

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА ДЕНДРИТНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

В.Г. Баранов, А.Г. Храмов
Институт систем обработки изображений РАН

Аннотация

В данной работе представлена математическая модель кристаллизации раствора, основанная на физических процессах. В основу модели положены процессы диффузии и переноса вещества, зависящие от вероятностей кристаллизации и растворения. Они используются для построения дискретной макроскопической модели, объединяющей физическое состояние элементарных ячеек среды в каждый момент времени. Разработаны алгоритмы динамической визуализации процесса кристаллизации. Экспериментально исследовано влияние некоторых параметров раствора на форму растущих кристаллов.

Введение

Биологическая жидкость является индикатором нарушения обменных процессов при различных патологиях органа зрения. С биохимической точки зрения она представляет собой многокомпонентную химическую систему. Биохимические исследования позволяют оценить только некоторые ее показатели. Причем они требуют значительного количества исследуемой жидкости, дорогостоящего оборудования, реактивов [1]. Медиками разрабатывается также неинвазивный метод кристаллографического исследования различных биологических жидкостей, в том числе и слезы [2, 3, 4]. В нем исследуются кристаллограммы слезы, которые представляют собой высушенную при определенной температуре каплю (рис. 1). Простота и высокая чувствительность позволили ему занять определенное место в диагностике ряда заболеваний глаза.

Для успешной диагностики заболеваний важно установить соответствие между физическими параметрами раствора биологической жидкости и формой образующихся кристаллов. В данной работе выполняется имитационное моделирование процесса роста кристалла из раствора на основе известных параметров. Разработана математическая модель, позволяющая получать изображение кристаллов для различных начальных условий, динамически визуализировать процесс кристаллизации и отслеживать состояние раствора в любой момент времени. Таким образом, можно связать физические параметры раствора, которые задаются при моделировании, с усредненными геометрическими характеристиками кристалла.

1. Математические модели физических процессов, проходящих при кристаллизации

В данной работе рассматривается кристаллизация в виде *дендритов* [5], так как такая форма кристаллов ближе к кристаллограммам слезной жидкости. Рассматривается кристаллизация капли раствора заданного вещества с примесями, зажатой между двумя стеклами, что исключает испарение капли. При росте кристалла в таких условиях главную роль играет диффузия [6]. Однако скорость диффузии – величина очень незначительная. Следовательно, у удаленных молекул мало возможности попасть к поверхности кристалла. При создавшихся условиях кристалл может расти только таким образом, чтобы при минимальной затрате строительного материала продвинуться максимально дальше в ту сторону, где этот материал имеется. Кристалл начинает расти тонкими отростками, причудливо извивающимися в разные стороны и образующими древовидные формы – дендриты.

Разобьем область, в которой рассматривается образование кристалла, сеткой на элементарные квадратные ячейки. Одну ячейку этой сетки мы будем считать минимальной неделимой единицей пространства – *элементарным объемом*. Каждая элементарная ячейка характеризуется своим состоянием: раствором или кристаллом, находящимся в этой ячейке; концентрацией вещества в ячейке; концентрацией примеси в ячейке.

В растворе происходит *диффузия вещества и примеси*. В каждой точке границы между раствором и кристаллом в каждый момент времени есть *вероятности кристаллизации и растворения* элементарной

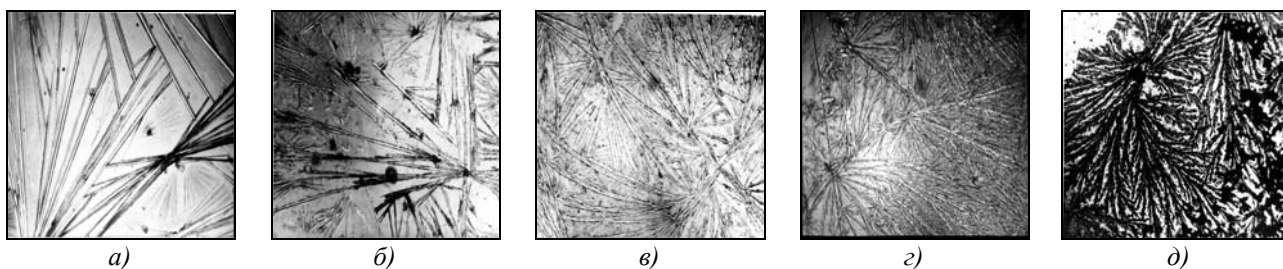


Рис. 1. Примеры классов кристаллограмм:

- а) нормальный, б) дистрофический, в) слабо выраженный воспалительный,
г) умеренно выраженный воспалительный, д) сильно выраженный воспалительный.

ячейки около границы за определенный промежуток времени. При реализации этих случайных событий происходит *перенос вещества и примеси* помимо диффузии. При кристаллизации элементарной ячейки недостающее вещество поступает в нее из окружающего раствора, а примесь вытесняется в раствор. При растворении, наоборот, вещество кристалла распространяется в раствор.

2. Диффузия вещества и примеси

Процессы диффузии вещества и примеси описываются следующим дифференциальным уравнением:

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

где C – концентрация, D – коэффициент диффузии.

Считаются известными начальные условия (распределение концентрации вещества и примеси в начальный момент времени) и граничные условия (через границу раствора и кристалла диффузия не переносит вещество и примесь).

Для решения дифференциальных уравнений была выбрана простейшая явная разностная схема, имеющая следующий вид:

$$C_{ij}^{k+1} = C_{ij}^k + D \frac{h_t}{h_x^2} (C_{i+1,j}^k + C_{i-1,j}^k - 4C_{ij}^k + C_{i,j+1}^k + C_{i,j-1}^k), \quad (2)$$

$$C_{ij}^0 = \varphi_{ij}, \quad \Delta C_{ij}^k = 0, \quad (i, j) \in \Gamma. \quad (3)$$

Эта разностная схема имеет первый порядок аппроксимации по пространству h_x и времени h_t и устойчива при выполнении условия $\frac{h_t}{h_x^2} \leq \frac{1}{4D}$.

3. Вероятности кристаллизации и растворения

Кристаллизация и растворение элементарных ячеек – это случайные события, происходящие с некоторой вероятностью. Рост грани кристалла рассматривается как пуассоновский поток событий. Событием является кристаллизация элементарной ячейки. Вероятности кристаллизации p и растворения q элементарной ячейки в зависимости от шага по времени Δt равны:

$$p = 1 - \exp\left(-V \frac{\Delta t}{\Delta x}\right), \quad q = 1 - \exp\left(-W \frac{\Delta t}{\Delta x}\right), \quad (4)$$

где V , W – соответственно средняя скорость роста и растворения грани кристалла; Δt , Δx – соответственно шаги дискретизации по времени и пространству.

Скорость роста и растворения грани кристалла зависят, в свою очередь, от концентрации вещества. Концентрация вещества в растворе C_0 может меняться от нуля до плотности этого вещества в твердой фазе ρ_0 . Очевидно [7, 8], что скорость роста грани равна нулю при нулевой концентрации и стремится к бесконечности при приближении концентрации к максимальной ρ_0 . Скорость растворе-

ния, наоборот, стремится к бесконечности при приближении концентрации к нулю и равна нулю при максимальной концентрации. Существует точка равновесной концентрации C_0 , в которой кристалл, в среднем, растет с такой же скоростью V_0 , с которой растворяется. Окончательные выражения для скоростей роста и растворения имеют вид:

$$V = V_0 \frac{C_0}{C_0} \left(\frac{\rho_0 - C_0}{\rho_0 - C_0} \right), \quad W = V_0 \frac{C_0}{C_0} \left(\frac{\rho_0 - C_0}{\rho_0 - C_0} \right). \quad (5)$$

4. Перенос вещества и примеси при кристаллизации и растворении

В момент осуществления события кристаллизации концентрация вещества в ячейке ниже плотности кристалла, и в ней имеется некоторое количество примеси. Таким образом, при изменении статуса ячейки необходимо корректировать в ней концентрации вещества и примеси. При корректировке концентрации вещества и примеси в одной кристаллизующейся ячейке необходимо сохранять общее количество вещества и примеси. Для этого при кристаллизации одной ячейки приходится корректировать состояния соседних ячеек – лишняя примесь вытесняется в них, а недостающее вещество забирается из них.

Пусть кристаллизуется ячейка с концентрацией вещества C . После кристаллизации ее концентрация C' должна стать равной плотности вещества кристалла ρ . То есть в эту ячейку должно дополнительно поступить вещество в количестве $C_n = \rho - C$ из соседних ячеек. Соседние ячейки рассматриваются только группами. В группу относятся все ячейки из раствора, находящиеся на одинаковом расстоянии от кристаллизующейся ячейки. Обозначим через S_i суммарное количество вещества, находящееся во всех ячейках i -й группы. Сначала необходимое вещество берется из первых соседей. Если во всех первых соседях не набирается необходимое количество вещества, то рассматриваются вторые, третьи (и так далее) соседи. Пусть выполняются условия $S_1 + S_2 + \dots + S_i < C_n$ и $S_1 + S_2 + \dots + S_{i+1} \geq C_n$. Тогда из ячеек 1-х, 2-х, ..., i -х соседей забирается все вещество, то есть концентрация в них полагается равной нулю. И из последнего слоя соседей забирается недостающее вещество в количестве $\tilde{C} = C_n - (S_1 + S_2 + \dots + S_i)$. Из каждой ячейки $(i+1)$ -о слоя соседей количество забираемого вещества пропорционально ее изначальной концентрации:

$$C'_j = C_j \frac{\tilde{C}}{C_1 + \dots + C_K}, \quad j = \overline{1, K}, \quad (6)$$

где \tilde{C} – недостающее количество вещества, K – количество ячеек в $(i+1)$ -м слое соседей, C_j – концентрация ячейки из $(i+1)$ слоя соседей до кристаллизации центральной ячейки, C'_j – концентрация

ячейки из $(i+1)$ -о слоя соседей после кристаллизации центральной ячейки.

При кристаллизации элементарной ячейки примесь вытесняется поровну во все ячейки первых соседей, независимо от концентрации примеси в них, и может добавляться к их концентрации.

При растворении элементарной ячейки просто изменяется ее статус, указывающий на то, что ячейка принадлежит кристаллу или раствору. При этом образуется ячейка раствора с большим содержанием вещества и нулевым содержанием примеси. Дальнейшее распределение этих компонентов в окружающий раствор происходит за счет диффузии.

5. Экспериментальные исследования

Результатом программной реализации предложенных математических моделей и алгоритмов стала компьютерная система моделирования роста кристалла из раствора ДЕНДРИТ. С помощью имитационного моделирования исследовалось влияние концентрации примеси, базовой скорости роста, равновесной концентрации вещества, коэффициента диффузии на форму кристаллов. Для того чтобы исследовать, как влияет некоторый параметр на форму кристалла, сначала был смоделирован рост кристаллов при некотором наборе «стандартных параметров» (рис. 2). В дальнейшем варьировались параметры из этого набора по отдельности (рис. 3, 4, 5, 6).

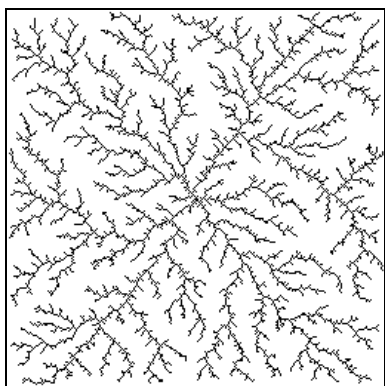
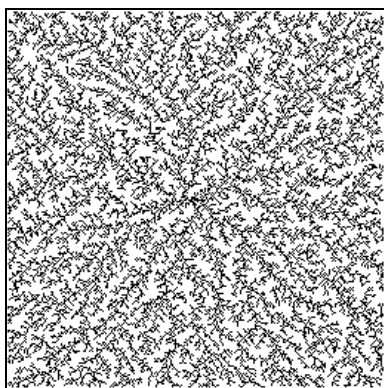
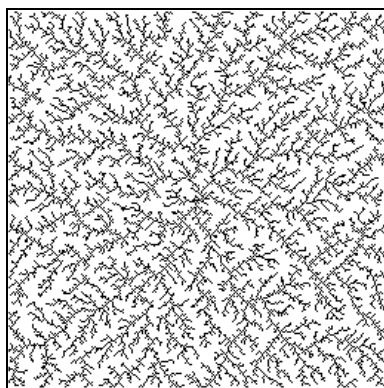


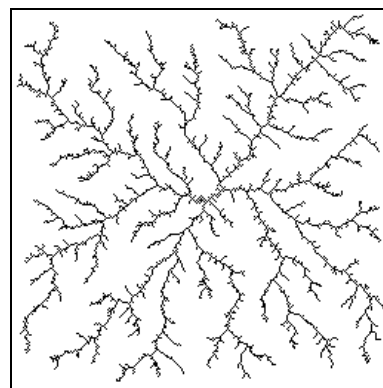
Рис. 2. Результаты моделирования роста кристалла при «стандартных» параметрах.



а)



б)



в)

5.1 Влияние концентрации примеси

Рассмотрим влияние концентрации примеси в растворе (рис. 3). На рис. 3а концентрация примеси минимальна, на рис. 3в максимальна. На рис. 3а и 3б концентрация примеси ниже, чем при «стандартных» параметрах. На рис. 3в концентрация примеси выше, чем при «стандартных» параметрах. Из приведенных изображений видно, что при повышении концентрации примеси увеличивается расстояние между ветвями дендрита второго и более высоких порядков. Кроме того, время роста кристалла тоже возрастает при увеличении концентрации примеси. Эти результаты соответствуют предположению, что примесь мешает росту кристалла.

5.2 Влияние базовой скорости роста

Рассмотрим влияние базовой скорости роста кристалла (рис. 4). На рис. 4а скорость роста минимальна, на рис. 4в - максимальна. На рис. 4а скорость роста меньше, чем при «стандартных» параметрах. На рис. 4в скорость роста больше, чем при «стандартных» параметрах. Из приведенных изображений видно, что при повышении скорости роста кристалла все большее влияние оказывает кристаллическая решетка – на рис. 4в хорошо видно, что ветви кристалла располагаются преимущественно в двух перпендикулярных направлениях. И, естественно, время роста кристалла возрастает при уменьшении скорости роста. Из рисунков видно, что при уменьшении скорости роста ветви кристалла становятся толще. Этот результат согласуется со следующими физическими соображениями. При большой скорости роста требуется, чтобы к кристаллу поступало много вещества на его строительство. Так как скорость диффузии мала, то только лишь диффузия не в состоянии обеспечить требуемый поток вещества к кристаллу. В условиях недостатка вещества вблизи границы растущего кристалла, он стремится продвинуться в глубь раствора, затрачивая при этом как можно меньше вещества. Естественно, что его ветви при этом утоньшаются.

Рис. 3. Влияние концентрации примеси в растворе:

- а) – концентрация примеси $0,100 \text{ г/см}^3$; время роста 7 сек;
- б) – концентрация примеси $0,190 \text{ г/см}^3$; время роста 17 сек;
- в) – концентрация примеси $0,205 \text{ г/см}^3$; время роста 75 сек.

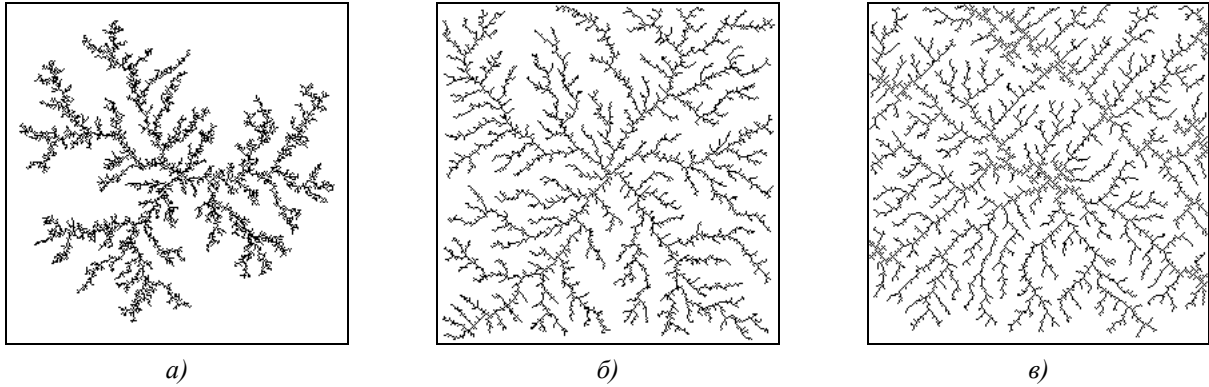


Рис. 4. Влияние базовой скорости роста:

- а) – базовая скорость роста $0,01 \text{ см/сек}$; время роста 195 сек;
- б) – базовая скорость роста $0,10 \text{ см/сек}$; время роста 60 сек;
- в) – базовая скорость роста $0,40 \text{ см/сек}$; время роста 18 сек.

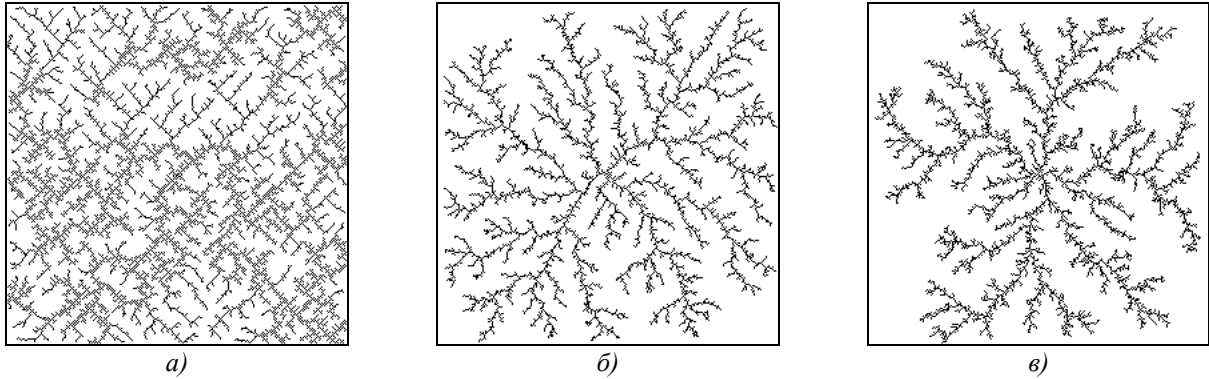


Рис. 5. Влияние равновесной концентрации вещества:

- а) – равновесная концентрация вещества: $0,50 \text{ г/см}^3$; время роста 15 сек;
- б) – равновесная концентрация вещества: $0,70 \text{ г/см}^3$; время роста 50 сек;
- в) – равновесная концентрация вещества: $0,90 \text{ г/см}^3$; время роста 100 сек.

5.3 Влияние равновесной концентрации вещества

Рассмотрим влияние равновесной концентрации вещества (рис. 5). На рис. 5а равновесная концентрация минимальна, на рис. 5в максимальна. На рис. 5а и 5б равновесная концентрация меньше, чем при «стандартных» параметрах. На рис. 5в равновесная концентрация больше, чем при «стандартных» параметрах. Из приведенных изображений видно, что при повышении равновесной концентрации все меньшее влияние оказывает кристаллическая решетка – на рис. 5в хорошо видно, что ветви кристалла более извиты. Время роста кристалла возрастает при увеличении равновесной концентрации. Из рисунков видно, что при увеличении равновесной концентрации ветви кристалла становятся толще, и расстояние между ветвями увеличивается.

5.4 Влияние коэффициента диффузии

Рассмотрим влияние коэффициента диффузии (рис. 6). На рис. 6а коэффициент диффузии минимален, на рис. 6в максимален. На рис. 6а коэффициент диффузии меньше, чем при «стандартных» параметрах. На рис. 6в коэффициент диффузии больше, чем при «стандартных» параметрах. Из приведенных изображений видно, что при увеличении коэффициента диффузии все меньшее влияние оказывает кристаллическая решетка. Время роста слабо зависит от коэффициента диффузии. Из рисунков видно, что при увеличении коэффициента диффузии толщина ветвей кристалла возрастает, и расстояние между ветвями увеличивается.

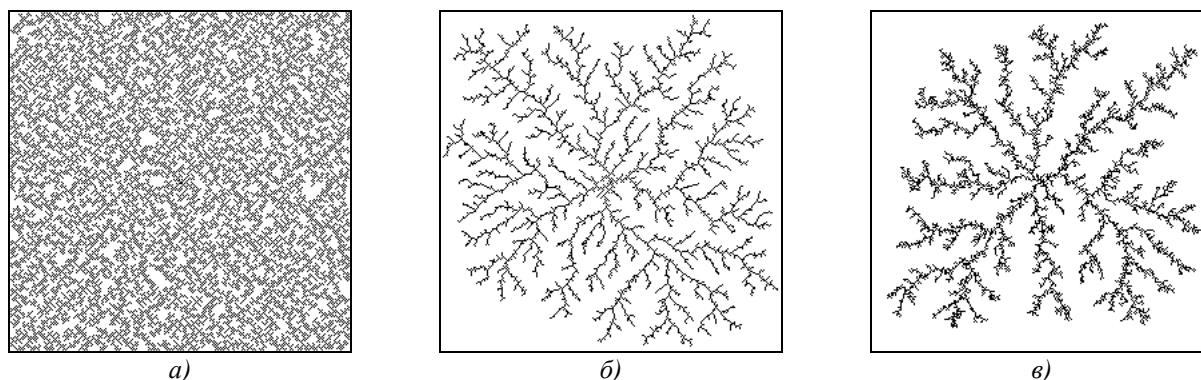


Рис. 6. Влияние коэффициента диффузии: а) – коэффициент диффузии 0,001; время роста 7 сек; б) – коэффициент диффузии 0,010; время роста 25 сек; в) – коэффициент диффузии 0,100; время роста 14 сек.

Таблица 1. Влияние физических параметров на форму кристаллов.

Физический параметр	Характеристики кристаллов			
	Толщина ветвей	Расстояние между ветвями	Проявление кристаллической решетки	Время роста
Концентрация примеси	↘	↗	↔	↗
Базовая скорость роста	↘	↘	↗	↘
Равновесная концентрация вещества	↗	↗	↘	↗
Коэффициент диффузии	↗	↗	↘	↔

Сводка результатов

Основные качественные результаты проведенных исследований сведены в таблицу. Принятые обозначения:

↗ – при увеличении параметра наблюдается увеличение соответствующей характеристики кристалла;

↘ – при увеличении параметра наблюдается уменьшение соответствующей характеристики кристалла;

↔ – незначительное влияние параметра на соответствующую характеристику кристалла.

Заключение

В данной работе построена макроскопическая имитационная модель роста кристаллов из раствора, основанная на задании параметров физических процессов, проходящих при кристаллизации. Эта модель основана на рассмотрении элементарных объемов и численном решении уравнений диффузии и переноса вещества с использованием вероятностного подхода для описания кристаллизации и растворения.

Дальнейшее развитие работы предполагает установление взаимосвязи между доступными для измерения геометрическими параметрами изображений кристаллов и физическими параметрами раствора с использованием разработанной имитационной модели.

Литература

1. Харченко С.В., Корнеева Г.А., Ветров А.А. Кристаллическая структура ротовой жидкости, природа и свойства // Известия АН СССР. Сер. биол. 1988. № 3. С. 450-455.
2. Савина Л.В., Федотов В.Г. Слезная жидкость как индикатор обменных расстройств при сахарном диабете // Офтальмол. журн. 1991. № 2. С. 89-90.
3. Ченцова О.Б., Прошина О.И., Маркушева Л.И. Кристаллографический метод исследования слезной жидкости в диагностике некоторых заболеваний глаз // Вестн. офтальмол. 1990. № 2. С. 44-47.
4. Чухман Т.П. Кристаллографическое исследование слезной жидкости при воспалительных заболеваниях глаза // Дис. на соиск. учен. ст. канд. мед. наук. Волгоград, 1999. 187 с.
5. Маллин Дж.У. Кристаллизация // М., Metallurgia. 1965. 342 с.
6. Саратовкин Д.Д. Дендритная кристаллизация // М., Metallургиздат. 1953. 95 с.
7. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 2. Структура кристаллов. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. и др. М., Наука. 1979. 360 с.
8. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 3. Образование кристаллов. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. М., Наука. 1980. 408 с.