

Краткие сообщения

01;03;05

Компьютерное моделирование процесса роста кристаллов из раствора

© Ю.Ю. Тарасевич

Астраханский государственный педагогический университет,
Астрахань, Россия

(Поступило в Редакцию 29 июня 2000 г.)

Для компьютерного моделирования процесса роста кристалла соли из биологических жидкостей была предложена так называемая τ -модель [1]. В цикле работ [1-5] модель была использована для описания роста кристаллов в различных условиях. Проведенное независимое исследование позволяет утверждать, что выводы, полученные в рамках τ -модели, не подтверждаются. Наблюдаемые в модели эффекты связаны с ошибками в алгоритме.

В последние несколько десятилетий все большее применение в медицинской диагностике находят методы исследования структур, образованных при кристаллизации солей из биологических жидкостей (плазма, лимфа, слюна и т. д.). Эти методы обладают рядом преимуществ: они просты, информативны, могут использоваться для экспресс-обследования больших групп населения.

На практике для диагностики используется метод быстрого высушивания образца (в течение 2–4 h). В этом случае кристаллы соли выпадают в виде зерен, а также образуют дендриты; биологическая компонента жидкости создает сложную лепестковую структуру.

Процесс образования кристаллов соли в отсутствие биологических компонентов моделируется в рамках τ -модели [1,2]. В дальнейшем модель была использована для описания двухкомпонентной среды. Она описывает циклические изменения формы дендрита (кинетические возвратные фазовые переходы) [3,4]. Упрощенный вариант τ -модели был использован для описания автомодельности [5].

Проведенные нами исследования не подтверждают выводы, полученные в рамках τ -модели. Наблюдаемые в модели эффекты связаны с ошибками в алгоритме.

Будем рассматривать тонкий слой пересыщенного раствора поваренной соли на подложке. Изменениями концентрации соли в направлении, перпендикулярном подложке, будем пренебрегать. Тогда динамика изменения концентрации соли описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right), \quad (1)$$

где C — концентрация соли в растворе, D — коэффициент диффузии.

Для численного решения этого уравнения необходимо задать начальные условия, условия на границах и вычислительную схему. Будем полагать, что в начальный момент времени концентрация раствора во внутренней

области постоянна и равна $1.1C_0$, где C_0 — концентрация насыщения раствора.

Существует несколько возможностей задать условия на внешней границе. В работе [1] граничные условия не оговариваются вообще, поэтому кратко проанализируем имеющиеся возможности. Если бы размер области, в которой проводятся вычисления, был равен размеру реальной капли, в которой происходит кристаллизация, то естественным граничным условием было бы равенство нулю концентрации раствора на границе области. В работе [1] моделирование проводится в области с линейным размером 10^{-2} см, что на два порядка меньше реальной моделируемой системы. Если считать, что эта область изолирована, то при заданном пересыщении раствора в ней сможет вырасти кристалл объемом около 2% от объема раствора. В связи с тем что рассматриваемая область составляет лишь малую часть всей системы, представляется разумным задать на границе области либо фиксированную концентрацию, либо фиксированный поток. Последний выбор соответствует окружению с более высокой концентрацией раствора и с течением времени привел бы к росту концентрации раствора и в рассматриваемой области. Наиболее приемлемым представляется выбор на границе области постоянной концентрации раствора, равной концентрации раствора внутри области в начальный момент времени.

При зарождении внутри раствора кристалла на границе фаз кристалл–раствор должен выполняться закон сохранения вещества, что приводит к следующим граничным условиям [6]

$$D \frac{\partial C}{\partial n} = (\rho - C)V,$$

здесь $\partial C / \partial n$ — производная по нормали к границе фаз, ρ — плотность соли, V — скорость роста кристалла.

$\beta, \text{cm/s}$	Скорость роста кристалла $V = \frac{c-c_0}{\rho} \beta,$ cm/s	Время, необходимое для перемещения границы раствор-кристалл на $L, L/V, \text{s}$	Скорость роста V_1 в cm/s вдоль направления $\langle 100 \rangle$		$L/V_1, \text{s}$	
			по данным работы [1]	по результатам компьютерного эксперимента	по данным работы [1]	по результатам компьютерного эксперимента
1	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$		$1.1 \cdot 10^{-3}$		$8.9 \cdot 10^{-3}$
10^{-1}	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$6.1 \cdot 10^{-2}$		$7.5 \cdot 10^{-4}$		$1.3 \cdot 10^{-1}$
10^{-2}	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$6.1 \cdot 10^{-1}$		$3.1 \cdot 10^{-4}$		$3.2 \cdot 10^{-1}$
10^{-4}	$1.6 \cdot 10^{-6}$	$6.1 \cdot 10^1$	$9.26 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-6}$	0.108	$2.1 \cdot 10^1$
10^{-5}	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$6.1 \cdot 10^2$	$4.06 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-7}$	0.246	$2 \cdot 10^2$
10^{-6}	$1.6 \cdot 10^{-8}$	$6.1 \cdot 10^3$	$8.9 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \cdot 10^{-8}$	1.124	$2 \cdot 10^3$

С учетом выражения для скорости роста [6] имеем

$$D \frac{\partial C}{\partial n} = \frac{(\rho - C)(C - C_0)}{\rho} \beta, \quad (2)$$

здесь β — кинетический коэффициент кристаллизации.

Для численного решения уравнения (1) воспользуемся методом конечных разностей. Будем использовать явную двухслойную симметричную схему с равными шагами L по пространственным координатам и шагом τ по времени

$$\frac{C_{i,j}^{\tau+1} - C_{i,j}^{\tau}}{\tau} = D \left(\frac{C_{i+1,j}^{\tau} - 2C_{i,j}^{\tau} + C_{i-1,j}^{\tau}}{L^2} + \frac{C_{i,j+1}^{\tau} - 2C_{i,j}^{\tau} + C_{i,j-1}^{\tau}}{L^2} \right).$$

Проведя перегруппировку слагаемых и умножив на L , имеем выражение для потока вещества внутри жидкости

$$I = \frac{m}{L^2 \tau} = \frac{D}{L} \left((C_{i+1,j}^{\tau} - C_{i,j}^{\tau}) + (C_{i-1,j}^{\tau} - C_{i,j}^{\tau}) + (C_{i,j+1}^{\tau} - C_{i,j}^{\tau}) + (C_{i,j-1}^{\tau} - C_{i,j}^{\tau}) \right).$$

На фазовой границе выражение для потоков принимает вид

$$I = \frac{m}{L^2 \tau} = \frac{(\rho - C_{i,j}^{\tau})(C_{i,j}^{\tau} - C_0)}{\rho} \beta.$$

Данная разностная схема полностью соответствует вычислительной схеме работы [1] с учетом исправлений работы [3] с той лишь разницей, что там авторы называют ее методом диффузионных потоков. Данная разностная схема устойчива только при условии [7,8]

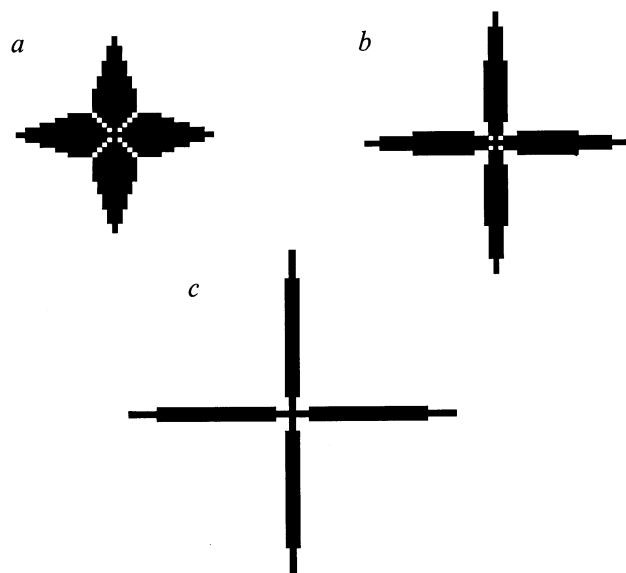
$$\tau \leq \frac{L^2}{4D},$$

что делает ее малоприменимой для практических вычислений. На практике для решения подобных задач применяют неявные схемы. Тем не менее мы проводили расчеты именно по этой схеме, чтобы обеспечить сопоставимость результатов с работой [1]. В работе [1] выбран временной шаг, в два раза превышающий предельно допустимый, что ставит под сомнение все

полученные результаты. Кроме того, при вычислении изменения концентрации соли в ячейке авторы ошибочно полагают, что если некоторая ячейка имеет три соседние ячейки с равной и большей концентрацией, то из каждой такой ячейки за время τ уходит масса соли $IL\tau/3$. Легко понять, что такая масса соли уйдет из ячейки за время $\tau/3$. Если бы на каждом временном шаге каждая ячейка имела одинаковое число соседей с равными концентрациями, то эта ошибка просто скомпенсировала бы неправильный выбор временного шага и сделала вычислительную схему устойчивой. В реальности же на разных временных шагах разные клетки имеют разное число соседей. Таким образом, после завершения одного шага вычислений состояния различных клеток будут соответствовать различным временным шагам.

При используемых в работе [1] параметрах процесс кристаллизации является квазистатическим — концентрация раствора успевает подстраиваться под новое положение границы кристалла. Действительно, время релаксации $\tau_0 = L^2/D$ имеет величину порядка 10^{-3} s , что как минимум на два порядка меньше, чем характерное время роста кристалла (см. таблицу). Таким образом, утверждение авторов о том, что они моделируют рост кристалла в неравновесных условиях, выглядит неубедительно. При квазистатическом росте для кристаллов характерны не дендритные, а скелетные формы [6]. Для образования дендритов необходимо нарастание неустойчивостей при случайном отклонении кристаллов от равновесной формы. Поскольку в данной модели случайное отклонение формы кристалла невозможно и никакие механизмы неустойчивостей не заложены, нет видимых причин для возникновения в рамках этой модели дендритов. Результаты наших расчетов представлены на рисунке. Как в кинетическом (квазистатическом), так и в диффузионном режимах наблюдаются только скелетные формы кристаллов.

Еще одним подтверждением нереальности полученных в работе [1] результатов служит таблица, где приведены теоретические оценки возможной скорости роста кристалла и результаты из работы [1]. Скорость роста кристалла, полученная в работе [1], на порядки превышает теоретические оценки и результаты компью-



Форма кристалла при различных значениях кинетического коэффициента: $\beta = 10^{-2}$ (квазистатистический режим, форма кристалла сохраняется при меньших значениях β) (a), 10^{-1} (b), 10 cm/s (c).

терного моделирования. Все расчеты проводились нами при тех же значениях параметров, что и в работе [1]: $C_0 = 0.36 \text{ g/cm}^3$, $\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$, $D = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $L = 10^{-4} \text{ cm}$.

В работе [3] моделируется рост кристалла соли в присутствии белка альбумина. При этом кинетический коэффициент кристаллизации принимается равным $2.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$, а относительное перемещение — 0.9. Со ссылкой на работу [1] указывается, что именно при этих значениях параметров происходит рост скелетных кристаллов соли в отсутствие белка. В то же время в работе [1] использовалось относительное перемещение 0.1, а скелетные формы кристалла наблюдались при кинетическом коэффициенте кристаллизации 10^{-6} cm/s . При больших значениях коэффициента кристаллы имели форму дендритов. Таким образом, имеется явное противоречие в результатах, полученных одними и теми же авторами с использованием той же самой модели. Реальность использования относительного пересыщения 0.9 вызывает серьезные сомнения. В работе [3] считается, что динамика концентрации белка и его переход в гелефазу описывается уравнением диффузии (1) и граничным условием (2) с соответствующим коэффициентом диффузии. Такой переход был бы оправдан, если бы в растворе имелись две различные соли, но вряд ли применим для системы соль–белок. В настоящее время общепринятой моделью для описания процесса гелеобразования является теория перколяции (см., например, [9]).

Таким образом, можно сказать, что основные результаты работ [1–5] не подтверждаются независимой проверкой и являются следствием ошибочного вычислительного алгоритма.

Список литературы

- [1] Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д., Скопинов С.А. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 4. С. 28–32.
- [2] Martiouchev L.M., Seleznev V.D. et al. // J. St. Phys. 1998. Vol. 90. P. 1413–1427.
- [3] Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д., Скопинов С.А. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 16. С. 12–17.
- [4] Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д., Скопинов С.А. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 13. С. 1–6.
- [5] Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 20. С. 71–77.
- [6] Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. // Современная кристаллография. М.: Наука, 1980.
- [7] Ортега Дж., Пул У. Введение в численные методы решения дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1986. С. 249.
- [8] Самарский А.А., Гулин А.В. Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973. С. 314.
- [9] Stauffer D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory. London; Washington: Taylor & Francis, 1992.