УДК 539.37:537.221

НЕРАВНОВЕСНЫЙ РОСТ ЛЬДА В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЕ

© А.А. Шибков

Ключевые слова: неравновесный рост; морфогенез; морфологический переход; система лед-вода; дендрит; фрактал; бифуркация.

Впервые экспериментально получена полная морфологическая диаграмма неравновесных форм кристаллов льда, растущих в переохлажденной воде. Эта диаграмма классифицирует восемь неравновесных мезоскопических структур, растущих в области переохлаждений, соответствующей гетерогенному механизму зарождения льда в воде при атмосферном давлении. Выявлены области переохлаждения, которые соответствуют диффузионному и кинетическому режиму кристаллизации. В кинетическом режиме кристаллизации установлены области переохлаждения, где воспроизводимо наблюдаются фрактальные и евклидовы формы неравновесного роста.

1. **Морфологическая диаграмма неравновесных структур роста льда в переохлажденной воде.** Большое разнообразие наблюдаемых в природе неравновесных форм роста и отсутствие понимания фундаментальных принципов отбора структур стимулирует исследования, которые в последние двадцать лет создали интенсивно развивающуюся область нелинейной физики. В лаборатории «Физика льда» ТГУ им. Г.Р. Державина впервые экспериментально получена и исследована кинетическая морфологическая диаграмма неравновесных форм роста льда в сильно переохлажденной воде в области переохлаждений, соответствующей гетерогенному механизму зарождения льда в воде при атмосферном давлении. Обнаружено, что с ростом исходного переохлаждения воды ΔT неравновесные формы кристалла льда, растущего из центра, чередуются в следующей последовательности: диск, диск с выступами, густая ветвистая структура, дендрит, игла, фрактальная игольчатая ветка, компактная игольчатая ветка, пластина (рис. 1).

Дана полная классификация морфологических переходов между различными неравновесными структурами. На рис. 2 представлены результаты измерений средней скорости кончика неравновесной структуры υ_t в виде морфологической диаграммы в координатах υ_t – ΔT. Наиболее существенной особенностью этой диаграммы является неоднозначность функции $\upsilon_t(\Delta T)$ в интервале переохлаждений от 4,5 до 12,5 °С. В этой области фазовая диаграмма является бифуркационной с двумя бифуркациями типа «вилки». Первая вилкообразная бифуркация происходит вблизи точки $\Delta T_1 \approx 4{,}5$ °С. Верхняя ветвь функции $\upsilon_t(\Delta T)$ правее точки ΔT_1 представляет данные измерения скорости вершины фрактальной игольчатой ветки, а нижняя ветвь – данные измерения скорости вершины устойчивой иглы.

Вторая вилкообразная бифуркация происходит вблизи точки $\Delta T_2 \approx 7{,}5$ °С. В этом случае верхнюю ветвь зависимости $\upsilon_t(\Delta T)$ представляют данные нефрактальных форм роста (компактной ветки и пластины), а нижняя ветвь относится к фрактальной игольчатой ветке. Из рис. 2 видно, что морфологический переход между устойчивой иглой и пластиной (евклидовы формы) сопровождается скачком скорости роста почти в два раза вблизи точки перехода, около 7,5 °С, и поэтому является кинетическим морфологическим переходом первого рода. В то же время переход между стабильной иглой и фрактальной веткой и переход между фрактальной и компактной веткой являются бифуркационными морфологическими переходами, т. к. функция $\upsilon_t(\Delta T)$ расщепляется в две вилки в точках перехода ΔT_1 и ΔT_2 соответственно. Показано, что доминирующим фактором, влияющим на механизм роста льда при переохлаждении на 0,5 °С, является конвекция, в интервале от 0,5 до 4 °С – диффузия скрытой теплоты кристаллизации, а при более высоких переохлаждениях – поверхностная кинетика.

Таким образом, представленная бифуркационная морфологическая диаграмма в большей части исследованного интервала переохлаждений является фазовой диаграммой неравновесных структур льда, растущих в режиме поверхностной кинетики. Такая диаграмма получена впервые. Ранее в литературе обсуждались морфологические диаграммы только диффузионного роста.

Следует отметить, что температуропроводность воды нелинейно зависит от температуры, особенно в области переохлаждений от 10 до 30 °С, поэтому переохлажденная вода является неравновесной и нелинейной, т. е. *синергетической средой*, способной генерировать семейство различных неравновесных структур растущего льда.

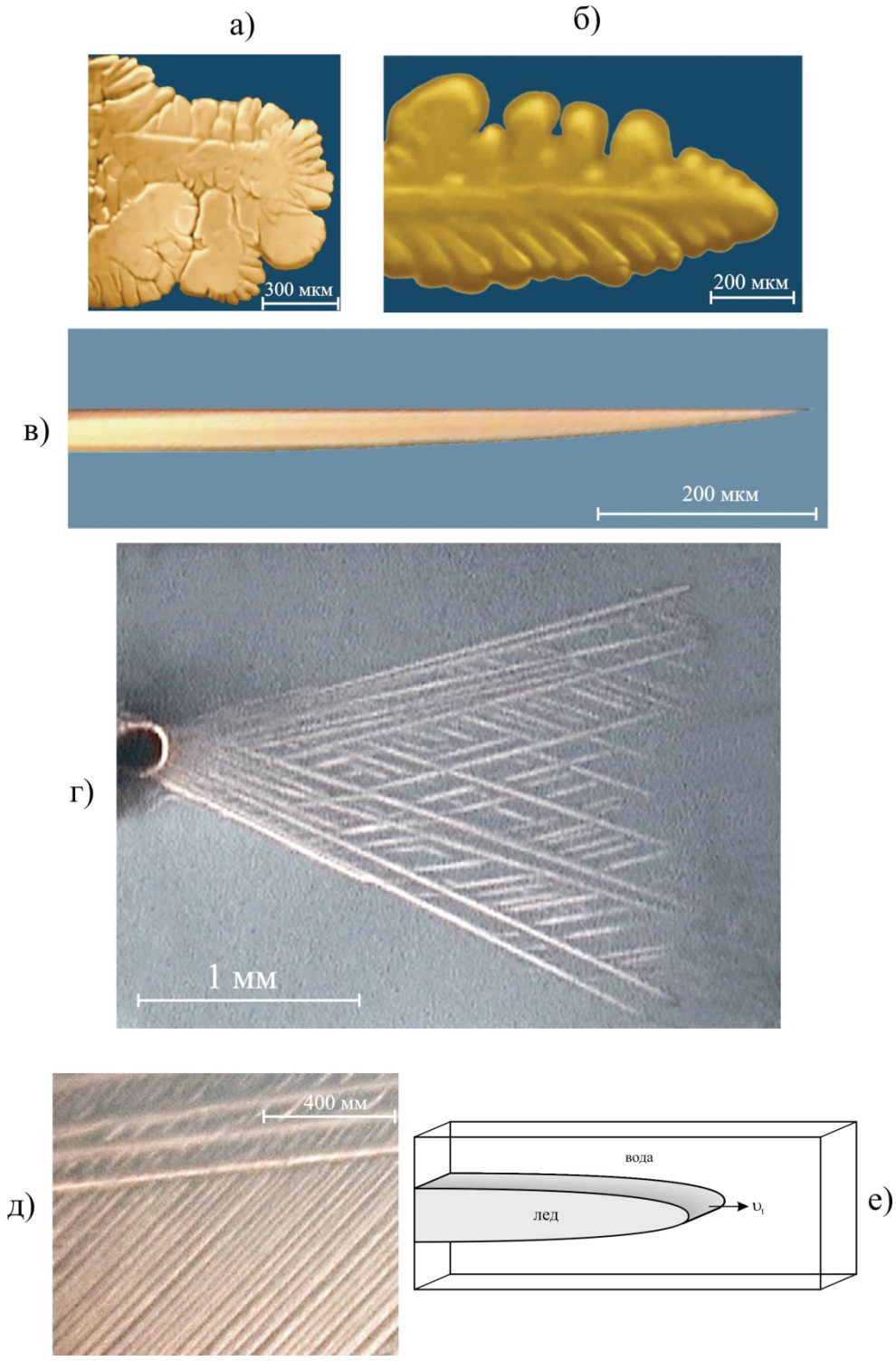


Рис. 1. Неравновесные формы кристаллов льда, растущих из одного центра в области гетерогенного механизма зарождения льда в переохлажденной бидистиллированной воде 0,1 K < ΔT < 30 K: а – фрагмент густой ветвистой структуры, ΔT = 0,3 K; б – дендрит, ΔT = 1,5 K; в – иглообразный кристалл, ΔT = 4,1 K; г – фрактальная игольчатая ветка, ΔT = 8,2 K; д – фрагмент компактной игольчатой ветки, ΔT = 14,5 K; е – пластина, ΔT = 8–30 K

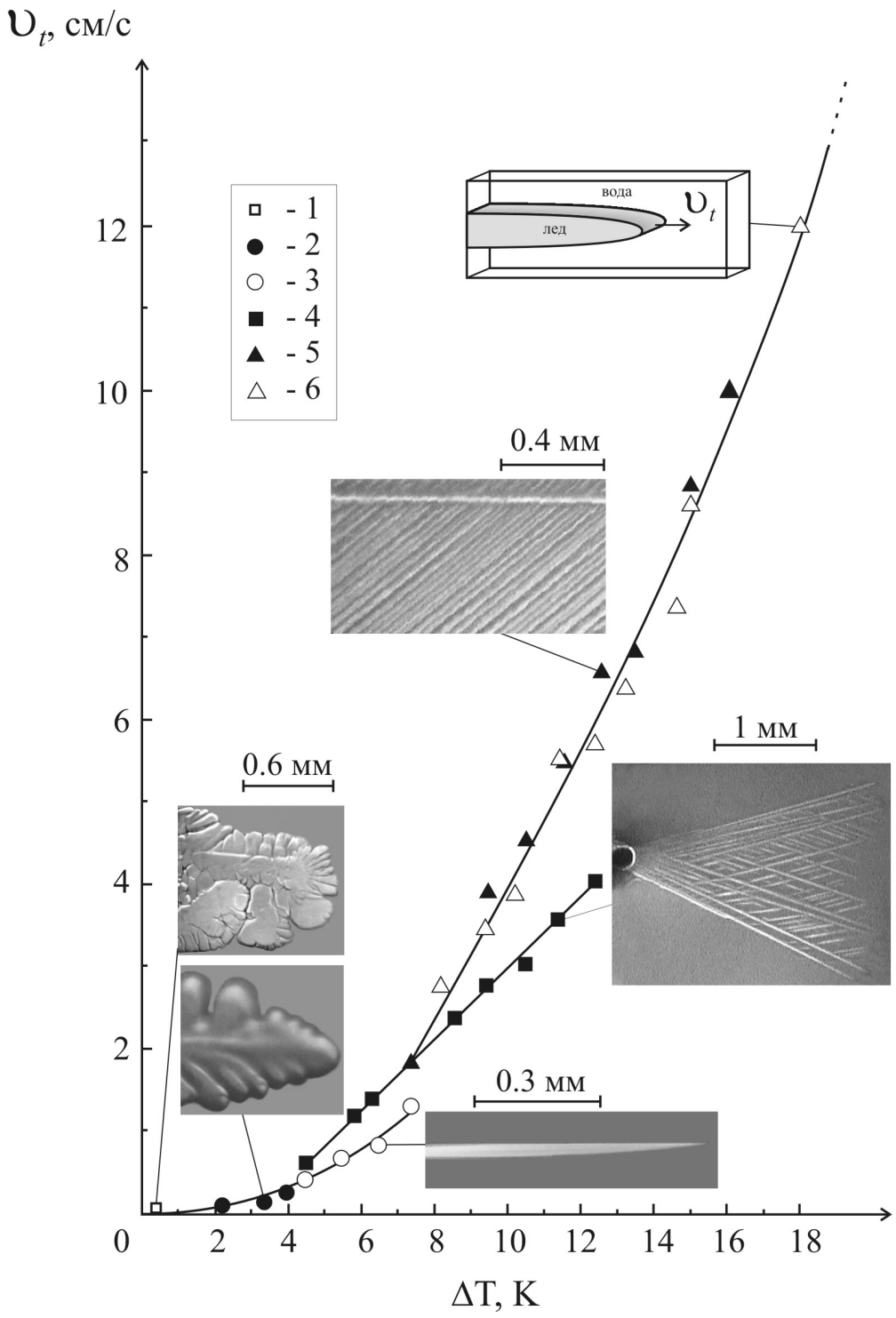


Рис. 2. Кинетическая морфологическая диаграмма неравновесных форм роста льда в переохлажденной воде: 1 – густая ветвистая структура, $0{,}1 < \Delta T < 0{,}4$ К; 2 – дендрит, $0{,}4 < \Delta T < 4$ К; 3 – морфологически устойчивая игла, $4{,}5 < \Delta T < 7{,}5$ К; 4 – фрактальная игольчатая ветка, $7{,}5 < \Delta T < 12{,}5$ К; 5 – компактная игольчатая ветка, $7{,}5 < \Delta T < 16$ К; 6 – пластина, $8 < \Delta T < 30$ К. В интервале $4{,}5 < \Delta T < 7{,}5$ К сосуществуют две морфологические фазы: 3 и 4; в интервале $7{,}5 < \Delta T < 12{,}5$ К – три фазы: 4, 5, 6; а в интервале $12{,}5 < \Delta T < 16$ К – фазы 5 и 6

2. Механизмы образования боковых ветвей дендритов льда

Дендритный рост является одной из наиболее общих форм затвердевания, наблюдаемых в природе. Дендритная кристаллизация является примером фазовых переходов в условиях, далеких от равновесия. Интерес к дендритному росту обусловлен тем, что он является типичным примером морфогенеза в системе, в которой сложная пространственная структура эволюционирует из изначально однородного состояния.

В соответствии с теоретическими представлениями о механизмах ветвления дендрита эмиссия боковых ветвей может инициироваться тепловым шумом, действующим на его вершину, или динамическими осцилляциями вершины дендрита. Нами установлено, что предсказания теории образования боковых ветвей, основанной на механизме селективного усиления шума, не согласуются с особенностями дендритного роста льда. В частности обнаружено, что с ростом переохлаждения дендрит постепенно трансформируется в игло-образный кристалл (рис. 3), что противоречит предсказаниям этой модели. Поэтому проводились детальные in situ исследования взаимосвязи динамических осцилляций вершины дендрита с динамикой первых боковых

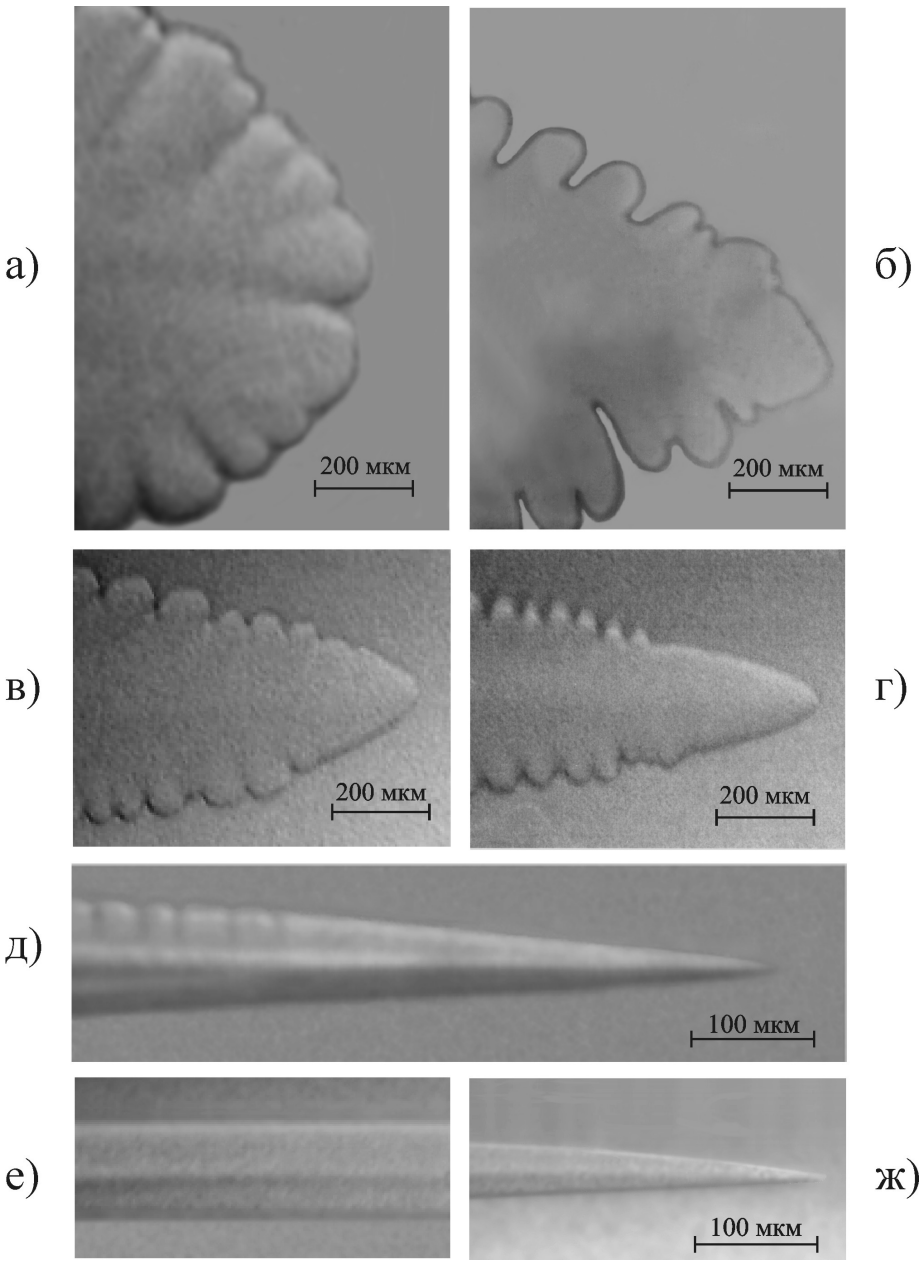


Рис. 3. Формы кристаллов льда, свободно растущих в переохлажденной воде в области переохлаждений $0{,}3 < \Delta T < 4{,}2$ К: а – дендрит с расщепленной вершиной, $\Delta T = 0{,}3$ К; (б-д) – дендриты, растущие при различных переохлаждениях: б – $\Delta T = 0{,}5$ К, $\overline{Z}_{SB} = 2{,}7$; в – $\Delta T = 0{,}7$ К, $\overline{Z}_{SB} = 6{,}4$; г – $\Delta T = 1{,}1$ К, $\overline{Z}_{SB} = 18$; д – $\Delta T = 3{,}8$ К, $\overline{Z}_{SB} \approx 500$; е – иглообразный кристалл, область вдали от вершины $\Delta T = 4{,}2$ К; ж – область вблизи вершины, $\Delta T = 4{,}2$ К

ветвей. Установлено, что в фазе торможения вершины, когда ее радиус кривизны проходит через локальный (во времени) минимум, на боковой поверхности начинает образовываться необратимая деформация в виде складки, впадина и выступ которой движутся в противоположные относительно параболы Иванцова стороны с почти синхронно изменяющимся ускорением. Показано, что в области переохлаждений $0{,}4 < \Delta T < 1{,}5$ °C фазовые портреты вершины имеют дробную размерность $d = 2{,}3$–$2{,}5$ и заполняют ограниченный объем со слабо выраженными тенденциями притяжения, траектории хаотично заполняют этот объем без самопересечений, т. е. являются фазовыми портретами диссипативной системы со слабым затуханием. Кроме того, фазовые траектории никогда не проходят через начало координат, т. е. через точку, соответствующую дендриту Иванцова – стационарному решению проблемы Стефана.

Динамика пульсации вершин изотермических дендритов льда демонстрирует тенденцию к хаосу по совокупности различных признаков: перемежаемость и переходный хаос, наличие сложной смеси ограниченно периодических, квазипериодических и хаотических колебаний, спонтанное возникновение более низких частот в спектрах мощности пульсации скорости, наличие бифуркации удвоения периода.

Обнаружено, что в области переохлаждений $1{,}7 < \Delta T < 2$ °C, когда дендрит выходит из диффузионной области переохлаждений, происходит кардинальная перестройка фазового портрета дендрита к портрету с явными признаками странного аттрактора: наличием сильного сжатия фазового объема за счет сужения (притяжения) орбит в определенной области пространства, эффектов растяжения и складывания и тонкой структуры почти параллельных слоев (рис. 4), которые являются признаками портрета диссипативной системы с сильным затуханием. Обнаруженные хаотические колебания вершины дендрита обусловлены нелинейными аспектами проблемы свободной границы: нелинейной температурной зависимостью температуропроводности воды, скорости роста вершины и т. д.

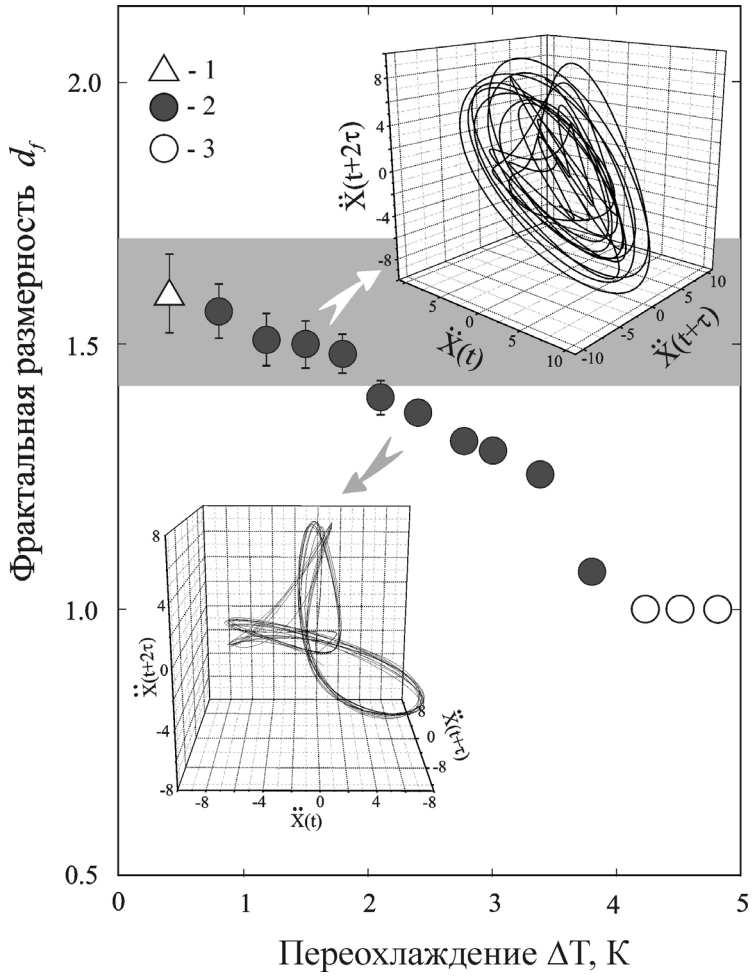


Рис. 4. Температурная зависимость фрактальной размерности d_f контура кристалла льда: 1 – густая ветвистая структура, образующаяся в результате множественных процессов расщепления вершин «пальцев»; 2 – дендрит; 3 – игла. Серой полосой отмечена область значений d_f, соответствующих диффузионному росту $1{,}42 < d_f < 1{,}73$. На вставках – портреты дендрита в псевдофазовом пространстве. X – координата вершины дендрита в системе отсчета Иванцова (в которой дендрит Иванцова неподвижен)

Таким образом, основным механизмом эмиссии боковых ветвей дендритов льда являются динамические осцилляции вершины. В отличие от модели осцилляции вершины реального дендрита дают не предельный цикл, а хаотический аттрактор, причем хаотические колебания вершины дендрита коррелируют с хаотической динамикой первых боковых ветвей.

Анализ спектров мощности флуктуации скорости вершины $\upsilon_t(t)$ и флуктуаций разности масс $\Delta m_{LR}(t)$ относительно оси ствола дендрита (направления $<11\bar{2}0>$) показал, что в структуре дендрита с развитыми боковыми ветвями можно выделить три характерные области с различной степенью корреляции динамики вершины с поперечными флуктуациями массы дендрита: 1) область без боковых ветвей $z < \bar{Z}_{SB} \approx 3$, где z – расстояние от вершины дендрита, измеренное в единицах среднего радиуса кривизны вершины, а $\bar{Z}_{SB}$ – среднее положение первой боковой ветви относительно вершины дендрита; 2) инкубационный интервал $\bar{Z}_{SB} < z < 10$, в котором наблюдается убывающая с ростом z корреляция между колебаниями скорости вершины и поперечными флуктуациями массы дендрита и 3) область динамического корсенинга (роста одних боковых ветвей за счет поглощения других) $z > 10$ – хвостовая часть дендрита, хаотическая динамика которой фактически не коррелирует с динамикой вершины.

Таким образом, установлено, что причиной образования первых боковых ветвей являются нерегулярные колебания вершины дендрита, вызванные в свою очередь флуктуациями массы дендрита относительно направления $<11\bar{2}0>$, в основном, в инкубационной области ($\bar{Z}_{SB} < z < 10$). Если процесс образования боковых ветвей начался вследствие развития диффузионной неустойчивости межфазной границы, спровоцированного действием случайной внешней силы (шума любой природы, локально во времени действующего на систему), то этот процесс в дальнейшем будет самоподдерживаться за счет внутреннего шума, обусловленного хаотической динамикой боковых ветвей. Поэтому процесс ветвления дендрита не нуждается во внешнем воздействии, а, напротив, самовоспроизводится и в этом аспекте слабо чувствителен к внешним шумам, уровень которых ниже уровня шума собственно процесса ветвления. Такое поведение характерно для системы, демонстрирующей *детерминированный хаос*.

3. Неравновесные структуры льда в кинетическом режиме кристаллизации

Игольчатые ветки. Согласно данным видеосъемки при $\Delta T > 4{,}5$ K в переохлажденной воде спонтанно образуется кристалл в виде ветки, состоящей из первичной иглы-ствола, ось которой совпадает с направлением $<11\bar{2}0>$, и большого количества (до $\sim 10^2$) вторичных и третичных иглообразных отростков (рис. 1г). Видеосъемка в поляризованном свете роста ветки не обнаруживает каких-либо следов цветовой мозаики, кроме того, при повороте плоскости поляризации изображение ветки гаснет одновременно во всех точках. Поэтому такая структура, растущая из одного центра, является монокристаллическим зерном. По форме, механизму и режиму кристаллизации эта древовидная структура существенно отличается от дендрита. Чтобы подчеркнуть различие, мы называем эту структуру

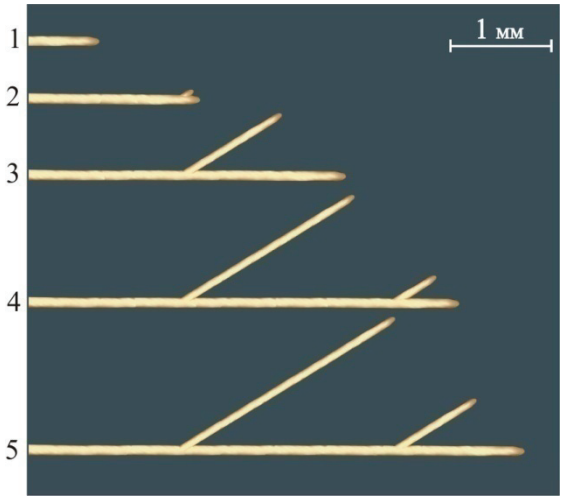


Рис. 5. Данные видеосъемки в поляризованном свете кинетики ветвления иглообразного кристалла льда при ΔT = 7,5 K (время между кадрами 1…5 равно 0,04 с)

«игольчатой веткой». Основные черты различия между дендритом и игольчатой веткой состоят в следующем.

Дендрит, как известно, образуется при диффузионном режиме кристаллизации, т. е. в условиях, когда контролирующим механизмом роста является диффузия скрытой теплоты кристаллизации от фронта кристаллизации в твердую и жидкую фазы. Первое поколение боковых ветвей вырастает из почти синусоидальной деформации (обусловленной диффузионной неустойчивостью Маллинза - Секерки) на некотором расстоянии от вершины, которое зависит от переохлаждения. Эволюция дальних боковых ветвей демонстрирует время-зависимое хаотическое поведение, характерное для системы, динамика которой определяется дальнодействующими процессами переноса.

В отличие от дендрита игольчатая ветка образуется в кинетическом режиме кристаллизации, который характеризуется локальными процессами на фазовой границе, а не дальнодействующими процессами переноса тепла. Локальность поверхностной кинетики проявляется, например, в локальном характере ветвления игл. Кроме того, механизм ветвления игл принципиально отличается от механизма образования боковых ветвей дендрита. Если в последнем случае источниками первичных возмущений являются осцилляции скорости вершины дендритов, то ветвление иглы происходит за счет дискретных динамических локальных процессов расщепления вершины иглы, в результате которых сохраняется направление роста исходной иглы (рис. 5). Видеофильмирование процесса ветвления показывает, что расщепление вершины иглы сопровождается кратковременным торможением ее роста на время не более 80 мс.

Характерной особенностью структуры фрактальных веток является наличие замкнутых «клеток», состоящих из игл разных порядков ветвления. В синергетическом аспекте эти «клетки» аналогичны ячейкам Бенара и являются яркими свидетельствами спонтанной самоорганизации неравновесных структур на мезоскопическом структурном уровне. С ростом переохлаждения средний шаг первичного и вторичного ветвлений уменьшается и, соответственно, размер ячейки падает, а угол ветвления стремится к 45º (рис. 6).

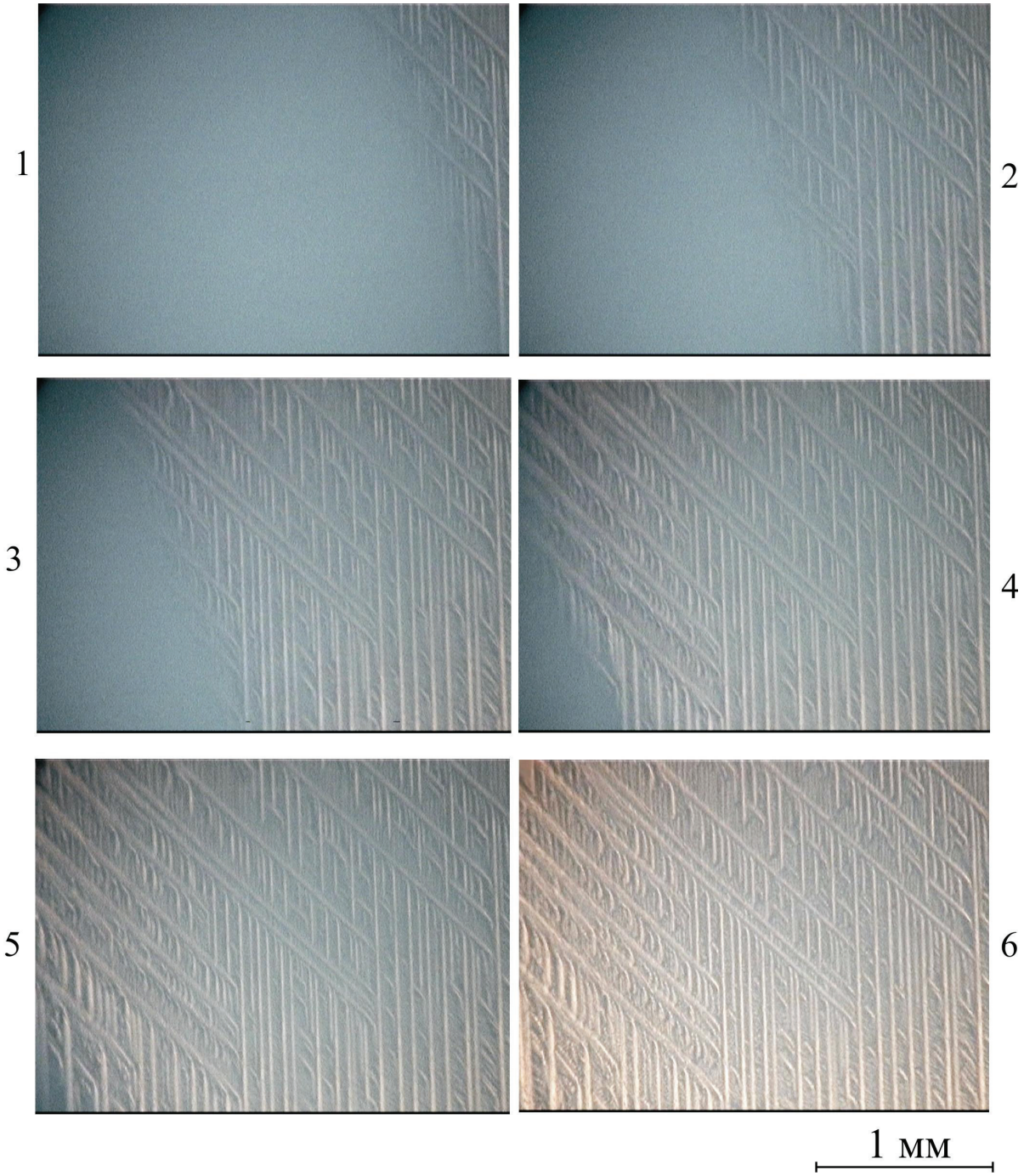


Рис. 6. Спонтанное формирование 45-градусной фрактальной игольчатой ветки, ΔT = 11,5 K (время между кадрами 0,04 с)

Интересно также отметить, что количество игл, образующихся через одинаковые промежутки времени, образует ряд чисел Фибоначчи: 2, 5, 7, 12, 19… (как и при росте обычных деревьев), что является дополнительным свидетельством самоподобности процесса ветвления иглообразных кристаллов льда в сильно переохлажденной воде. Кинетика и геометрия описанных мезоструктур не зависят от способа зарождения первичных кристаллов льда, а определяются только исходным переохлаждением воды.

Температурные зависимости основных параметров неравновесных структур льда, растущих в кинетическом режиме. В интервале переохлаждений 7,5 < ΔT < 12,5 K фрактальные ветки конкурируют с нефрактальными неравновесными формами: компактной веткой и пластиной. В этой области с ростом переохлаждения относительное число событий спонтанного формирования нефрактальных форм роста $\eta = N_c / (N_c + N_f)$ возрастает от 0 до 1, а относительное число событий формирования фрактальных веток со-

ответственно падает от 1 до 0 (здесь N_c и N_f – количество опытов, в которых спонтанно образовались фрактальная ветка и компактная структура соответственно).

На рис. 7 представлена температурная зависимость угла ветвления. Видно, что в области переохлаждения от 7,5 до 12,5 K угол ветвления монотонно возрастает от 30º до 45º и сохраняется равным 45º до точки ΔT = = 16 K, соответствующей самой «холодной» компактной ветке. В этой области переохлаждений наблюдается монотонное уменьшение толщины первичной d_1 и вторичной d_2 игл, а также падает среднее расстояние $\overline{\lambda}$ между соседними позициями ветвления. В результате при стремлении к точке $\Delta T \approx 12{,}5$ K значение $\overline{\lambda}$ стремится к d_2, и в области 12,5 K < ΔT < 16 K образуется только компактная игольчатая ветка с углом ветвления 45º, а зазор между вторичными иглами становится значительно меньше их толщины и образуется структура, состоящая из близко расположенных параллельных, оптически гладких игл, напоминающая ячеистую структуру (рис. 6).

Механизмы ветвления игольчатых веток. Как известно, лед имеет двенадцать структурных модификаций, которые преобразуются за счет полиморфных превращений при изменении давления и температуры. При атмосферном давлении существует лед I, который имеет две кристаллографические модификации: устойчивую гексагональную I_h и метастабильную кубическую I_c. Известно также, что если фактор Джексона

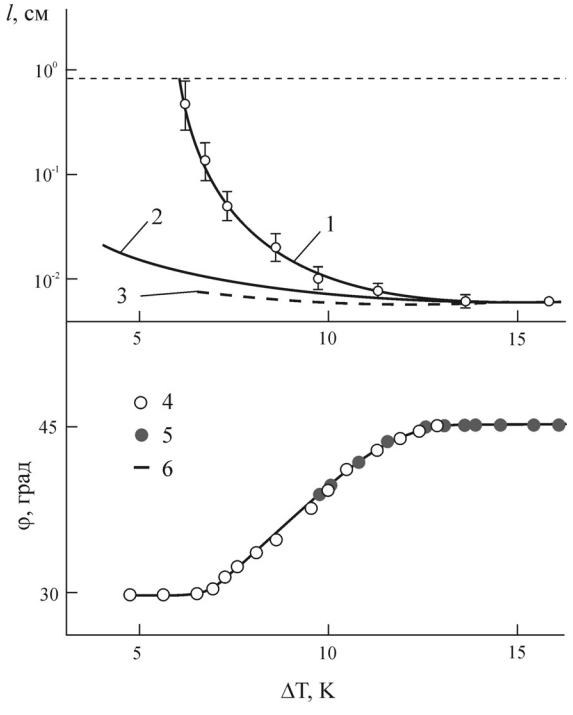


Рис. 7. Зависимости от исходного переохлаждения воды ΔT геометрических характеристик игольчатой ветки, растущей из одного центра: 1 – средний шаг ветвления $\overline{\lambda}$, 2 и 3 – толщина иглы вдали от вершины основной d_1 и вторичной d_2 игл соответственно, 4–6 – угол ветвления φ: 4 – фрактальной игольчатой ветки, 5 – компактной ветки, 6 – распределение Колмогорова – Вейбула. Штриховой линией отмечен размер образца. l – размер соответствующего элемента ветки

$\xi_D = \alpha_D L/k_b T_m < 1$ (где α_D – отношение координационных чисел в поверхности и объеме кристалла), то высокотемпературной устойчивой фазой кристалла является кубическая фаза; если $\xi_D > 1$, то кубическая фаза является промежуточной. В этом случае расплав сначала кристаллизуется в кубическую фазу, которая затем переходит в более устойчивую кристаллическую решетку. Для системы лед I_h-вода ξ_D = 2,0, поэтому можно ожидать существование короткоживущих состояний метастабильной фазы I_c в ходе кристаллизации переохлажденной воды. Это обстоятельство подтверждается результатами численного моделирования процесса кристаллизации воды, которое показывает, что жидкая вода кристаллизуется сначала в кубический лед.

Мы предложили следующий механизм ветвления иглообразных кристаллов. Самой холодной точкой растущей в воде иглы является ее вершина. Прикрепление зародыша льда I_c к вершине может вызвать деформацию поверхности и последующее ее расщепление из-за различия тепловых свойств и поверхностного натяжения двух модификаций льда I. С ростом переохлаждения растет вероятность образования зародышей с кубической симметрией и, следовательно, частота ветвления, а угол ветвления приближается к 45° вследствие роста объемной доли льда I_c в игле. Таким образом, можно предположить, что 45-градусные ветки (см. рис. 1д) «полностью состоят» из метастабильного кубического льда I_c; ветки с углом ветвления 30º < φ < 45º состоят из двух модификаций льда I: I_c и I_h, а значение φ пропорционально объемной доли ξ льда I_c. Это означает, что температурная зависимость угла ветвления φ(ΔT) (рис. 7) должна отражать кинетическую кривую ξ(ΔT) полиморфного превращения $I_c \rightarrow I_h$. Действительно, эмпирическая зависимость φ(ΔT) хорошо аппроксимируется распределением Колмогорова – Вейбула $\xi(x) = 1 - \exp(-x^d)$, которое описывает кинетику массовой d-мерной кристаллизации. Обобщенной координатой x в данном случае следует считать величину $\Delta T/\Delta\varphi$. Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных соответствует d = 1,7, что близко к фрактальной размерности фрактальных веток d_f = 1,8.

4. Выводы

1. Развит подход к управлению неравновесными мезоскопическими структурами кристаллизации. Установлено, что путем изменения числа Стефана Δ (безразмерного переохлаждения, характеризующего степень неравновесности системы) можно получать совершенно различные морфологии растущих монокристаллических зерен, т. е. управлять биографической мезоструктурой кристалла. В области переохлаждений 0,1 < ΔT < 30 K, соответствующей гетерогенному механизму зарождения льда в воде, экспериментально построена и исследована кинетическая морфологическая диаграмма неравновесных форм межфазной границы лед-вода в координатах «переохлаждение» – «скорость роста», которая систематизирует восемь неравновесных форм роста в зависимости от исходного переохлаждения воды. Установлено, что с ростом исходного переохлаждения неравновесные формы кристалла льда, растущего из центра, чередуются в следующей последовательности: диск, диск с выступами, густая ветвистая структура, дендрит, игла, фрактальная игольчатая ветка, компактная игольчатая ветка и пластина.

2. Дана полная классификация морфологических переходов между различными неравновесными структурами гетерогенного роста льда в переохлажденной воде. Установлено, что переход между дендритом и иглообразным кристаллом является морфологическим переходом второго рода, переход между иглой и пластиной (евклидовы формы) – переходом первого рода со скачком скорости роста почти в два раза, а переходы между иглой и фрактальной веткой, а также между фрактальной и компактной ветками являются кинетическими морфологическими переходами типа вилкообразной бифуркации. Показано, что обнаруженные впервые бифуркационные морфологические переходы между фрактальными и евклидовыми формами неравновесного роста сопровождаются скачком подвижности и фрактальной размерности межфазной границы лед-вода и происходят в ранее не исследованном кинетическом режиме кристаллизации воды.

3. Установлено, что доминирующим фактором, влияющим на механизм роста льда при переохлаждении до 0,4 K, является конвекция, в интервале от 0,4 до 4 K – диффузия скрытой теплоты кристаллизации, а при более высоких переохлаждениях – поверхностная кинетика. Установлено, что основными механизмами ветвления кристаллов льда являются: а) в интервале переохлаждений $0{,}4 < \Delta T < 4$ K – осцилляции вершины дендрита при формировании дендритной формы кристалла льда; б) в интервале $4{,}5 < \Delta T < 16$ K – дискретные события расщепления вершины игл при формировании игольчатой ветки. Показано, что кинетические кривые роста фрактальных форм содержат временные нерегулярности, связанные с морфологическими неустойчивостями фазовой границы, а отсутствие временных нерегулярностей отражает рост евклидовых форм растущих кристаллов льда.

4. Полученные результаты могут быть использованы для разработки технологии создания новых структур, а также прогнозирования поведения материалов в сильно неравновесных условиях.

Поступила в редакцию 3 июня 2009 г.

Shibkov A.A. Nonequilibrium growth of ice in supercooled water. The morphology diagram of ice crystal patterns, which grow in a supercooled water is obtained experimentally for the first time. This diagram classifies eight nonequilibrium macroscopic structures growing in the supercooling temperature region of heterogeneous nucleation of ice in pure water at atmospheric pressure. We found the supercooling ranges that correspond to diffusive and kinetic growth regime. In the kinetic regime of crystallization we found the supercooling ranges in which both fractal and nonfractal nonequilibrium growth patterns are reproducibly observed.

Key words: nonequilibrium growth; pattern formation; morphology transition; ice–water system; dendrite; fractal; bifurcation.