

СЛАБОНЕЛИНЕЙНЫЙ АНАЛИЗ НА МОРФОЛОГИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ДВУМЕРНОГО ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

Л. М. Мартюшев, Е. М. Сальникова, Е. А. Червонцева*

*Институт промышленной экологии Уральского отделения Российской академии наук
620219, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 22 июля 2003 г.

Впервые проведен слабонелинейный анализ на морфологическую устойчивость для двумерного цилиндрического кристалла, растущего из раствора при произвольном режиме роста (скорость роста пропорциональна пересыщению). Аналитически получена квадратичная по амплитуде возмущения поправка к размеру устойчивости, найденному в линейной теории, и исследована ее зависимость от частоты возмущения и режима роста. Обнаружено, что увеличение амплитуды возмущения практически всегда приводит к уменьшению критического размера устойчивости кристалла, и проведено обсуждение этого нетривиального результата.

PACS: 05.70.Ln, 81.10.Aj

1. ВВЕДЕНИЕ

Вопросы морфологической устойчивости растущего кристалла являются достаточно важными как с практической точки зрения (например, для прогнозирования микроструктуры затвердевающих слитков), так и с теоретической (это обширный класс диссипативных структур, образующихся в неравновесных условиях). После классической работы [1], где впервые был проведен линейный анализ на морфологическую устойчивость растущего шарообразного кристалла, данный подход был распространен на другие геометрии и более общие условия (учтены кинетика присоединения, поверхностная самодиффузия и т. д.) [2]. Результаты линейного анализа на устойчивость подтвердились качественно и количественно многочисленными экспериментами [2–5]. Так, в работе [3] исследовалась скорость роста возмущений на цилиндрическом кристалле льда, растущем из дистиллированной воды при малых переохлаждениях. Вначале кристалл рос как гладкий цилиндр, но после того как он достигал некоторого размера, на нем развивались видимые невооруженным глазом искажения формы, которые затем быстро увеличивались. Измеренный на опыте раз-

мер устойчивости (радиус) цилиндра хорошо согласовался с вычисленным в теории, и это позволило авторам предложить достаточно точный метод косвенного измерения межфазной свободной энергии системы вода–лед.

Однако при проведении экспериментов обнаружилась одна интересная особенность, которая не описывалась с помощью линейного анализа на морфологическую устойчивость: возможность одновременного сосуществования частиц различных форм (морфологических фаз) в некоторых областях управляющих параметров (например, пересыщения) [6–8]. Анализ этой и других экспериментальных особенностей, проведенный в работах [9–11], привел к идее, что морфологический переход от одной формы роста к другой можно рассматривать по аналогии с обычными фазовыми переходами первого рода, при этом роль термодинамического потенциала отводится при неравновесной кристаллизации производству энтропии. Вычисления, проведенные в работах [11–13] с использованием линейного анализа на морфологическую устойчивость и расчета производства энтропии, позволили впервые определить границы метастабильных областей (областей сосуществования различных морфологических фаз). В связи с этим возникла потребность в независимой

*E-mail: mlm@ecko.uran.ru

теоретической проверке и обосновании базовых гипотез, использованных при расчете [11–13]. Одной из них является то, что с увеличением амплитуды возмущения изначально гладкой кристаллической поверхности (что экспериментально можно осуществить термическим либо акустическим способом, введением специальных примесей и т. д.) размер устойчивости кристалла должен уменьшиться. Наиболее естественным способом рассмотрения зависимости критического радиуса от амплитуды возмущения является проведение анализа на устойчивость с использованием следующих порядков теории возмущений (второго и последующих). Однако таких задач (с возмущением формы гармониками малой, но конечной амплитуды) рассмотрено очень мало, что связано с их громоздкостью и сложностью [14–16]. В этих работах в случае диффузионно-лимитируемого роста проведен слабонелинейный анализ вплоть до третьего порядка по малому параметру и найдено, что действительно практически всегда увеличение амплитуды возмущения приводит к уменьшению критического размера устойчивости кристалла [14–16]. Вместе с тем существенной ограниченностью этих работ является предположение о диффузионном режиме роста кристалла. Поэтому может возникнуть сомнение в том, что обнаруженная важная закономерность имеет универсальный характер и не связана со спецификой режима роста.

Целью настоящей работы являлось проведение слабонелинейного анализа на морфологическую устойчивость в случае двумерного цилиндрического кристалла при произвольном режиме роста из раствора (локальная скорость роста пропорциональна пересыщению). Такой анализ позволит существенно обобщить результаты работы [14] и проверить, насколько универсальна обнаруженная ранее зависимость критического размера устойчивости кристалла от амплитуды возмущения, что является очень важным для обоснования подхода, предложенного ранее [11].

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается рост изначально круглого двумерного единичного кристалла из пересыщенного раствора. Предполагается следующее.

1. Кристаллизация происходит в изотермо-изобарических условиях. Свободная поверхностная энергия и кинетический коэффициент изотропны.

2. Поле концентраций C описывается уравнением Лапласа:

$$\nabla^2 C = 0, \quad (1)$$

где ∇ — набла-оператор.

3. Произвольное малое искажение круга можно представить суперпозицией гармонических функций вида $\cos k\varphi$, где φ — полярный угол, k — положительное целое число.

4. Концентрация в растворе удовлетворяет следующим граничным условиям:

$$C(R_\lambda) = C_\infty, \quad (2)$$

$$D \frac{\partial C}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\tilde{r}=R+a \cos k\varphi} = \beta (C|_{\tilde{r}=R+a \cos k\varphi} - C_S), \quad (3)$$

$$C_S = C_0 + C_0 \Gamma \tilde{K},$$

$$\tilde{K} = \frac{\tilde{r}^2 + 2(\partial \tilde{r} / \partial \varphi)^2 - \tilde{r} \partial^2 \tilde{r} / \partial \varphi^2}{(\tilde{r}^2 + (\partial \tilde{r} / \partial \varphi)^2)^{3/2}}, \quad (4)$$

где $\tilde{r} = R + a \cos k\varphi$ — вид искаженной границы круга, $a(t)$ — амплитуда возмущения ($a \ll R$), t — время, D — коэффициент диффузии, R — радиус невозмущенного круга, β — кинетический коэффициент кристаллизации, C_∞ — концентрация раствора на расстоянии R_λ от кристалла ($R_\lambda \gg R$), C_S — равновесная концентрация растворенного вещества вблизи границы произвольного типа, C_0 — равновесная концентрация растворенного вещества вблизи плоской границы, Γ — коэффициент поверхностного натяжения, \tilde{K} — кривизна.

Сделаем два замечания об используемых граничных условиях.

1. Условие (2) можно воспринимать двояко. Можно считать, что на некотором расстоянии R_λ поддерживается концентрация C_∞ , и искать стационарное распределение концентрации, удовлетворяющее уравнениям (1)–(3). Однако возможна и другая интерпретация, более полезная в рассматриваемой задаче о потере устойчивости. Как показано в работах [17, 18], в случае небольших пересыщений решение нестационарной задачи с граничными условиями $C(\infty) = C_\infty$ и (3) совпадает с решением задачи (1)–(3), если под R_λ понимать некоторый размер, определяемый с помощью соотношений

$$R_\lambda = R/\nu\lambda, \quad \lambda^2 \ln(\nu^2 \lambda^2) + S = 0,$$

где $S = (C_\infty - C_S)/(C_{sol} - C_S)$, C_{sol} — плотность кристалла, λ — определяемый параметр, $\ln \nu^2 = 0.5772$ — постоянная Эйлера.

2. Граничное условие (3) представляет собой баланс вещества, записанный в предположении, что

концентрация растворенного вещества пренебрежимо мала по сравнению с плотностью кристалла. Это значительно упрощает решение задачи, при этом оно выполняется для многих реальных кристаллизующихся из растворов систем.

Для удобства дальнейших расчетов перейдем в выражениях (1)–(4) к безразмерным величинам, используя в качестве масштаба длины радиус зародышеобразования в пересыщенном растворе: $R^* = C_0\Gamma/(C_\infty - C_0)$ [17], а концентрационное поле представим как $u = (C - C_0)/C_0$. Тогда уравнение Лапласа запишется в виде

$$\nabla^2 u = 0, \tag{5}$$

а граничные условия примут вид

$$u(\rho_\lambda) = \Delta, \tag{6}$$

$$\alpha \frac{\partial u}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{r=\rho+\delta \cos k\varphi} = u|_{r=\rho+\delta \cos k\varphi} - u_s, \quad u_s = K\Delta. \tag{7}$$

Здесь $\mathbf{n} = \tilde{\mathbf{n}}/R^*$, $r = \tilde{r}/R^*$, $\rho = R/R^*$, $\delta(t) = a(t)/R^*$, $\Delta = (C_\infty - C_0)/C_0$ — пересыщение, $K = \tilde{K}R^*$, $\rho_\lambda = R_\lambda/R^*$, $\alpha = D/\beta R^*$.

В граничном условии (7) можно перейти от оператора $\partial/\partial \mathbf{n}$ к записи через компоненты, используя формулу

$$\frac{\partial u}{\partial \mathbf{n}} = \nabla u \cdot \mathbf{e}_n,$$

где

$$\nabla u = \frac{\partial u}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{i}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \varphi} \mathbf{i}_\varphi,$$

$$\mathbf{e}_n = \frac{\nabla \Phi}{|\nabla \Phi|}, \quad \Phi = r - \rho - \delta \cos k\varphi,$$

\mathbf{e}_n — единичная нормаль к поверхности $\Phi = 0$.

В результате условие (7) перепишется следующим образом:

$$\frac{\alpha}{\sqrt{1 + \frac{\delta^2 k^2}{r^2} \sin^2 k\varphi}} \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\delta k}{r^2} \sin k\varphi \frac{\partial u}{\partial \varphi} \right) \Big|_r = u|_r - u_s. \tag{8}$$

3. СЛАВОНЕЛИНЕЙНЫЙ АНАЛИЗ НА МОРФОЛОГИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ

3.1. Расчет поля концентрации

Представим поле концентрации в виде ряда по степеням δ :

$$u(r, \varphi) = u_0(r) + u_1(r, \varphi)\delta + u_2(r, \varphi)\delta^2 + u_3(r, \varphi)\delta^3, \tag{9}$$

где u_0, \dots, u_3 — коэффициенты разложения.

Подставляя выражение (9) в исходное уравнение (5) и в граничные условия (6) и (8), разложим каждое слагаемое в ряд Тейлора по δ до третьей степени вблизи ρ . Кривизна в этом случае будет равна

$$K = K_0 + K_1\delta + K_2\delta^2 + K_3\delta^3, \tag{10}$$

где K_0, K_1, K_2, K_3 приведены в Приложении. Приравняв коэффициенты при одинаковых степенях δ , получим четыре системы уравнений для нахождения $u_0(r), u_1(r, \varphi), u_2(r, \varphi), u_3(r, \varphi)$:

$$\begin{aligned} 1. \quad & \nabla^2 u_0 = 0, \\ & u_0(\rho_\lambda) = \Delta, \end{aligned} \tag{11}$$

$$\alpha \frac{\partial u_0}{\partial r} \Big|_\rho - u_0|_\rho = K_0\Delta;$$

$$\begin{aligned} 2. \quad & \nabla^2 u_1 = 0, \\ & u_1(\rho_\lambda) = 0, \\ & \alpha \frac{\partial u_1}{\partial r} \Big|_\rho - u_1|_\rho = \end{aligned} \tag{12}$$

$$= \left(\frac{\partial u_0}{\partial r} \Big|_\rho - \alpha \frac{\partial^2 u_0}{\partial r^2} \Big|_\rho \right) \cos k\varphi - K_1\Delta;$$

$$\begin{aligned} 3. \quad & \nabla^2 u_2 = 0, \\ & u_2(\rho_\lambda) = 0, \\ & \alpha \frac{\partial u_2}{\partial r} \Big|_\rho - u_2|_\rho = \\ & = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 u_0}{\partial r^2} \Big|_\rho - \alpha \frac{\partial^3 u_0}{\partial r^3} \Big|_\rho \right) \cos^2 k\varphi + \end{aligned} \tag{13}$$

$$\begin{aligned} & + \frac{\alpha k^2 \sin^2 k\varphi}{2\rho^2} \frac{\partial u_0}{\partial r} \Big|_\rho + \\ & + \left(\frac{\partial u_1}{\partial r} \Big|_\rho - \alpha \frac{\partial^2 u_1}{\partial r^2} \Big|_\rho \right) \cos k\varphi + \\ & + \frac{\alpha k \sin k\varphi}{\rho^2} \frac{\partial u_1}{\partial r} \Big|_\rho - K_2\Delta; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 4. \quad & \nabla^2 u_3 = 0, \\
 & u_3(\rho_\lambda) = 0, \\
 & \alpha \frac{\partial u_3}{\partial r} \Big|_\rho - u_3 \Big|_\rho = \\
 & = \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 u_0}{\partial r^3} \Big|_\rho - \alpha \frac{\partial^4 u_0}{\partial r^4} \Big|_\rho \right) \cos^3 k\varphi + \\
 & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial r^2} \Big|_\rho - \alpha \frac{\partial^3 u_1}{\partial r^3} \Big|_\rho \right) \cos^2 k\varphi + \\
 & + \left(\frac{\partial u_2}{\partial r} \Big|_\rho - \alpha \frac{\partial^2 u_2}{\partial r^2} \Big|_\rho \right) \cos k\varphi - \\
 & - \alpha \frac{k \sin k\varphi \cos k\varphi}{\rho^2} \times \\
 & \times \left(\left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial r \partial \varphi} \right) \Big|_\rho + \frac{2}{\rho} \left(\frac{\partial u_1}{\partial \varphi} \right) \Big|_\rho \right) - \\
 & - \alpha \frac{k \sin k\varphi}{\rho^2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial \varphi} \right) \Big|_\rho + \\
 & + \frac{\alpha k^2 \sin^2 k\varphi \cos k\varphi}{2\rho^2} \times \\
 & \times \left(\frac{\partial^2 u_0}{\partial r^2} \Big|_\rho - \frac{2}{\rho} \frac{\partial u_0}{\partial r} \Big|_\rho \right) + \\
 & + \frac{\alpha k^2 \sin^2 k\varphi}{2\rho} \frac{\partial u_1}{\partial r} \Big|_\rho - K_3 \Delta.
 \end{aligned} \tag{14}$$

Решение уравнения Лапласа в кольце ($\rho < r < \rho_\lambda$) для каждой i -системы записывается в виде [19]

$$\begin{aligned}
 u_i = & A_{i0} + B_{i0} \ln r + \\
 & + \sum_{n=1}^{\infty} r^{-n} (A_{in} \cos(n\varphi) + B_{in} \sin(n\varphi)) + \\
 & + \sum_{n=1}^{\infty} r^n (E_{in} \cos(n\varphi) + F_{in} \sin(n\varphi)), \tag{15}
 \end{aligned}$$

где $i = 0, 1, 2, 3$.

3.1.1. Невозмущенное решение (нулевой порядок)

Подставляя выражение (15) с $i = 0$ в (11) и приравнивая коэффициенты при соответствующих тригонометрических функциях, получаем

$$A_{0n} = B_{0n} = E_{0n} = F_{0n} = 0, \tag{16}$$

$$A_{00} = \Delta - B_{00} \ln \rho_\lambda, \tag{17}$$

$$B_{00} = \frac{\Delta(\rho - 1)}{\alpha + \rho A_\lambda}, \tag{18}$$

где $A_\lambda = \ln(\rho_\lambda/\rho)$.

В результате решение задачи в нулевом приближении имеет вид

$$u_0 = \Delta + \frac{\Delta(\rho - 1)}{\alpha + \rho A_\lambda} \ln \frac{r}{\rho_\lambda}. \tag{19}$$

3.1.2. Решение в первом порядке по возмущению δ

Подставляя решение (15) для $i = 1$ в граничные условия системы (12) и приравнивая коэффициенты при косинусах и синусах с одинаковыми номерами гармоник, получаем две ненулевых постоянных первого порядка при $n = k$: A_{1k} и E_{1k} , равные

$$A_{1k} = A_1 z \rho_\lambda^k, \tag{20}$$

$$E_{1k} = -A_1 z \rho_\lambda^{-k}, \tag{21}$$

где

$$A_1 = \frac{\Delta(k^2 - 1) - B_{00}(\rho + \alpha)}{\rho(z^2(\alpha k - \rho) + (\alpha k + \rho))}, \quad z = \frac{\rho^k}{\rho_\lambda^k}.$$

В результате решение системы уравнений (12) запишется в виде

$$u_1(r, \varphi) = A_1 z \cos k\varphi \left(\frac{\rho_\lambda^k}{r^k} - \frac{r^k}{\rho_\lambda^k} \right). \tag{22}$$

3.1.3. Решение во втором порядке по возмущению δ^2

Подставим решение (15) для $i = 2$ в граничные условия системы (13). Далее выражаем степени тригонометрических функций через тригонометрические функции кратного аргумента и, приравнивая коэффициенты при одинаковых номерах гармоник, получаем для $n = 0$ и $n = 2k$ четыре ненулевых постоянных второго порядка:

$$A_{20} = -B_{20} \ln \rho_\lambda, \tag{23}$$

$$\begin{aligned}
 B_{20} = & - \{ 2A_1 \rho k (\alpha + \rho) (z^2 + 1) + \\
 & + B_{00} ((\alpha + \rho) - \alpha(k^2 - 1)) + \\
 & + \Delta(2 - 3k^2) \} / \{ 4\rho^2 (\alpha + A_\lambda \rho) \}, \tag{24}
 \end{aligned}$$

$$A_{2,2k} = A_2 z^2 \rho_\lambda^{2k}, \tag{25}$$

$$E_{2,2k} = -A_2 z^2 \rho_\lambda^{-2k}, \tag{26}$$

где значение величины A_2 приведено в Приложении.

Подставляя (23)–(26) в (15), при $i = 2$ получим

$$\begin{aligned}
 u_2(r, \varphi) = & B_{20} \ln \frac{r}{\rho_\lambda} + \\
 & + A_2 z^2 \cos 2k\varphi \left(\frac{\rho_\lambda^{2k}}{r^{2k}} - \frac{r^{2k}}{\rho_\lambda^{2k}} \right). \tag{27}
 \end{aligned}$$

3.1.4. Решение в третьем порядке по возмущению δ^3

Для $i = 3$ подставляем уравнение (15) в граничные условия системы (14) и, приравнивая коэффициенты при одинаковых частотах синусов и косинусов (предварительно выражая степени тригонометрических функций через тригонометрические функции кратного аргумента), получаем четыре ненулевых постоянных третьего порядка при $n = k$ и $n = 3k$:

$$E_{3,k} = -A_{3,k} \rho_\lambda^{-2k}, \quad (28)$$

$$E_{3,3k} = -A_{3,3k} \rho_\lambda^{-6k}, \quad (29)$$

выражения для $A_{3,k}$ и $A_{3,3k}$, записанные через постоянные предыдущих порядков приведены в Приложении.

В результате величину $u_3(r, \varphi)$ можно записать в виде

$$u_3(r, \varphi) = \frac{A_{3,k}}{\rho_\lambda^k} \cos k\varphi \left(\frac{\rho_\lambda^k}{r^k} - \frac{r^k}{\rho_\lambda^k} \right) + \frac{A_{3,3k}}{\rho_\lambda^{3k}} \cos 3k\varphi \left(\frac{\rho_\lambda^{3k}}{r^{3k}} - \frac{r^{3k}}{\rho_\lambda^{3k}} \right). \quad (30)$$

Таким образом, подставляя (19), (22), (27) и (30) в (9), можно записать выражение для поля концентраций $u(r, \varphi)$ в виде ряда по степеням δ .

3.2. Расчет радиуса устойчивости кругового кристалла

Зная поле концентрации, определим радиус устойчивости кристалла. Для этого запишем локальную скорость V роста кристалла, которая с точностью до положительной постоянной определяется формулой

$$V \sim \left. \frac{\partial u}{\partial \mathbf{n}} \right|_{r=\rho+\delta \cos k\varphi}. \quad (31)$$

Подставляя $u(r, \varphi)$ в (31), разложим получившееся выражение в ряд вблизи ρ , представляя скорость в виде

$$V = V_0 + \frac{1}{\rho^4} \times (V_1 \cos k\varphi + V_2 \cos 2k\varphi + V_3 \cos 3k\varphi), \quad (32)$$

где

$$V_0 = \frac{B_{00}}{\rho} + \frac{1}{4\rho^3} \times (2A_1 \rho k (z^2 + 1) + 4B_{02} \rho^2 - B_{00} (k^2 - 2)) \delta^2, \quad (33)$$

$$V_1 = \left(\frac{5}{8} A_1 \rho k^2 (z^2 - 1) - k^2 \rho^2 A_2 (z^4 - 1) + A_2 \rho^2 k (z^4 + 1) - \frac{3}{4} A_1 \rho k (z^2 + 1) - A_{3,k} k \rho^{(3-k)} (z^2 + 1) - B_{20} \rho^2 + \frac{3}{8} (k^2 - 2) B_{00} \right) \delta^3 - (A_1 \rho k z^2 + B_{00} + A_1 \rho k) \delta \rho^2, \quad (34)$$

$$V_2 = \rho \left(-A_1 \rho k^2 (z^2 - 1) - 2A_2 \rho^2 k (z^4 + 1) + \frac{1}{4} (k^2 + 2) B_{00} + \frac{1}{2} A_1 \rho k (z^2 + 1) \right) \delta^2, \quad (35)$$

$$V_3 = \left(-\frac{1}{8} (3k^2 + 2) B_{00} - 3A_{3,3k} k \rho^{(3-3k)} (z^6 + 1) - \frac{1}{4} A_1 \rho k (z^2 + 1) - \frac{1}{2} k^3 A_1 \rho (z^2 + 1) - 3k^2 \rho^2 A_2 (z^4 - 1) + A_2 \rho^2 k (z^4 + 1) + \frac{7}{8} A_1 \rho k^2 (z^2 - 1) \right) \delta^3. \quad (36)$$

Будем рассматривать начальную стадию потери морфологической устойчивости частицей при наложении возмущения на границу и найдем размер, начиная с которого амплитуда возмущения будет расти. Для этого, следуя работам [14–16], необходимо решить относительно ρ уравнение

$$V_1 = 0. \quad (37)$$

Тем самым мы находим критический размер, после которого скорость изменения амплитуды базовой, изначально накладываемой гармоники $\cos k\varphi$, изменяет свой знак с минуса (что соответствует ее затуханию) на плюс (что соответствует ее развитию). Очевидно, что увеличение амплитуды базовой гармоники влечет появление на возмущенной поверхности вторичных гармоник других частот (см., в частности, (32)). Поэтому для рассматриваемой начальной стадии потери устойчивости исследование поведения базовой гармоники является определяющим.

Будем искать решение уравнения (37) в виде

$$\rho = g + g_1 \delta^2, \quad (38)$$

где g, g_1 — коэффициенты разложения.

В выражении (38) слагаемое, пропорциональное δ , опущено, так как наличие его в решении (37) не имеет физического смысла из соображений симметрии. Действительно, при наличии члена, пропорционального δ , трансляция возмущения $\cos k\varphi$ на полупериода (что эквивалентно изменению знака амплитуды) приводила бы к изменению критического размера устойчивости при росте в изотропной среде.

Подставляем (38) в явный вид уравнения (37) и раскладываем его в ряд по δ до третьего порядка. В результате остаются степени δ и δ^3 . Группируя слагаемые при одинаковых степенях, получаем два уравнения для нахождения g и g_1 . Выразить величину g явно не удастся, она определяется уравнением

$$(-g^2k - gkL + k^3\alpha + gk^3L + gk - k\alpha)(h^2 + 1) + g(g - 1)(1 - h^2) = 0. \quad (39)$$

Коэффициент g_1 имеет явное выражение:

$$g_1 = [(M_1 - M_2)h^8 + (M_3 + M_4)h^6 + M_5h^4 + (M_3 - M_4)h^2 + M_1 + M_2 + 6\alpha^4k^3(5k^2 - k^4 - 2)] [8g [(2\alpha k - g)(M_6 - M_7)h^8 + ((2\alpha k - g)h^6 + (2\alpha k + g)h^2)M_8 + ((2\alpha k + g)(M_6 - M_7) + (2\alpha k - g) \times (M_6 + M_7))h^4 + (2\alpha k + g)(M_6 + M_7)]]^{-1}, \quad (40)$$

где $h = g^k/\rho_\lambda^k$, $L = \ln(\rho_\lambda/g)$, а коэффициенты M_1, M_2, \dots, M_8 приведены в Приложении.

В диффузионном пределе ($\alpha \rightarrow 0$) уравнение (39) для g совпадает с приведенным в работе [14].

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 приведены полученные зависимости линейного радиуса устойчивости g и поправки второго порядка малости g_1 от входящих в них параметров α, k (значение параметра ρ_λ выбрано в соответствии [14]). Проведенное численное сравнение g и g_1 для диффузионного режима роста ($\alpha = 0$) (см. рис. 1, 2) с аналогичными значениями, найденными в [14], обнаруживает совпадение, что является дополнительным аргументом в пользу корректности проведенных вычислений.

По результатам расчетов (рис. 1а, 2а) линейный радиус устойчивости g увеличивается с увеличением частоты гармоники и параметра α . Данное поведение можно объяснить исходя из следующих соображений. Из классической работы [1] вытекает, что основным дестабилизирующим фактором, ответственным за потерю устойчивости, является неоднородность концентрационного поля вблизи кристалла: чем дальше от кристалла, тем раствор более

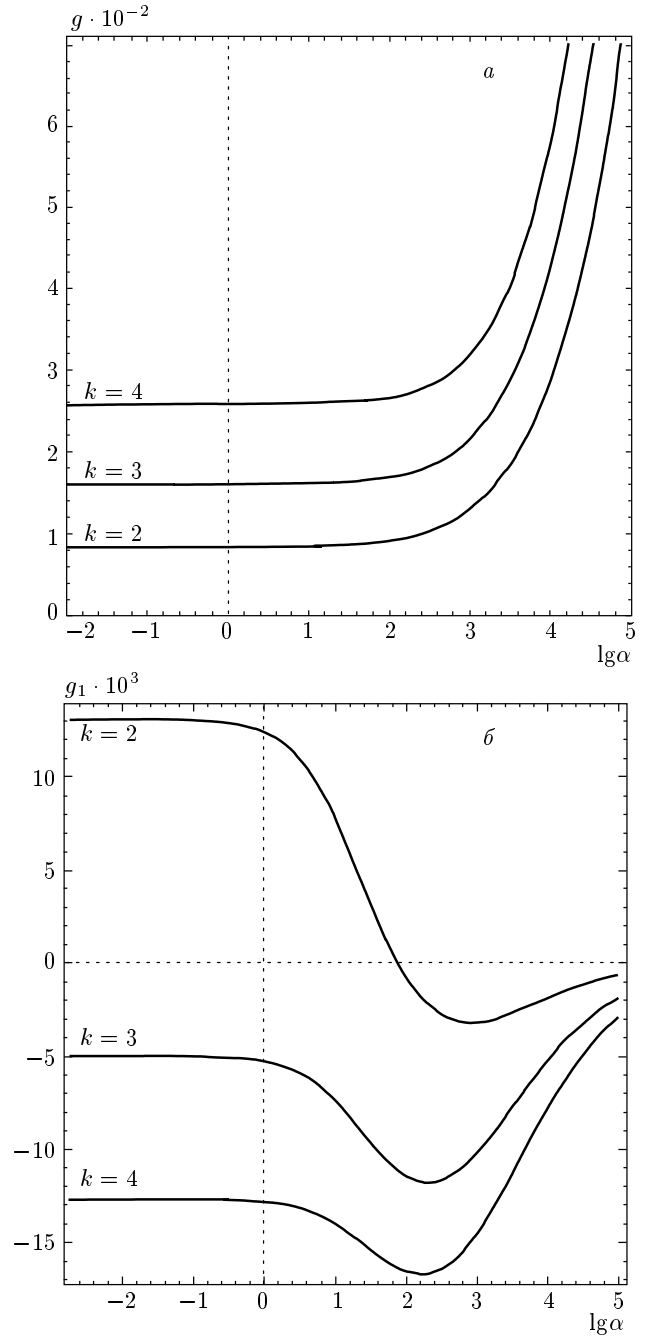


Рис. 1. Зависимость линейного радиуса устойчивости g (а) и квадратичной поправки g_1 (б) от параметра α для различных возмущающих частот k , $\rho_\lambda = 10^8$

пересыщен. Поэтому возмущение, возникшее на поверхности кристалла, попадает в более благоприятные условия и может быстрее развиваться. Основным стабилизирующим фактором является кривизна поверхности (поверхностная энергия): чем боль-

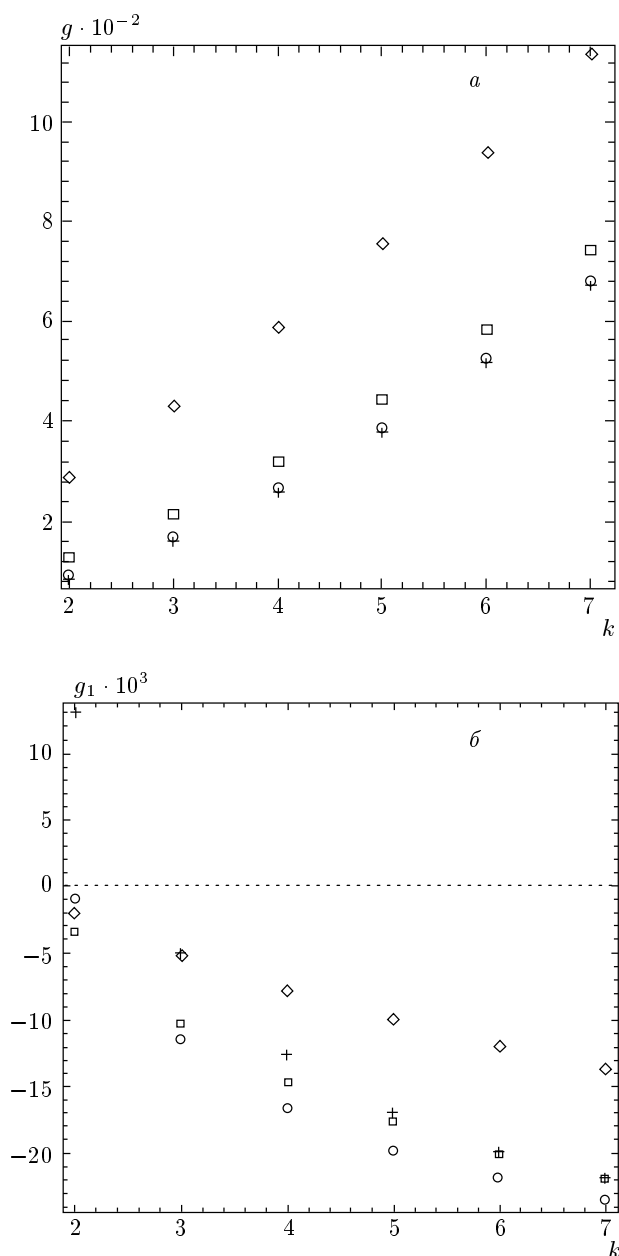


Рис. 2. Зависимость линейного радиуса устойчивости g (а) и квадратичной поправки g_1 (б) от частоты возмущения k при $\rho_\lambda = 10^8$ для $\alpha = 0$ (+), $\alpha = 100$ (o), $\alpha = 1000$ (□), $\alpha = 10000$ (◇)

ше кривизна у возникшего выступа, тем легче ему диссипировать. Таким образом, если рассмотреть два зародыша с возмущениями одинаковой амплитуды, но с разными частотами, то для возмущения с большей частотой кривизна будет больше и соответственно будет больше стабилизирующий фактор, как следствие, зародыш по отношению к такому возмущению потеряет устойчивость при большем кри-

тическом размере. С увеличением же α поле вблизи кристалла становится все более однородным, соответственно дестабилизирующий фактор уменьшается, и g увеличивается.

В отличие от g поведение и знак g_1 являются не столь очевидными. Как видно на рис. 1б и 2б, возрастание амплитуды возмущения приводит в большинстве случаев к тому, что радиус потери устойчивости уменьшается по сравнению с линейным случаем (увеличение наблюдается только в диффузионном режиме роста для гармоники с $k = 2$). Однако с увеличением амплитуды (параметры α , k фиксируем) возмущение, с одной стороны, попадает в область более пересыщенного раствора (т. е. увеличивается дестабилизирующий фактор), а с другой, кривизна увеличивается (т. е. увеличивается стабилизирующий фактор). То, что в конкуренции этих двух процессов первый фактор практически всегда оказывается определяющим (даже при кинетическом режиме роста ($\alpha \gg 1$)), является очень интересным результатом.

Уменьшение критического радиуса устойчивости с увеличением амплитуды дает возможность объяснения явления сосуществования двух различных морфологических фаз, часто наблюдаемого в эксперименте. Действительно, пусть в пересыщенном растворе одновременно достаточно далеко друг от друга растут два круглых кристаллических зародыша. Поскольку возникновение флуктуаций в растворе, вообще говоря, процесс стохастический, допустим, что вблизи одного из них возникла некоторая флуктуация малой, но конечной амплитуды δ . В соответствии с расчетами, проведенными выше, этот зародыш потеряет устойчивость после достижения размера ρ , второй же зародыш при этом может оставаться по-прежнему круглой формы. Таким образом, во время роста от размера ρ до g в растворе можно наблюдать кристаллы и круглой формы, и с развивающимися возмущениями, соответствующими гармонике с номером k . При достижении круглого зародыша размера g , как следует из результатов линейного анализа, он обязательно развалится при наличии даже бесконечно малой флуктуации.

Таким образом, одна из базовых идей, использованных при расчете границ метастабильных областей [11–13], находит свое подтверждение. Также интересно, используя полученные выше результаты, качественно оценить амплитуду возмущения, при которой достигается размер ρ^b , названный бинодалью и найденный с помощью расчета произведения энтропии (с использованием лишь линейного анализа) ранее в работе [13]:

$$\rho^b = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\alpha k}{2k-1} + \frac{2A_\lambda k(k^2-1)}{2k-1} + \sqrt{\left[1 - \frac{\alpha k}{2k-1} + \frac{2A_\lambda k(k^2-1)}{2k-1} \right]^2 + 4\alpha \frac{k(2k^2-1)}{2k-1}} \right\}. \quad (41)$$

Очевидно, из (38) амплитуда такого возмущения равна

$$\delta^* = \sqrt{(\rho^b - g)/g_1}. \quad (42)$$

На рис. 3 приведены зависимости отношения амплитуды возмущения δ^* к двум характерным размерам g и ρ^b для диффузионного и кинетического режимов роста. Из рисунка следует интересный факт: размер, найденный в работе [13], соответствует амплитудам возмущения порядка радиуса устойчивости кристалла. Этот результат говорит о том, что с точки зрения проведенного слабонелинейного анализа ρ^b представляет собой радиус устойчивости по отношению к максимально возможным возмущениям радиуса кристалла δ^* (амплитуда возмущения становится порядка размера самого кристалла) и, как следствие, оправдано его название «радиуса бинодали».

Отдельно остановимся на случаях с $k = 1$ и $k = 2$. Как показывает численный анализ, при $k = 1$ представление решения в виде (38) не является обоснованным, поскольку в этом случае поправка к решению в линейном порядке оказывается значительно больше по величине ($g_1 \delta^2/g \sim 10^{17} \delta^2$ при $\alpha = 0-100$), что нарушает основное предположение, лежащее в основе метода теории возмущений (так называемая неравномерность в разложении [20]). Возмущение с $k = 2$ (именно для этого случая поправка g_1 положительна при $\alpha < 73$) — следующий ближайший к $k = 1$ случай. Является ли это причиной его особого поведения (см. рис. 1б и 2б) благодаря тому, что эта точка попадает в область неравномерности разложения [20], либо в математическом плане здесь все корректно, и полученный результат физически содержателен? Исследование данного вопроса должно стать предметом дополнительного анализа в будущем.

Обсуждаемые выше графики (рис. 1 и 2) построены при фиксированном значении ρ_λ . С точки зрения экспериментатора такие зависимости не совсем удобны. Как указывалось в разд. 2, параметр ρ_λ возникает как некоторый подгоночный параметр при переходе от нестационарной диффузионной задачи к стационарной. Этот параметр непосредственно связан с параметром S , который имеет ясный физический смысл и может быть легко найден для любого пересыщенного раствора. Поэтому на рис. 4, 5 при-

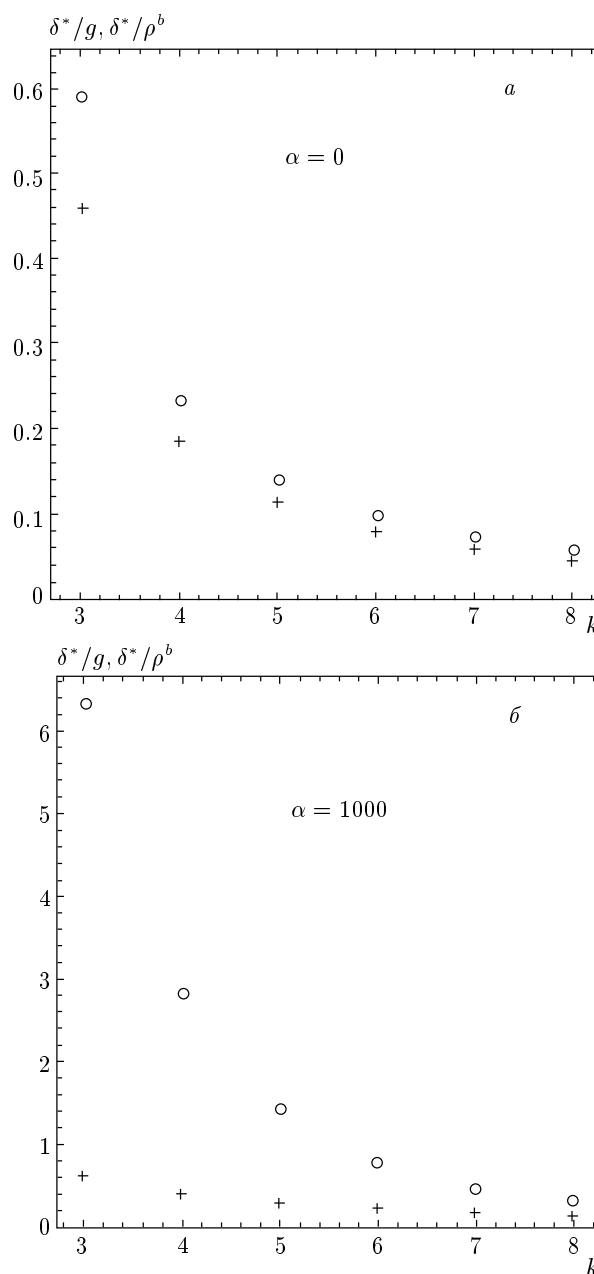


Рис. 3. Зависимость δ^*/g (+), δ^*/ρ^b (o) от частоты возмущения k , $\rho_\lambda = 10^8$

ведены аналоги рис. 1 и 2 уже при фиксированном параметре S . Из сравнения приведенных графиков видно, что характер зависимостей качественно не меняется.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе проведен слабонелинейный анализ на морфологическую устой-

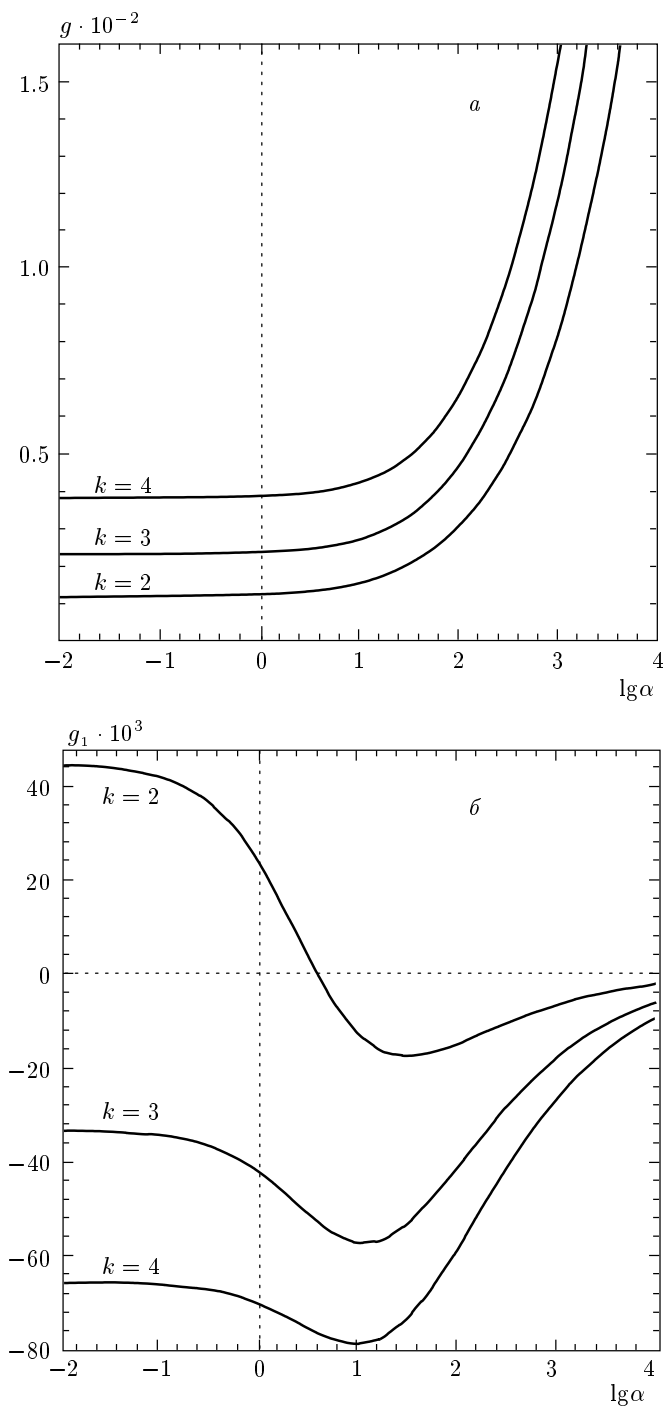


Рис. 4. Зависимость линейного радиуса устойчивости g (а) и квадратичной поправки g_1 (б) от параметра α для различных возмущающих частот k , $S = 0.05$

чивость задачи о росте кристалла круговой формы при произвольном режиме роста. Обнаружено, что, как и в диффузионном случае, рассмотренном ранее [14–16], увеличение амплитуды возмущения при-

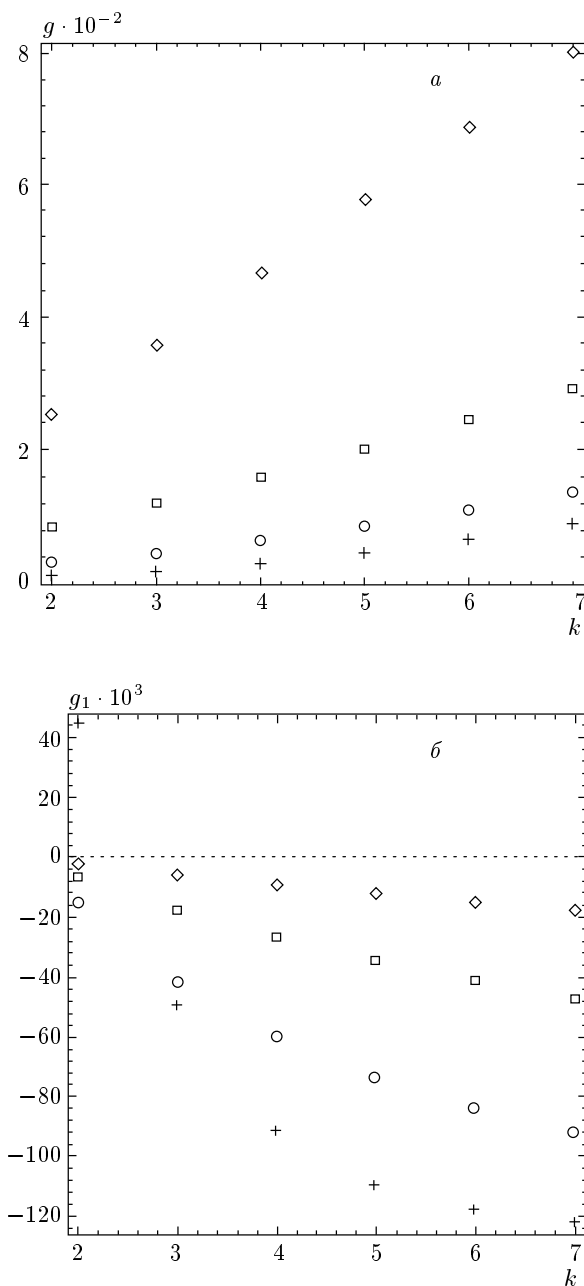


Рис. 5. Зависимость линейного радиуса устойчивости g (а) и квадратичной поправки g_1 (б) от частоты возмущения k при $S = 0.05$ для $\alpha = 0$ (+), $\alpha = 100$ (o), $\alpha = 1000$ (□), $\alpha = 10000$ (◇)

водит к уменьшению радиуса устойчивости кристалла. Обнаруженная закономерность является дополнительным аргументом в пользу того, что такая зависимость критического размера от величины возмущения достаточно универсальна и может свидетельствовать о принадлежности данного неравновесного фазового перехода к переходу первого рода.

Сделаем еще замечание о возможности сравнения полученных в работе радиусов устойчивости с экспериментальными. В настоящее время о такой постановке вопроса говорить еще очень рано (в связи с технической сложностью проведения таких экспериментов и относительно большим числом упрощающих предположений в теории). Главная задача, которая стоит сейчас, — хоть как-то объяснить и предложить метод для аналитического расчета экспериментально обнаруженного явления сосуществования морфологических фаз при кристаллизации

в одних условиях. По нашему мнению, результаты данной работы являются еще одним важным шагом в этом направлении.

Авторы хотят выразить особую признательность Е. Ф. Леликовой за проявленное внимание и многочисленные консультации по математическим аспектам вопросов, затронутых в настоящей работе. Также авторы благодарят В. Д. Селезнева за постоянный интерес, поддержку и благожелательную критику.

ПРИЛОЖЕНИЕ

$$K_0 = \frac{1}{\rho},$$

$$K_1 = \frac{(k^2 - 1) \cos k\varphi}{\rho^2},$$

$$K_2 = \frac{1}{\rho^3} \left[\frac{k^2}{2} + \left(1 - \frac{5}{2}k^2 \right) \cos^2 k\varphi \right],$$

$$K_3 = \frac{1}{\rho^4} \left[\left(\frac{3}{2}k^4 + \frac{9}{2}k^2 - 1 \right) \cos^3 k\varphi - \frac{3}{2}k^2(1 + k^2) \cos k\varphi \right],$$

$$A_2 = \frac{2A_1\rho k(\alpha + \rho - 2\alpha k)z^2 + B_{00}(2\alpha + \rho + \alpha k^2) + 2A_1\rho k(\alpha + \rho + 2\alpha k)}{4\rho^2(z^4(2\alpha k - \rho) + (2\alpha k + \rho))},$$

$$A_{3,k} = \{ 8A_2\rho^2 k(\alpha + \rho - \alpha k)z^4 + A_1\rho k(3\rho k - 6\alpha - 3\rho + 5\alpha k)z^2 + \\ + 8A_2\rho^2 k(\alpha + \rho + \alpha k) - A_1\rho k(3\rho k + 6\alpha + 3\rho + 5\alpha k) + 8B_{20}\rho^2(\alpha + \rho) + \\ + B_{00}(3\alpha k^2 - 6\alpha - 2\rho) + 3\Delta(5k^2 - k^4 - 2) \} \rho^{k-3} / \{ 8(z^2(\alpha k - \rho) + (\alpha k + \rho)) \},$$

$$A_{3,3k} = \{ 24A_2\rho^2 k(\alpha + \rho - 3\alpha k)z^4 + 3A_1\rho k(\rho k - 2\alpha - \rho + 7\alpha k - 4\alpha k^2)z^2 + \\ + 24A_2\rho^2 k(\alpha + \rho + 3\alpha k) - 3A_1\rho k(\rho k + 2\alpha + \rho + 7\alpha k + 4\alpha k^2) - \\ - B_{00}(9\alpha k^2 + 6\alpha + 2\rho) + 3\Delta(9k + 3k^4 - 2) \} \rho^{3k-3} / \{ 24(z^6(3\alpha k - \rho) + (3\alpha k + \rho)) \},$$

$$M_1 = -3\alpha^4 k^7 - 6\alpha^4 k^3 + 15\alpha^4 k^5 + 18g^4 k L - 10g^5 k L + 12\alpha g^3 k - 10\alpha^2 g^3 k^3 - 3\alpha g^3 k^3 - 13g^4 L k^3 - 6g^4 L^2 k^5 + 34g^4 L^2 k^3 - \\ - 16g^4 L^2 k - 7g^4 k^3 \alpha - 4g^4 k \alpha + 3g^5 L k^3 - 6g^4 k - 12L\alpha^2 k^5 g^2 - 48\alpha g^3 k L + 78\alpha g^3 L k^3 - 4\alpha g^3 L^2 k^5 + 4\alpha g^3 L^2 k^3 - 4\alpha g^3 L k^5 - \\ - 4g^4 k^3 \alpha L + 8g^4 k \alpha L + 8L\alpha^2 k^3 g^2 - 24k\alpha^2 g^2 + 2\alpha^2 k^5 g^2 - 4\alpha^3 k^5 g^2 + 50\alpha^2 k^3 g^2 + 6g^5 k - 12L\alpha^3 k^7 g - 24L\alpha^3 k^3 g + \\ + 60L\alpha^3 k^5 g - 12L^2\alpha^2 k^3 g^2 - 6L^2\alpha^2 k^7 g^2 + 30L^2\alpha^2 k^5 g^2 + 4\alpha^3 k^3 g - 4\alpha^3 k^5 g,$$

$$M_2 = 6g^5 L - 4g^5 k^2 + 4g^4 k^2 - 6\alpha g^3 + 2g^4 \alpha + 3\alpha^4 k^7 + 6\alpha^4 k^3 - 15\alpha^4 k^5 - 2g^5 + 2g^4 + 7g^4 k^2 \alpha - 14g^4 k^2 \alpha L - 10g^4 L - \\ - 15\alpha^3 k^6 g + 2\alpha^3 k^4 g^2 + 12k^2 \alpha^2 g^2 - 24\alpha^2 k^4 g^2 + 6\alpha^2 g^3 k^2 - 5\alpha g^3 k^2 + 4\alpha g^3 k^4 - 2g^4 L^2 k^4 + 2g^4 L^2 k^2 + 3g^4 L k^2 + 4g^4 L k^4 - \\ - 30L\alpha^2 k^6 g^2 + 144k^4 \alpha^2 L g^2 - 60L\alpha^2 k^2 g^2 - 2\alpha^2 g^3 k^4 L + 69\alpha g^3 L^2 k^4 - 30\alpha g^3 L^2 k^2 + 34\alpha g^3 L k^2 - 32\alpha g^3 L k^4 - \\ - 15\alpha g^3 L^2 k^6 + 6g^4 k^4 \alpha L - g^5 L k^2 + 71\alpha^3 k^4 g - 30\alpha^3 k^2 g,$$

$$M_3 = 4k(-6k^2\alpha^4 + 15k^4\alpha^4 + 6g^2\alpha^2 + 2g^4L^2 + g^5L - 3\alpha g^3 + 3g^4\alpha + 12\alpha g^3L - 4g^4L\alpha + 2k^2\alpha^3g^2 - 3k^6\alpha^4 - 6g^4k^2\alpha + 5g^4k^2\alpha L + 2k^2\alpha^2g^3L - 6k^6L\alpha^3g - 12k^2L\alpha^3g + 30k^4L\alpha^3g - 6k^2L^2\alpha^2g^2 - 3k^6L^2\alpha^2g^2 + 15k^4L^2\alpha^2g^2 - g^4L - \alpha^3k^4g^2 - 14k^2\alpha^2g^2 + 6\alpha^2k^4g^2 - 3\alpha^2g^3k^2 + 6\alpha g^3k^2 + 2g^4L^2k^4 - 7g^4L^2k^2 + 2g^4Lk^2 - 17k^4\alpha^2Lg^2 + 6L\alpha^2k^2g^2 + \alpha^2g^3k^4L - 7\alpha g^3L^2k^4 + 4\alpha g^3L^2k^2 - 29\alpha g^3Lk^2 + 8\alpha g^3Lk^4 - 2g^5Lk^2 - 8\alpha^3k^4g + 2\alpha^3k^2g),$$

$$M_4 = 2g(4g^4k^2 + 2\alpha g^3 - 4g^3k^2 - 10g^3L + 6\alpha^3k^2 - 15\alpha^3k^4 - 6\alpha g^2 - 5\alpha^3k^6 - 2g^4 + 2g^3 + 15k^2\alpha g^2 + 23g^3k^2L - 12g^3L^2k^2 + 18g^3L^2k^4 - 4\alpha k^4g^2 - 4g^3Lk^4 - 10L\alpha^2k^6g - 22k^4\alpha^2Lg + 12L\alpha^2k^2g - 7L^2\alpha k^4g^2 + 6L^2k^2\alpha g^2 - 14k^2\alpha Lg^2 + 32L\alpha k^4g^2 - 5g^2\alpha L^2k^6 - 2k^2\alpha^2g + 12\alpha^2k^4g + 6g^4L - 10k^2\alpha^2g^2 + 8\alpha^2k^4g^2 - 5\alpha g^3k^2 - 13g^4Lk^2 + 8k^4\alpha^2Lg^2 - 10\alpha g^3Lk^2 + 6\alpha g^3Lk^4 + 8\alpha^3k^4g),$$

$$M_5 = 2k(-12k^2\alpha^4 + 30k^4\alpha^4 + 8g^4L^2 + 6g^5L - 8g^4\alpha - 6g^5 + 6g^4 + 8g^4L\alpha - 6k^6\alpha^4 - 17g^4k^2\alpha - 16g^4k^2\alpha L - 12k^6L\alpha^3g - 24k^2L\alpha^3g + 60k^4L\alpha^3g - 12k^2L^2\alpha^2g^2 - 6k^6L^2\alpha^2g^2 + 30k^4L^2\alpha^2g^2 - 14g^4L + 6k^2\alpha^2g^2 + 22\alpha^2k^4g^2 - 26\alpha^2g^3k^2 + 27\alpha g^3k^2 + 14g^4L^2k^4 - 22g^4L^2k^2 + 21g^4Lk^2 - 40k^4\alpha^2Lg^2 + 8L\alpha^2k^2g^2 + 4\alpha^2g^3k^4L - 16\alpha g^3L^2k^4 + 4\alpha g^3L^2k^2 - 26\alpha g^3Lk^2 + 36\alpha g^3Lk^4 - 11g^5Lk^2 - 20\alpha^3k^4g + 4\alpha^3k^2g),$$

$$M_6 = \alpha g^3 - g^4 + g^3 - 2\alpha g^2 + \alpha^2k^2g + \alpha g^3k^2 - k^2\alpha g^2 - 2\alpha^3k^2 + 2\alpha^3k^4 - 3g^3L - \alpha g^3Lk^2 + 4L\alpha^2k^4g - 4L\alpha^2k^2g + 2Lk^2\alpha g^2 + 2L^2\alpha k^4g^2 - 2L^2k^2\alpha g^2 + 2g^4L,$$

$$M_7 = gk(-g^2 + g^3 + 3k^2\alpha^2 - 4\alpha^2 - 2\alpha g^2 - 2g^3L + 3\alpha g + 3k^2g^2L^2 - 3g^2L^2 + 3g^2L + g^2\alpha L + 6k^2gL\alpha - 8g\alpha L),$$

$$M_8 = 4g^4Lk^2 + 2\alpha g^3Lk^2 + 2\alpha^2k^2g - 8L\alpha^2k^2g - 4g^3Lk^2 - 2g^3 + 8Lk^2\alpha g^2 - 4g^4L - 8L\alpha k^4g^2 - 4\alpha^2k^4g + 6g^3L + 4L^2\alpha k^4g^2 - 4g^3L^2k^4 + 2g^4 - 4L^2k^2\alpha g^2 - 6k^2\alpha g^2 + 4\alpha^3k^4 - 4\alpha^3k^2 + 6\alpha g^3k^2 + 4\alpha^2k^2g^2 + 4\alpha g^2 + 8L\alpha^2k^4g + 4g^3L^2k^2 - 2\alpha g^3.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* **34**, 323 (1963).
2. S. R. Coriell and G. B. McFadden, in *Handbook of Crystal Growth*, Vol. 1, Part B, ed. by D. T. J. Hurle, North-Holland, Amsterdam (1993), p. 785.
3. S. C. Hardy and S. R. Coriell, *J. Cryst. Growth* **5**, 329 (1969).
4. P. Oswald, J. Malthele, and P. Pelce, *J. Phys. France* **50**, 221 (1989).
5. Д. Е. Овсиенко, Г. А. Алфинцев, Г. П. Чемеринский и др., *Кристаллография* **21**, 801 (1976).
6. А. А. Шибков, Ю. И. Головин, М. А. Желтов и др., *Кристаллография* **46**, 549 (2001).
7. O. Shochet and E. Ben-Jacob, *Phys. Rev. E* **48**, 4168 (1993).
8. Y. Sawada, B. Perrin, P. Tabeling et al., *Phys. Rev. A* **43**, 5537 (1991).
9. E. Ben-Jacob and P. Garik, *Nature* **343**, 523 (1990).
10. Y. Sawada, *J. Stat. Phys.* **34**, 1039 (1984).
11. Л. М. Мартюшев, В. Д. Селезнев, И. Е. Кузнецова, *ЖЭТФ* **118**, 149 (2000).
12. Л. М. Мартюшев, И. Е. Кузнецова, В. Д. Селезнев, *ЖЭТФ* **121**, 363 (2002).
13. Л. М. Мартюшев, Е. М. Сальникова, *Письма в ЖТФ* **28**, 57 (2002).
14. L. N. Brush, R. F. Sekerka, and G. B. McFadden, *J. Cryst. Growth* **100**, 89 (1990).
15. P. P. Debroy and R. F. Sekerka, *Phys. Rev. E* **51**, 4608 (1995).
16. P. P. Debroy and R. F. Sekerka, *Phys. Rev. E* **53**, 6244 (1996).
17. S. R. Coriell and R. L. Parker, *J. Appl. Phys.* **36**, 632 (1965).
18. S. R. Coriell and S. C. Hardy, *J. Res. NBS* **73A**, 65 (1969).
19. А. Д. Полянин, *Справочник по линейным уравнениям математической физики*, Физматлит, Москва (2001).
20. А. Найфэ, *Введение в методы возмущений*, Мир, Москва (1984).