с	$b = 10^{-5}$ см/с	$b = 10^{-4}$ см/с
Фрактальная размерность	1.86 ± 0.05	1.53 ± 0.09	1.44 ± 0.12
Скорость (см/с)	0.000089	0.000406	0.000926

убывает с увеличением скорости роста кристалла, что соответствует экспериментальным наблюдениям [7]. В результате данной серии экспериментов продемонстрировано влияние на морфологию растущего кристалла кинетического коэффициента кристаллизации при заданном перенасыщении. Можно проинтерпретировать получившиеся результаты и следующим образом. Пусть в растворе соли находится незначительное количество другого компонента (например, молекул белка). Тогда при заданном перенасыщении раствора эти молекулы, в зависимости от своих физикохимических свойств, могут достаточно сильно влиять на кинетический коэффициент кристаллизации благодаря изменению не только плотности изломов на поверхности, но и из-за механизмов отравления и стопоров [6]. Таким образом, если в [3] изменение морфологии кристаллов соли при росте из раствора с белком связывалось только с неравномерным перераспределением белка, имеющего относительно большую начальную концентрацию, то в настоящей работе показано, что незначительное содержание третьего компонента также приводит к смене морфологии благодаря влиянию на b .

Итак, в работе представлена компьютерная модель, названная τ -моделью, которая, основываясь на диффузионных потоках, позволяет производить расчеты в реальном времени и моделировать рост кристалла в неравновесных условиях. Кратко в работе проиллюстрированы морфологические изменения, происходящие при изменении кинетического коэффициента кристаллизации. Отмечается, что модель может быть использована для изучения сложных многокомпонентных растворов.

Список литературы

- [1] Sole A. Stagoskopie. Wien: Franz Deuticke, 1960. 92 с. (нем.)
- [2] Минц Р.И., Скопинов С.А. и др. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 23. С. 2204-2207.
- [3] Минц Р.И., Скопинов С.А. и др. // Физическая химия. 1992. Т. 66. В. 2. С. 352-355.
- [4] Brown S.G.R., Williams T. et al. // Acta metal. mater. 1994. V. 42. N 8. P. 2893-2898.

- [5] *Эбелинг В.* Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. 280 с.
- [6] *Козлова О.Г.* Рост и морфология кристаллов. М.: МГУ, 1980. 360 с.
- [7] *Флемингс М.* Процессы затвердевания. М.: Мир, 1977. 423 с.

Уральский государственный
технический университет
Екатеринбург

Поступило в редакцию
4 декабря 1995 г.