

УДК 539.37:537.221

## ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГООБРАЗИЯ ФОРМ НЕРАВНОВЕСНОЙ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ ЛЕД – ВОДА

© А.А. Шибков, М.А. Желтов, А.А. Королев, А.А. Леонов

Shibkov A.A., Zheltov M.A., Korolev A.A., Leonov A.A. The study of the morphology spectrum of the non-equilibrium ice – water interface. The morphology diagram of ice crystal patterns which grow freely in super-cooled water was obtained experimentally in the «super-cooling – tip velocity» phase space. This diagram classifies eight non-equilibrium macroscopic structures growing in the super-cooling temperature region of heterogeneous nucleation of ice in pure water under atmospheric pressure. The authors found out different kinds of morphology transitions between these structures such as first-order, continuous, and fork-like bifurcation transitions. It was shown that non-equilibrium patterns exhibited various growing behaviours such as tip-splitting, tip-oscillating, and tip-stable modes. Super-cooling as large as 30 °C can be achieved allowing ready access to both diffusive and kinetic growth regimes. The authors found out the super-cooling ranges that corresponded to the kinetic regime of solidification in which under controlled conditions, for given super-cooling levels both fractal and non-fractal non-equilibrium growth patterns were reproducibly observed. The article also discusses possible reasons for the competition between fractal and non-fractal structures growing in highly super-cooled water.

### ВВЕДЕНИЕ

Лед  $H_2O$  имеет, как известно, одну из наиболее сложных фазовых диаграмм: при различных давлениях  $P$  и температурах  $T$  наблюдается не менее 16 различных кристаллических и аморфных модификаций (рис. 1). Исследование свойств воды и льда при высоких давлениях имеет большое значение для астрофизики, геофизики планет и их спутников, а также криобиологии. Многие фазы льда присутствуют, по-видимому, в значительном количестве в спутниках планет-гигантов, ядрах комет и межзвездной пыли [1, 2]. Лед обладает полиморфизмом не только на атомном уровне, т. е. в традиционном значении этого понятия, но и «макроскопическим полиморфизмом» – множественностью макроскопических форм кристаллов льда, выращенных в сильно неравновесных условиях при одной и той же их атомной структуре. Классическим примером такого макрополиморфизма является многообразие форм снежинок. Международная классификация форм твердых атмосферных осадков, применяемая в метеорологии, насчитывает десять различных видов снежинок в зависимости от переохлаждения и давления водяного пара [3–5] (рис. 2). Можно сказать, что снежинка «помнит» температуру и влажность атмосферы, в которой она выросла. Поэтому падающие с неба снежинки могут служить своеобразными «атмосферными морфологическими термометрами». Сильно перегретый лед плавится также в форме снежинок. Фигуры плавления льда, называемые звездами Тиндаля, обнаружены еще в середине XIX века [5]. Исследования форм снежинок восходят к пионерским работам И. Кеплера, который, по-видимому, впервые размышлял о красоте снежинок с физической точки зрения. Каким образом столь упорядоченные формы роста могли возникнуть из хаоса? Это вопрос является актуальным и по сей день и составляет один из ключевых

вопросов синергетики – науки о спонтанном образовании высокоструктурированных форм фронта разделения в первоначально однородной неравновесной нелинейной системе. Исследования физики и геометрии роста кристаллов льда из переохлажденного пара, несмотря на огромное количество публикаций, приносят новые сюрпризы: в [5] сообщается об обнаружении 18-ти, 24-х и даже 11-ти лучевых снежинок.

Настоящая работа посвящена исследованию многообразия неравновесных форм кристаллов льда, растущих в сильно переохлажденной воде. Оказывается, некоторые такие формы роста встречаются в природе довольно часто и характерны для роста кристаллов из расплавов и растворов в сильно неравновесных условиях (высокие переохлаждения или пересыщения),

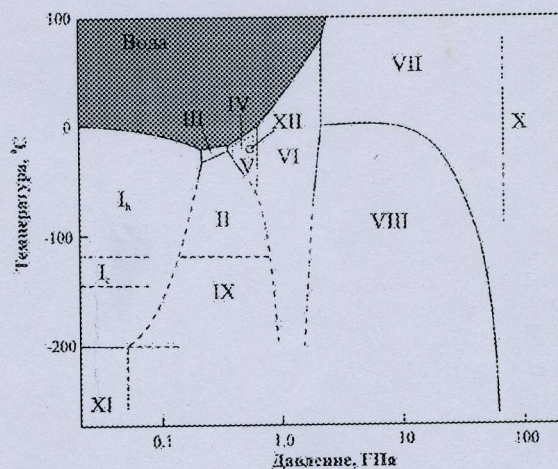


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы лед – вода. Римскими цифрами обозначены области существования различных кристаллических модификаций льда. Сплошные линии обозначают границы областей существования стабильных фаз, а пунктирные линии – метастабильных фаз.

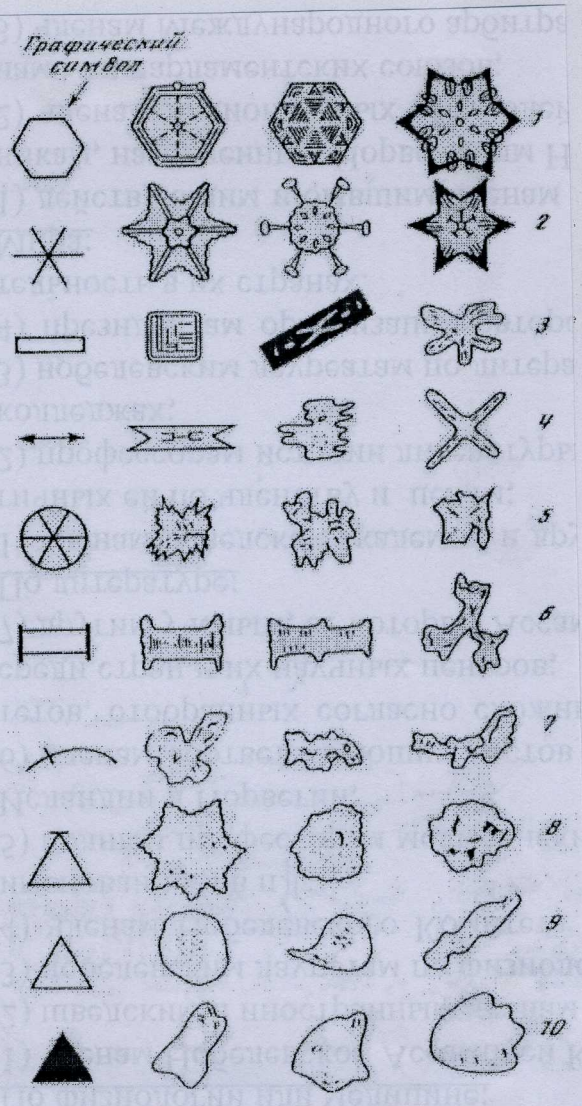


Рис. 2. Международная классификация кристаллов снега [3]: 1 – пластинки, 2 – звездчатые кристаллы, 3 – столбики, 4 – иглы, 5 – пространственные древовидные кристаллы, 6 – «запонки», 7 – неправильные кристаллы (состоят из нескольких беспорядочно сросшихся кристаллов), 8 – крупка, 9 – ледяной дождь, 10 – град

например, при формировании горных пород, образовании минералов, быстром затвердевании лавы и многих других. Поэтому система лед-вода играет двойную роль: с одной стороны, она выступает в качестве прозрачной модельной системы, с помощью которой можно исследовать процессы формирования структур в сильно неравновесных условиях, а с другой стороны, система лед-вода и сама по себе играет очень важную роль в природе.

Необычность проблемы исследования неравновесного роста кристалла состоит в том, что традиционное изучение физики кристаллизации связано с технологией выращивания в квазиравновесных условиях искусственных монокристаллов, главным образом, полупроводников и диэлектриков для нужд электронной промышленности. Какие-либо проявления морфологических неустойчивостей фронта кристаллизации, вызывающих рост разветвленных структур в форме дендритов или снежинок в этих случаях недопустимы. В то же

время, в природных условиях затвердевания, как правило, реализуются именно такие формы роста. Подобные формы возникают и в других процессах роста, например, в результате эволюции неустойчивостей при распространении фронтов диффузионного пламени, течения несмешиваемых жидкостей (проблема Сафмана – Тейлора), диффузионной агрегации частиц, химической реакции и ударной ионизации в пористых средах, разрушении твердых тел, росте популяции бактерий и т. д. [6–8]. В этом аспекте дендритная кристаллизация является типичным примером формирования структур в диссипативных системах. Большое разнообразие наблюдаемых в природе неравновесных форм роста и отсутствие понимания фундаментальных принципов отбора структур стимулирует экспериментальные и теоретические исследования, которые в последние двадцать лет вылились в интенсивно развивающуюся область нелинейной физики, представляющую интерес для широкого круга специалистов в различных областях естествознания: кристаллофизики, физики прочности и пластичности твердых тел, гидродинамики, химической физики, геологии, минералогии и биологии.

#### СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Рост кристалла, как известно, может происходить по *последнему* или *нормальному* механизму в зависимости от значения критерия Джексона  $\xi = \alpha L / k_B T_m$ , где  $L$  – скрытая теплота кристаллизации,  $T_m$  – равновесная температура плавления, а  $\alpha$  – отношение координационных чисел в поверхности и в объеме. Анализ атомных механизмов роста [9] показывает, что если  $\xi > 4-5$ , то межфазная граница атомарно-гладкая и рост кристалла происходит по *последнему* росту. Такой механизм детально исследован и лежит в основе технологии выращивания монокристаллических полупроводников и диэлектриков. Если  $\xi < 2$ , то фазовая граница атомарно-шероховатая, и ее рост происходит по *нормальному* механизму. В промежуточной области  $2 < \xi < 4$  одни грани растут по *последнему* механизму, а другие по *нормальному*. Фазовая граница, перемещение которой происходит по *нормальному* механизму, морфологически неустойчива на мезо- и макроскопическом масштабном уровне ( $>10$  мкм), что приводит в сильно неравновесных условиях (большие переохлаждения или пересыщения) к формированию различных разветвленных древовидных, т. е. дендритных структур. Такая ситуация типична для металлов, кристаллов «благородных» газов и других и важна, например, для металлургии, минералообразования и т. д. Для льда  $\xi = 2$  и в этом аспекте лед является легкоплавкой прозрачной моделью металла.

Дендритная кристаллизация формулируется в терминах *проблемы свободной границы* и сводится к решению уравнения диффузии (1) с граничными условиями на движущейся фазовой границе (2) с учетом зависимости локальной температуры плавления  $T_f$  от кривизны  $k$  вследствие эффекта Гиббса – Томсона и скорости фронта кристаллизации  $v_n$ :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T, \quad (1)$$

$$L v_n = \lambda_s \vec{n} \nabla T_s - \lambda_l \vec{n} \nabla T_l, \quad (2)$$

$$T_f = T_m - T_m \gamma \kappa / L - v_n / \beta, \quad (3)$$

$$T_\infty = T_m - \Delta T,$$

где  $D$  – коэффициент температуропроводности расплава,  $L$  – скрытая теплота плавления,  $\lambda_s$  и  $\lambda_l$  – теплопроводности твердой и жидкой фазы соответственно,  $T_m$  – равновесная температура плавления на плоской фазовой границе,  $\gamma$  – поверхностное натяжение фазовой поверхности кристалл-расплав,  $\beta$  – кинетический коэффициент.

Общее решение проблемы свободной границы (1)–(3) (называемой также модифицированной проблемой Стефана) в настоящее время отсутствует. Нетривиальность задачи состоит в том, что фазовая граница является теплогенератором, а ее локальная температура зависит от поверхностного натяжения, локальной кривизны и скорости роста. В результате уравнение диффузии (1) с граничными условиями (2) и (3) сводится к нелинейному и нелокальному интегродифференциальному уравнению [6], и временная эволюция произвольной точки границы оказывается зависящей от истории и морфологии всей фазовой поверхности в ее самосогласованном тепловом поле. В случае одномерного роста и пренебрежении эффекта Гиббса – Томсона и кинетическими эффектами на фазовой границе решение задачи Стефана хорошо известно из математической физики [10]:  $x_{sl} \sim t^{1/2}$ ,  $v_{sl} \sim t^{-1/2}$ , где  $x_{sl}$  и  $v_{sl}$  – координата и скорость плоской фазовой границы кристалл – расплав.

В течение длительного времени считалось, что в случае двух и трех измерений задача Стефана аналитически неразрешима. В 1947 году Г.П. Иванцов, пренебрегая поверхностным натяжением и кинетическими явлениями на фазовой границе, аналитически получил стационарные решения этой проблемы в двух- и трехмерном случаях в виде семейства софокусных парабол и параболоидов вращения соответственно, причем их вершины растут с постоянной скоростью  $v_t$  и радиусом  $r_t$  при заданном переохлаждении расплава [11]. Однако эти решения определяют непрерывное семейство значений  $v_t$  и  $r_t$ , удовлетворяющее условию  $v_t \cdot r_t = \text{const}$ . Введение в задачу поверхностного натяжения в рамках так называемой теории разрешимости [6] приводит к диффузионному уравнению типа уравнения Шредингера с дискретным спектром решений. Таким образом, характерной особенностью проблемы свободной границы является множественность возможных решений. В то же время эксперимент показывает, что в диффузионно-контролируемых условиях роста при заданном переохлаждении реализуется только одна пара значений  $v_t$  и  $r_t$ . Поэтому проблема свободной границы связана с *проблемой отбора структуры* [13, 14]. Дискуссия по критериям отбора, развернувшаяся в литературе в последние десятилетия

(принцип максимума производства энтропии, маргинальной устойчивости и др.), до сих пор носит гипотетический характер.

Дальнейшее развитие теории неравновесного роста связано с анализом устойчивости отобранного решения для объяснения роста разветвленных дендритных структур. Происхождение боковых ветвей при дендритном росте обусловлено диффузионной неустойчивостью Маллинза – Секерки. Маллинз и Секерка [15] показали, что плоский фронт кристаллизации морфологически неустойчив по отношению к бесконечно малым возмущениям с длиной волны большей, чем длина волны стабильности  $\lambda_s = 2\pi(d_0 l_D)^{1/2}$ , где  $l_D = 2D/v$  – длина тепловой диффузии для плоского фронта кристаллизации, перемещающегося со скоростью  $v$ ,  $d_0 = \gamma C_1 T_m / L^2$  – капиллярная длина, характеризующая масштаб действия сил поверхностного натяжения. Котлер и Тиллер [16] предложили стационарную и нестационарную модели образования боковых ветвей дендрита путем анализа развития морфологической неустойчивости Маллинза – Секерки на первоначально гладком иглообразном кристалле. Источник первоначальных возмущений, необходимых для образования боковых ветвей, длительное время является предметом дискуссии, в которой обсуждаются три основных сценария возникновения первоначального возмущения: динамические осцилляции кончика дендрита [6], расщепление его вершины [13] и селективное усиление шума [17]. Ключевая идея метода исследования стабильности фронта кристаллизации состоит в анализе его отклика на локальное возмущение, приложенное к кончику дендрита, аналогичный анализу, который разработал Я.Б. Зельдович для исследования стабильности фронта диффузионного пламени. В [17] показано, что откликом на тепловой прямоугольный импульс, приложенный к вершине параболического кристалла, является формирование деформации ствола в виде волнового пакета, который распространяется и расплывается таким образом, что со временем приобретает вполне определенную длину волны, т. е. возмущения в виде широкополосного шума вблизи вершины дендрита вызывают большие деформации вдали от вершины, которые выглядят как боковые ветви. Па выражению Лангера, «дендрит – созданный природой чрезвычайно чувствительный селективный усилитель слабых флуктуаций в среде!»

В последние два десятилетия проведены интенсивные теоретические и экспериментальные исследования систем, макроскопическая динамика которых определяется диффузионным полем. В настоящее время стало возможным описание большого класса неравновесных структур, которые формируются в ходе диффузионного роста. Бренер, Мюллер-Крюмбахар и Темкин предложили кинетическую фазовую диаграмму отбора возможных неравновесных структур диффузионного роста [19], которая позволяет классифицировать структуры в зависимости от движущей силы (переохлаждения или пересыщения) и степени анизотропии поверхностного натяжения межфазной границы. С ростом переохлаждения, как предполагается, должен происходить переход от диффузионного роста к росту, контролируемому

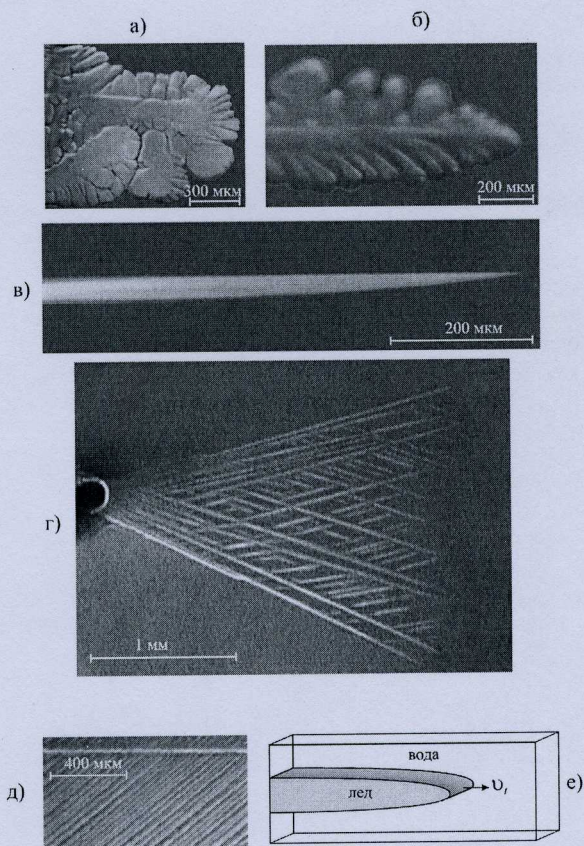
механизмом поверхностной кинетики. В этом случае вследствие высоких скоростей фронта кристаллизации тепло, выделяемое при фазовом переходе, не успевает отводиться от вершины растущего кристалла, и ее скорость будет определяться тем, как быстро молекулы присоединятся к поверхности кристалла и займут положение и ориентацию, соответствующие кристаллической решетке. В отличие от диффузионного роста, контролируемый механизм поверхностной кинетики, мало понят и изучен, в основном, в связи с экспериментальными трудностями получения сильно переохлажденных расплавов. В области высоких переохлаждений морфологические диаграммы неравновесных структур неизвестны, так как эта область переохлаждений контролируется, в основном, механизмом поверхностной кинетики. В настоящей работе представлены результаты *in situ* исследования процесса формирования структур в ходе свободного роста кристаллов льда в переохлажденной бидистиллированной воде в широкой и ранее неисследованном диапазоне переохлаждений  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C} < \Delta T < 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , включающем как диффузионный, так и кинетический режимы кристаллизации. На основе большого числа ( $\sim 10^3$ ) измерений скорости фазовой границы при различных переохлаждениях впервые дана полная классификация морфологических переходов между неравновесными структурами роста и экспериментально получена морфологическая диаграмма системы лед – вода в фазовой плоскости «переохлаждение – скорость роста» в области переохлаждений, соответствующей гетерогенному механизму зарождения льда в воде при атмосферном давлении.

#### НЕРАВНОВЕСНЫЕ МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ ЛЬДА, РАСТУЩИХ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ ВОДЕ

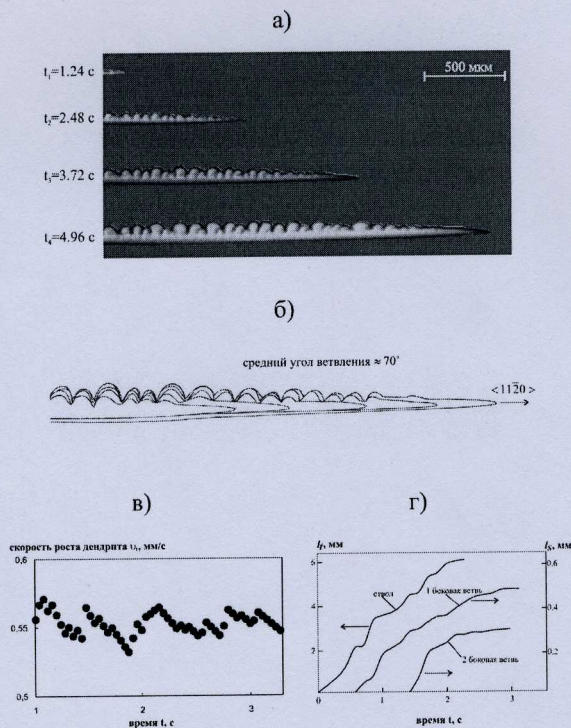
Учитывая, что вследствие высокой анизотропии дендриты и кристаллы льда другой формы плоские, эксперименты проводились на горизонтальной пленке воды толщиной 200 мкм в виде свободной мембраны, натянутой на проволочную петлю площадью 30 мм<sup>2</sup>. Петля выполнялась из двух проводников (меди и марганца), образующих термопару (подробно методика изложена в [20–22]). Для запуска процесса кристаллизации использовалась стальная игла, покрытая тонким слоем льда. С помощью электромагнита игла приводилась в соприкосновение с поверхностью переохлажденной воды вблизи спая термопары. Оптические наблюдения показывают, что независимо от уровня исходного переохлаждения начальной формой кристалла льда является плоский диск. Затем контур диска искажается, и на нем начинают развиваться выступы, имеющие форму игл. С течением времени эти выступы вырастают в кристаллы различной формы, которая сильно зависит от начального переохлаждения воды. На рис. 3 представлены типичные формы кристалла льда, растущего из одного первичного выступа при различных переохлаждениях в интервале от 0,1 до 30 °C. Рост льда при  $\Delta T < 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  характеризуется множественными процессами расщепления вершин «пальцев». В результате, первичный выступ развивается в густую ветвистую структуру, в которой выделенное направление роста отсутствует (рис. 3а). При переохлаждениях выше  $\Delta T \approx 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  основной формой кри-

сталла льда является дендрит (рис. 3б). Эти данные хорошо согласуются с известными в литературе результатами исследования роста льда, полученными при относительно небольших переохлаждениях от 0,001 °C до 1 °C [23–25]. Систематические исследования кинетики и морфологии роста кристаллов льда при более высоких, вплоть до 30 °C, переохлаждениях в настоящее время отсутствуют.

Наши наблюдения показывают, что с ростом переохлаждения  $\Delta T \approx$  в интервале от 2 °C до 4 °C отношение средней скорости роста боковых ветвей и скорости вершины дендрита уменьшается, а координата первой боковой ветви, отсчитанная от вершины дендрита, возрастает. В результате дендрит постепенно «вытягивается» в иглообразный кристалл (рис. 3в). При  $\Delta T > 4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  в переохлажденной воде спонтанно образуется кристалл в виде ветки, состоящей из первичной иглы-ствола и большого количества (до  $\sim 10^2$ ), вторичных и третичных иглообразных отростков (рис. 3г). Мы называем эту структуру «игольчатой веткой». Механизм ее ветвления существенно отличается от механизма образования боковых ветвей дендрита.



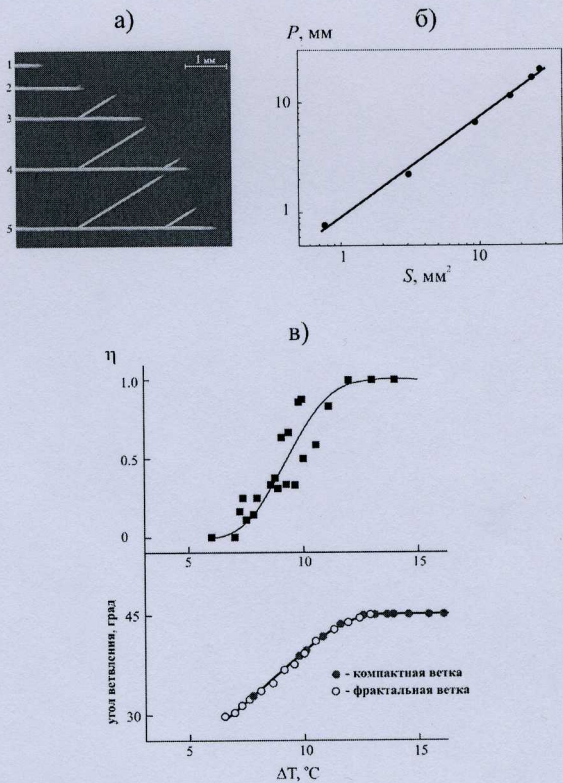
**Рис. 3.** Неравновесные формы кристаллов льда, растущих из одного центра в области гетерогенного механизма зарождения льда в переохлажденной бидистиллированной воде  $0,1 < \Delta T < 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ : а – фрагмент густой ветвистой структуры,  $\Delta T = 0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; б – дендрит,  $\Delta T = 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; в – иглообразный кристалл,  $\Delta T = 4,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; г – фрактальная игольчатая ветка,  $\Delta T = 8,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; д – фрагмент компактной игольчатой ветки,  $\Delta T = 14,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; е – пластина,  $\Delta T = 8\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$  (снимки сделаны в поляризованном свете цифровой видеокамерой через микроскоп)



**Рис. 4.** Кинетика и геометрия образования боковых ветвей дендритов льда: а – данные видеосъемки роста дендрита льда. Исходная температура воды – 2,3 °С; б – наложенные контуры растущего дендрита через одинаковые промежутки времени; в – временная зависимость «мгновенной» скорости вершины дендрита  $v_d(t)$ ; г – сопоставление кинетических кривых роста ствола дендрита и первых боковых ветвей ( $l_t$  – длина ствола,  $l_s$  – длина боковой ветви). Видно, что очередная боковая ветвь образуется в фазе торможения вершины дендрита

Если в последнем случае, как показывают детали исследования кинетики роста вершин кристаллов, источниками первичных возмущений являются тонкие пульсации скорости вершины (рис. 4), то ветвление иглы происходит за счет дискретных локальных процессов расщепления вершины иглы, в результате которых сохраняется направление роста исходной иглы (рис. 5а).

Для количественной характеристики фрактальности игольчатых веток был выполнен фрактальный анализ (рис. 5б). Фрактальная размерность контура проекции растущих кристаллов вычислялась по формуле Мандельброта  $P \sim S^{d_f/2}$ , где  $P$  – периметр контура ветки,  $S$  – площадь, ограниченная этим контуром [7]. Фрактальный анализ изображений ветки в различные моменты времени ее роста показал, что после непродолжительного переходного процесса в начале кристаллизации, связанного с развитием фрактальной ветки из первичного выступа, фрактальная размерность ветки не изменяется со временем  $d_f \approx 1,79$ , т. е. величина  $d_f$  является «хорошим интегралом движения». Характерной особенностью структуры фрактальных веток является наличие замкнутых «клеток», состоящих из игл разных порядков ветвления (рис. 6). В синергетическом аспекте эти



**Рис. 5.** Кинетика и геометрия ветвления игольчатых кристаллов льда в сильно переохлажденной воде: а – результаты обработки видеопленки процесса ветвления игольчатого кристалла льда при  $\Delta T = 7,5$  °С (цифрами отмечены номера кадров, временной интервал между кадрами – 0,04 с); б – зависимость  $P(S)$  в двойных логарифмических координатах для игольчатой ветки, растущей при  $\Delta T = 8,2$  °С (изображенной на рис. 3г); наклон этой линейной зависимости соответствует фрактальной размерности  $d_f = 1,795 \pm 0,004$  с коэффициентом корреляции 0,994. Область скейлинга ограничена снизу средним расстоянием между боковыми ветвями, а сверху – размером всей ветки; в – температурные зависимости статистической частоты  $\eta$  спонтанного образования нефрактальных форм роста, компактной ветки и пластины, (квадратики) и угла ветвления (кружки) игольчатых веток

«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 клетки падает. Количество игл, возникающих в ходе роста фрактальной ветки через одинаковые промежутки времени образуют ряд чисел Фибоначчи: 2, 5, 7, 12, 19 ... (как и при росте обычных деревьев), что является дополнительным свидетельством самоподобности процесса ветвления игольчатых кристаллов льда в сильно переохлажденной воде.

Кроме фрактальных веток мы обнаружили компактные игольчатые ветки (рис. 3д). В отличие от фрактальной ветки формирование компактной ветки происходит за счет расщепления вершины только исходной иглы – ствола ветки, а ветвление более высоких порядков отсутствует. Простые оценки показывают, что расстояние между боковыми иглами компактной ветки соизмеримо или меньше длины тепловой диффу-

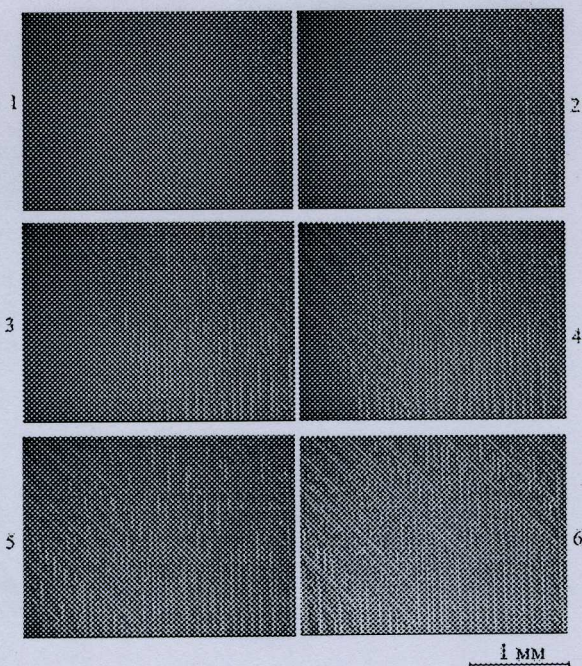


Рис. 6. Фрагмент видеофильма в поляризованном свете роста фрактальной игольчатой ветки с углом ветвления  $45^\circ$ . Исходная температура воды  $-11,5^\circ\text{C}$ ; временной интервал между кадрами  $0,04\text{ с}$

фузии в области бокового роста. Это означает, что область, ограниченная огибающей компактной ветки, оказывается квазиизотермичной с температурой  $T \approx T_m$ , и процессы ветвления в этой области выключаются из-за отсутствия температурных градиентов. Оценка фрактальной размерности компактных веток и пластины дает, очевидно,  $d_f = 2$  (нефрактальные формы). Таким образом, морфологические переходы между фрактальной веткой и нефрактальными формами (компактной веткой или пластиной) сопровождается скачком фрактальной размерности.

В температурном интервале  $7,5^\circ\text{C} < \Delta T < 12,5^\circ\text{C}$  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 (рис. 5в), а относительное число событий формирования фрактальных веток соответственно падает от 1 до 0 (здесь  $N_c$  и  $N_f$  – количество опытов, в которых спонтанно образовались фрактальная ветка и компактная структура соответственно,  $N = N_c + N_f = 250$ ).

На рис. 5в представлена температурная зависимость угла ветвления. Видно, что в области переохлаждения от  $7,5$  до  $12,5^\circ\text{C}$  угол ветвления монотонно возрастает от  $30$  до  $45^\circ$  и сохраняется таковым до точки  $\Delta T = 16^\circ\text{C}$ , соответствующей самой «холодной» компактной ветке. И, наконец, в интервале переохлаждений  $16^\circ\text{C} < \Delta T < 30^\circ\text{C}$  единственной формой свободно растущего кристалла льда является пластина

(рис. 3е). Описанные мезоструктуры не зависят от способа зарождения первичных кристаллов льда и спонтанно формируются из случайного центра в первоначально однородной переохлажденной воде через некоторое время изотермической выдержки (время ожидания появления критических зародышей), которое сильно зависит от исходного переохлаждения.

### МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА

На рис. 7 представлены результаты измерений средней скорости кончика неравновесной структуры  $v_t$  в интервале переохлаждений  $0,1^\circ\text{C} < \Delta T < 30^\circ\text{C}$  в виде морфологической диаграммы в фазовой плоскости  $v_t - \Delta T$ . Наиболее существенной особенностью этой диаграммы является неоднозначность функции  $v_t(\Delta T)$  в интервале переохлаждений от  $4,5$  до  $12,5^\circ\text{C}$ . В этой области фазовая диаграмма является бифуркационной с двумя бифуркациями типа «вилки». Первая вилкообразная бифуркация происходит вблизи точки  $\Delta T_1 \approx 4,5^\circ\text{C}$ . Верхняя ветвь функции  $v_t(\Delta T)$  правее точки  $\Delta T_1$  представляет данные измерения скорости вершины фрактальной игольчатой ветки, а нижняя ветвь – соответственно, данные измерения скорости роста морфологически устойчивой иглы. Вторая вилкообразная бифуркация происходит вблизи точки

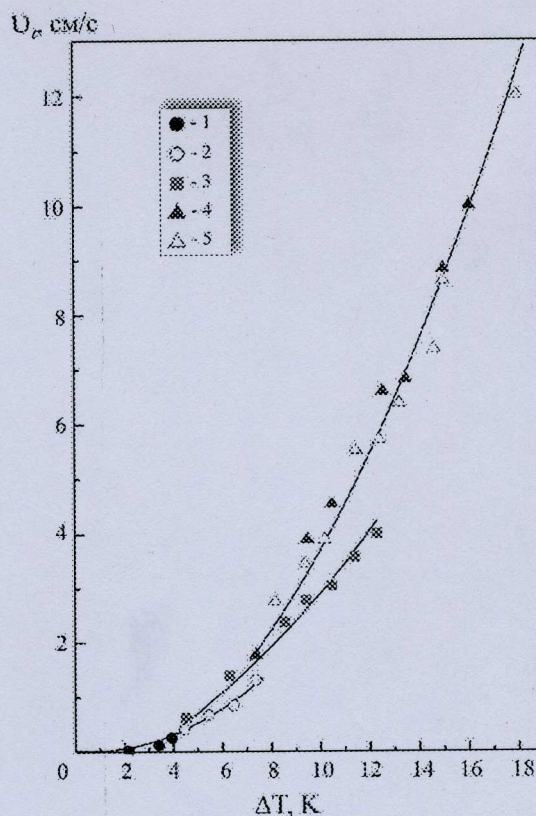
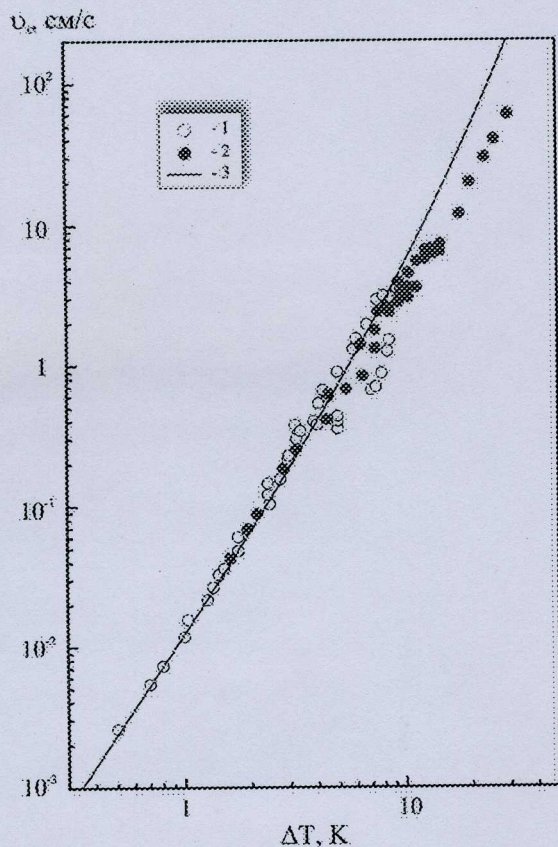


Рис. 7. Морфологическая диаграмма неравновесных форм роста льда в переохлажденной воде в фазовой плоскости «переохлаждение – скорость роста»: 1 – дендрит, 2 – иглообразный кристалл, 3 – фрактальная игольчатая ветка, 4 – компактная игольчатая ветка, 5 – пластина

$\Delta T_2 \approx 7,5$  °С. В этом случае верхнюю ветвь зависимости  $v_t(\Delta T)$  представляет данные нефрактальных форм роста (компактной ветки и пластины), а нижняя ветвь относится к фрактальной игольчатой ветке.

Из рис. 7 видно, что морфологический переход между устойчивой иглой и пластиной (евклидовы формы) является кинетическим морфологическим переходом первого рода со скачком скорости роста (почти в два раза) вблизи точки перехода, около 7,5 °С. В то же время, переход между иглой и фрактальной веткой и переход между фрактальной и компактной ветками являются бифуркационными морфологическими переходами, так как функция  $v_t(\Delta T)$  расщепляется в две ветки в точках перехода  $\Delta T_1$  и  $\Delta T_2$  соответственно. Переход между компактной веткой и пластиной не сопровождается заметными изменениями скорости роста в пределах точности измерения и зависимости  $v_t(\Delta T)$  для этих форм роста приблизительно совпадают в интервале морфологической конкуренции  $9$  °С <  $\Delta T$  <  $16$  °С.



**Рис. 8.** Сравнение экспериментальных данных измерения скорости роста льда в переохлажденной воде с теоретической зависимостью  $V(\Delta)$  в диффузионной модели дендритного роста [34], где  $V = v_t d_0 / 2D$ .  $\Delta = \Delta T / (L/C_i)$  — безразмерные скорость роста и переохлаждение соответственно: 1 — результаты измерений скорости роста льда в воде за последние четыре десятилетия [26–33], 2 — результаты настоящей работы, 3 — теоретическая кривая диффузионной модели ЛМ-К [34]

Данные измерения скорости роста кристаллов льда сравнивались с данными других авторов, полученных за последние сорок лет [26–33] и с зависимостью «безразмерная скорость роста  $V$  — безразмерное переохлаждение  $\Delta$ » в теории диффузионного роста [34] (рис. 8). Сопоставление эксперимента и теории показывает, что область переохлаждений, соответствующая гетерогенному механизму зарождения льда в переохлажденной воде разбивается на три характерных интервала. Средний интервал  $\Delta T$  от 0,5 до 4 °С соответствует преимущественно диффузионному росту льда, так как данные измерения скорости роста, полученные разными авторами и в настоящей работе, хорошо согласуются с диффузионной моделью дендритного роста. При меньших переохлаждениях наблюдается отклонение в сторону больших значений скоростей роста от диффузионной теории, которое, как показано в [23–25], обусловлено сильным влиянием естественной конвекции на рост кристалла льда, приводящего к формированию густой ветвистой морфологии за счет множественных расщеплений вершин «пальцев», и, следовательно, разрушению структуры дендрита. При  $\Delta T > 4$  °С наблюдается систематическое отклонение в сторону меньших скоростей роста по сравнению с предсказаниями диффузионной теории. Это отклонение обнаружено в работах [31, 32], в которых показано, что причина расхождения диффузионной теории и экспериментальных данных в области больших переохлаждений состоит в том, что диффузионная модель рассматривает только диффузию тепла от фазовой границы в расплав и не учитывает кинетический эффект. Медленная поверхностная кинетика дает в результате уменьшение скорости роста по сравнению со скоростью, рассчитанной в диффузионной модели, в которой поверхностная кинетика считается бесконечно быстрой. Переход от диффузионного роста к росту, контролируемому поверхностной кинетикой происходит при переохлаждениях выше 4 °С. Данные настоящей работы подтверждают тенденцию уменьшения реальной скорости роста по сравнению с диффузионной теорией и продолжают ее в область высоких переохлаждений вплоть до  $-30$  °С, где скорость роста почти в 6 раз меньше теоретической.

Таким образом, диапазон переохлаждений бидистиллированной воды, соответствующий гетерогенному механизму зарождения льда, разбивается на три характерных интервала, в каждом из которых доминирует один из факторов, определяющих скорость и морфологию роста: *конвекция* при переохлаждениях меньше 0,5 °С, *поверхностная кинетика* при переохлаждениях больше 4 °С и *теплопроводность* в промежуточной области переохлаждения. Различным механизмам соответствуют и различные морфологии. Дендритная форма кристалла, как известно, является топологическим признаком диффузионного роста при наличии анизотропии поверхностного натяжения межфазной границы кристалл — расплав. В области сильного влияния конвекции наблюдается одна структура — густая ветвистая и, наконец, область, контролируемая поверхностной кинетикой, как показывают данные настоящей работы, характеризуется чередованием и конкуренцией нескольких морфологических фаз.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые экспериментально получена морфологическая диаграмма неравновесных макроскопических форм фазовой границы лед – вода в области переохлаждений  $0,1\text{ }^\circ\text{C} < \Delta T < 30\text{ }^\circ\text{C}$ , которая соответствует гетерогенному механизму зарождения льда в бидистиллированной воде при атмосферном давлении. Обнаружено, что с ростом переохлаждения различные структуры возникают в следующей последовательности: диск, диск с выступами, густая ветвистая структура, дендрит, иглообразный кристалл, фрактальная игольчатая ветка, компактная игольчатая ветка и пластина. Наши наблюдения и результаты измерения скорости роста для первых пяти структур хорошо согласуются с многочисленными исследованиями [26–33], а кинетика и морфология последних трех структур, конкуренция и морфологические переходы между ними исследованы впервые. Обнаружено, что морфологический переход между евклидовыми формами, устойчивыми иглой и пластиной, является кинетическим морфологическим переходом первого рода, так как сопровождается скачком скорости фронта кристаллизации, а морфологические переходы устойчивая игла – фрактальная ветка и фрактальная ветка – компактная ветка являются кинетическими морфологическими переходами типа вилокобразной бифуркации. Такие переходы сопровождаются расщеплением функции  $v_t(\Delta T)$  на две ветви (рис. 7). Необходимо подчеркнуть, что одна из ветвей представляет данные измерения скорости роста фрактальной формы, а другая – нефрактальной. Обнаруженное различие скоростей роста фрактальной и нефрактальной формы роста при заданном уровне исходного переохлаждения воды представляется важным в контексте проблемы отбора глобальных геометрий неравновесного роста. Установлено, что рост льда в сильно переохлажденной воде в области переохлаждений  $4\text{ }^\circ\text{C} < \Delta T < 30\text{ }^\circ\text{C}$ , в котором морфологическая диаграмма носит бифуркационный характер, определяется, в основном, механизмом поверхностной кинетики.

Кроме того, обнаружено, что с ростом переохлаждения воды гексагональная симметрия форм кристаллов (отражающая анизотропию гексагональной решетки льда  $I_h$ ) переходит в тетрагональную, которая выражается в появлении устойчивого угла ветвления, равного  $45^\circ$  (рис. 5в и рис. 6). Мы полагаем, что в воде, переохлажденной ниже  $-10^\circ\text{C}$ , образуются короткоживущие состояния кубического льда, обеспечивающие формирование таких структур. Это предположение подтверждается результатами моделирования процесса кристаллизации воды [35], которое показывает, что переохлажденная вода кристаллизуется сначала в метастабильную кристаллическую модификацию льда I – кубический лед  $I_c$ , а также экспериментальной работой [36], в которой установлено, что жидкая вода, полученная путем расплавления аморфного льда и нагрева до  $-123\text{ }^\circ\text{C}$  (температура стеклования воды  $-137\text{ }^\circ\text{C}$ ) всегда кристаллизуется в лед  $I_c$ .

В заключение отметим, что лед имеет двенадцать известных кристаллических полиморфных модификаций [1, 2, 37]. Кроме того, как упоминалось, кристаллы

льда  $I_h$ , растущие из паровой фазы демонстрируют большое разнообразие неравновесных форм, систематизированных в виде морфологических диаграмм снежинок [3–5]. Таким образом, можно говорить о богатом полиморфизме льда на различных масштабных уровнях: атомном и макроскопическом. Многочисленные исследования роста льда в переохлажденной воде и результаты настоящей работы расширяют макроскопический полиморфизм льда в отношении к системе лед  $I_h$  – вода. Результаты работы могут быть использованы для разработки технологии создания новых структур, а также прогнозирования поведения материалов в сильно неравновесных условиях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ляпин А.Г., Стальгорова О.В., Громницкая Е.Л., Бражкин В.В. // ЖЭТФ. 2002. Т. 121. № 2. С. 335-346.
2. Petrenko V.F., Whitworth R.W. Physics of Ice. Oxford: Oxford University Press, 1999. 373 p.
3. Войтковский К.Ф. Основы гляциологии. М.: Наука, 1999. 255 с.
4. Kikuchi K., Uyeda H. // Atmosph. Research. 1998. V. 47-48. P. 169-179.
5. Мазно Н. Наука о льде. М.: Мир, 1988. 229 с.
6. Kessler D.A., Koplik J., Levine A. // Adv. Phys. 1988. V. 37. № 3. P. 255-339.
7. Федер Е. Фрактали. М.: Мир, 1991. 230 с.
8. Saffman P.G., Taylor G.I. // Proc. Roy. Soc. Lond. 1958. V. 245. № 2. P. 312-329.
9. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 408 с.
10. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1977. 736 с.
11. Иванцов Г.П. // ДАН СССР. 1947. Т. 58. № 4. С. 567-569.
12. Ben-Jacob E., Garik P. // Nature. 1990. V. 343. P. 523-530.
13. Ihle T., Muller-Krumbhaar H. // Phys. Rev. 1994. V. 49. № 4. P. 2972-2991.
14. Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д. // Доклады РАН. Физика. 2000. Т. 371. № 4. С. 446-448.
15. Mullins W.W., Sekerka R.S. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 2. P. 323-329.
16. Kotler G.R., Tiller W.A. // J. Cryst. Growth. 1968. V. 2. P. 287-307.
17. Langer J.S. // Science. 1989. V. 243. № 3. P. 1150-1155.
18. Бренер Е.А., Темкин Д.Е. // ЖЭТФ. 1996. Т. 109. № 3. С. 1038-1053.
19. Brenner E., Muller-Krumbhaar H., Temkin D., Abel T. // Physica A. 1998. V. 249. P. 73-81.
20. Шибков А.А., Головин Ю.И., Желтов М.А., Королев А.А. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 1. С. 155-158.
21. Shibkov A.A., Golovin Yu.I., Zheltov M.A., Korolev A.A., Leonov A.A. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 236. № 1-3. P. 434-440.
22. Shibkov A.A., Golovin Yu.I., Zheltov M.A., Korolev A.A., Leonov A.A. // Physica A. 2002. (in printed).
23. Tirmizi S.H., Gill W.N. // J. Cryst. Growth. 1987. V. 85. P. 488-502.
24. Tirmizi S.H., Gill W.N. // J. Cryst. Growth. 1989. V. 96. P. 277-292.
25. Koo K.K., Ananth R., Gill W.N. // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. № 6. P. 3782-3790.
26. Lindenmeyer C.S., Orrok G.T., Jackson K.A., Chalmers B. // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 822.
27. Hallet J. // J. Atmos. Sci. 1964. V. 21. P. 671-682.
28. Pruppacher H.R. // Pure Appl. Geophys. 1967. V. 68. P. 186-195.
29. Macklin W.C., Ryan B.F. // Phil. Mag. 1968. V. 17. P. 83-87.
30. Kallungal J.P., Barduhn A. // AIChE J. 1977. V. 23. № 3. P. 294-303.
31. Langer J.C., Sekerka R.F., Fujioka T. // J. Cryst. Growth. 1978. V. 44. P. 414-418.
32. Furukawa Y., Shimada W. // J. Cryst. Growth. 1993. V. 128. P. 234-239.
33. Ohsaka K., Trinh E.H. // J. Cryst. Growth. 1998. V. 194. P. 138-142.
34. Langer J.S., Muller-Krumbhaar H. // Acta Metallurgica. 1978. V. 26. P. 1681-1687.
35. Svishchev I.M., Kusalik P.G. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 73. № 7. P. 975-978.
36. Hage W., Hallbrucker A., Mayer E., Johari G.P. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 4. P. 2743-2747.
37. Lobban C., Finney J.L., Kush W.F. // Nature. 1998. V. 391. № 1. P. 268-270.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 01-02-16574, 02-02-06164) и Министерства образования Российской Федерации (проект № E00-3.4-122).

Поступила в редакцию 10 августа 2002 г.