

## Sněhová vločka

### (O principech řídících tvorbu strukturních obrazců)

Jan Kratochvíl

*Fyzikální ústav ČSAV, Na Slovance 2, 180 40 Praha 8*

61.00

Shrnujeme některé současné názory na tvorbu obrazců při krystalizaci. Zabýváme se systémy, kde postupující krystalizační fronta po ztrátě stability vytváří útvary složitějších vlastností. Dendritický růst sněhové vločky je poměrně jednoduchým zajímavým příkladem. Je naznačena lineární teorie nestability rovinné krystalizační fronty a jsou uvedeny pokusy o nelineární stabilitní analýzu modelů tvořících obrazce. Závěrem je podán přehled principů, které by mohly o výběru obrazců rozhodovat a řídit jejich tvorbu.

### Theory of snowflake

#### (On principles governing the pattern formation in structures)

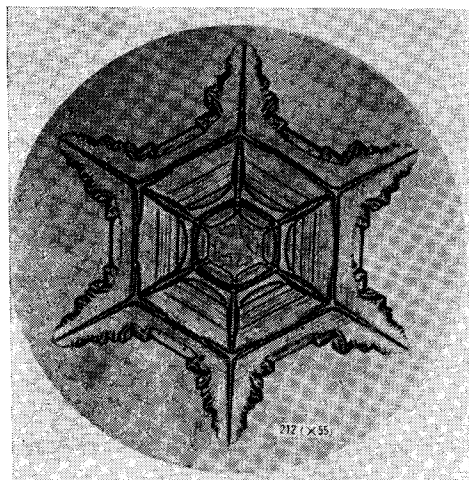
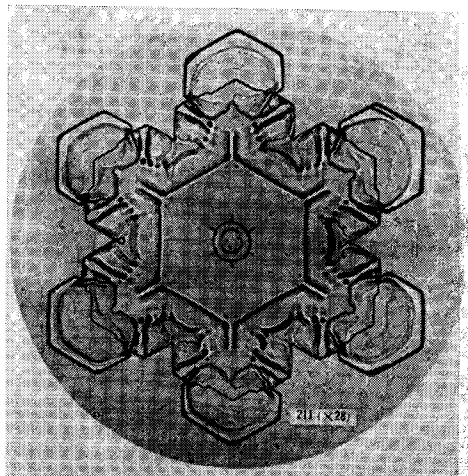
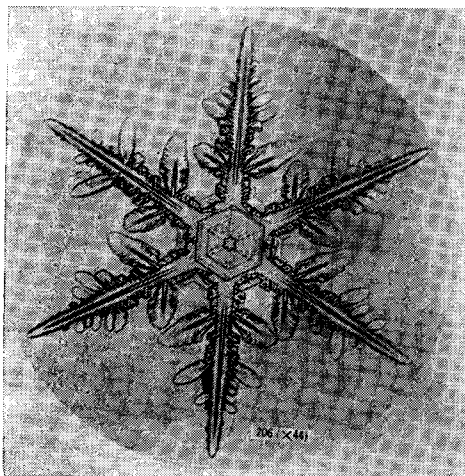
Some current views on pattern-forming phenomena in solidification are reviewed. Systems studied are those in which an advancing solidification front suffers an instability and subsequently reorganizes itself into a more complex mode of behaviour. A dendritic growth of a snowflake is a relatively simple attractive example. The linear theory of instability of a planar solidification front is outlined and attempts to analyze the nonlinear stability of pattern-forming models are described. Principles which could select the patterns and control their formation are reviewed at the end of the article.

### Obsah

1. Úvod 433
  2. Stabilita růstu 437
  3. Rovnice růstu řízeného vedením tepla 439
  4. Lineární stabilita 440
  5. Nelineární modely 444
  6. Model hraniční vrstvy 448
  7. Závěr: principy výběru obrazců 450
- Literatura 452

### 1. Úvod

Sněhová vločka v nás budí dojem spíše poetický, než abychom ji pokládali za předmět výzkumu, který se dotýká samotných základů fyziky. Její architektura, tak jak ji zachycují snímky z knihy Nakaye [1], obr. 1, je vsuktu působivá. Vločka vyrůstá z centrálního zárodku a prochází řadou růstových stadií. Jednotlivá stadia citlivě



Obr. 1. Sněhové vločky (reprodukováno z knihy [1]).

závisí na atmosférických podmínkách, jimž je vločka vystavena. Sněhová vločka je plošný útvar, který má hexagonální symetrii charakteristickou pro krystaly ledu. Je tvořena šesti hlavními dendritickými větvemi. Co do tvaru jsou tyto větve téměř, avšak ne docela identické. Jejich růst není vzájemně korelovan, každá z větví roste samostatně. Růst je kontrolován prostorově homogenními vnějšími podmínkami — teplotou, vlhkostí a pravděpodobně též nečistotami ovzduší. Tyto pozvolna se měnící faktory způsobují téměř shodný vývoj jednotlivých dendritických větví.

Vývoj sněhové vločky vyvolává řadu otázek, na které v současné době existují jen částečné, mnohdy neuspokojivé odpovědi. Proč a jak vzniká z podchlazené vodní páry, která je původně bez jakékoliv makroskopické struktury, tak zajímavý, strukturně členitý útvar? Proč se nevytvářejí např. jen tvarově jednoduché ledové destičky nebo naopak chaotická seskupení? Proč detailní tvar dendritických větví je tak citlivý

k růstovým podmínkám? I nepatrné změny v teplotě a vlhkosti způsobují kvalitativní změny růstových útvarů, takže prakticky nelze nalézt dvě vločky identického vzhledu.

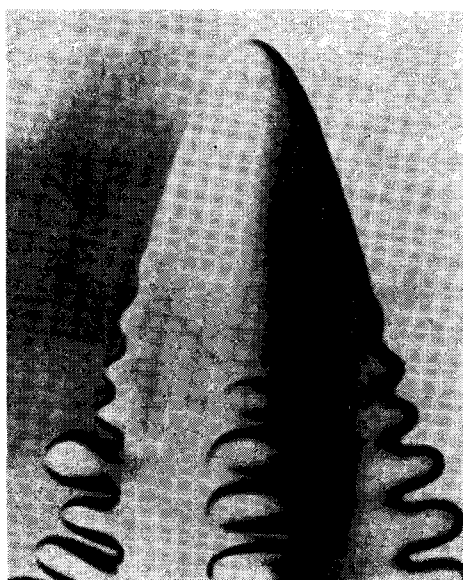
Dendritický růst je jen jedním z případů spontánní strukturalizace, se kterou se setkáváme při krystalizaci. Dalšími příklady jsou tvorba buněčných struktur nebo lamelárních eutektik při směrové krystalizaci. V těchto případech se v tuhícím prostředí vytvářejí prostorové periodicky uspořádané fáze dvou různých složení. Obecný charakter vzniku těchto krystalizačních útvarů je společný. Ukazuje se, že tvorba složitějších struktur a jejich citlivost k růstovým podmínkám souvisí se ztrátou stability krystalizační fronty. Krystalizační fronty jednoduchého tvaru jako rovina, kulová a válcová plocha jsou za jistých růstových podmínek nestabilní. S nástupem nestability dochází k vzniku obvykle podstatně složitějších krystalizačních útvarů, jejichž příkladem je sněhová vločka. Jak bude ukázáno v následující části tohoto pojednání, samotná ztráta stability je dost dobře teoreticky pochopena a lze ji poměrně jednoduše matematicky popsat. Hlavním otevřeným problémem je však nalezení klíče, podle kterého příroda vybírá a vytváří po zhroucení stability nové krystalizační útvary.

Obdobný klíč chybí v řadě fyzikálních oborů. Jde např. o obrazce vytvářené konvektivním prouděním v hydrodynamice, o dislokační struktury v plasticky deformovaných kovech, útvary vyvolané difúzí reagujících složek v některých chemických reakcích a na nejvyšším stupni složitosti – o biologické systémy. S časovou nebo prostorovou spontánní strukturalizací se setkáváme též u laserů, ve vzbuzeném plazmatu nebo u klasických nelineárních systémů, jako jsou hudební nástroje. Z fenomenologického hlediska je obraz vždy velice podobný. Dosáhne-li kontrolní parametr (případně soubor parametrů) – jako např. gradient teploty, složení, intenzita buzení ap. – kritické hodnoty, ztrácí původně strukturně jednoduchý systém stabilitu a vytváří se složitější struktura. Při dalším zvyšování kontrolního parametru může dojít v systému k dalšímu přechodu nestabilita – restabilizace, kdy se vytváří prostorově (případně časově) ještě složitější struktura nebo nastane chaos.

Uvedené problematice je nyní ve fyzice věnována značná pozornost, dokonce lze mluvit o jakési módě. Jde o problémy obtížné zejména proto, že fyzikálními principy, které by byly nutné k jejich řešení, stále ještě dostatečně nerozumíme. Není jasné, co spontánní strukturalizaci řídí, jak příroda nové složitější obrazce vybírá a ani se neví, zda nějaká přísná pravidla výběru vůbec existují.

Silná podobnost spontánní strukturalizace a tvorby obrazců v různých oborech fyziky pochopitelně vyvolává tendence nalézt jednotící teorii pro všechny typy jevů. Mezi nejvýznamnější patří teorie katastrof [2, 3], Prigoginova teorie disipativních systémů [4] nebo synergetika [5]. Těmto teoriím nelze upřít jistý úspěch, ale jejich platnost a užitečnost zdaleka nejsou prokázány. V současné době je především zapotřebí navržené teoretické představy podrobně prověřovat na konkrétních případech a experimentálně testovat. Tvorba krystalizačních útvarů může v tomto směru poskytnout vhodné modelové příklady. Řada krystalizačních struktur je poměrně jednoduchá, avšak ne natolik triviální, aby se podstatné rysy charakteristické pro tvorbu obrazců ztrácely.

V tomto stručném pojednání se budeme zabývat některými základními představami o růstu dendritů čistých látek, jehož je sněhová vločka sice složitým, ale typickým příkladem. Dendritický růst je totiž jedním z mála případů, kdy byly principy tvorby a výběru obrazce poněkud objasněny. Pokrok byl podpořen značnými experimentálními úspěchy [6]. Technika injektáže krystalizačního zárodku kapilárou do podchlazené kapaliny umožnila přesně kontrolovaný růst dendritů bez rušivého vlivu stěn nádoby [7]. Tímto způsobem byl získán například volně rostoucí dendrit sukcinonitrilu zobrazený na obr. 2 z práce [6]. Pro sukcinonitril byly podrobně proměřeny rychlosti růstu, tvar špičky dendritu a vzdálenosti postranních větví v závislosti na podchlazení kapaliny. Obdobná měření byla provedena na dendritických krystalech ledu [8–10]. Tyto údaje se staly důležitým vodítkem pro teoretický výzkum [11].



Obr. 2. Volně rostoucí dendrit sukcinonitrilu, podle [6].

Toto pojednání se opírá především o přehledné články J. S. Langer a [11–13] a hlavní myšlenky jeho školy, tak jak byly uveřejněny v nedávných pracích [14–17]. Tam také čtenář nalezne podrobnější popis problémů, které jsou zde shrnuty. Pojednání lze zhruba rozdělit na dvě části. Prvá část, která zahrnuje kapitoly 2, 3 a 4, začíná kvalitativním popisem růstu krystalů čistých látek. V kapitole 3 jsou uvedeny základní rovnice. Kapitola 4 je věnována analýze stability rovinné krystalizační fronty vůči infinitezimálním tvarovým změnám. Rozbor je aplikací klasické teorie lineární stability [18] na případ krystalizace. Jde o osvědčený systematický postup určující kritickou hodnotu kontrolního parametru, který poprvé provedli pro kulovou a rovinnou krystalizační frontu W. W. Mullins a R. F. Sekerka [19, 20].

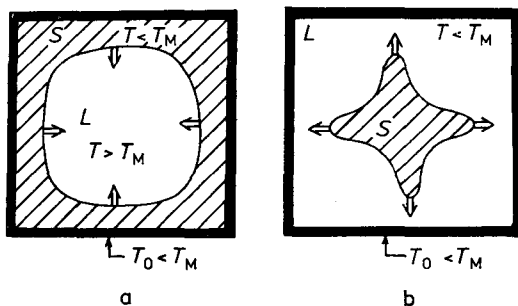
Druhá část, která je těžištěm pojednání, představuje pokus naznačit současnou situaci v problematice tvorby krystalizačních útvarů. Systematická teorie neexistuje. Hlavní metodou je analýza zjednodušených modelů, které lze numericky a někdy i analyticky řešit a aspoň přibližně fyzikálně interpretovat. V kapitole 5 je popsán model růstu dendritu a v kapitole 6 tzv. model hraniční vrstvy a dva další obdobné modely, jež umožnily dosud nejspokojivější přibližný výpočet počátečních stadií růstu sněhové vločky. Význam těchto modelů není jen v simulaci konkrétních případů krystalického růstu, ale též v hledání obecně možných principů, které by mohly o tvorbě obrazců rozhodovat (kapitola 7).

## 2. Stabilita růstu

Látky se silnou vazbou molekul nebo iontů ke krystalografickým rovinám tvoří pravidelné krystaly v širokém rozmezí růstových podmínek. Pro tyto látky je typický pomalý růst a atomárně hladké rozhraní mezi tuhou a kapalnou fází. Nás bude zajímat právě opačný případ, kdy vazba molekul nebo iontů k rovinám není tak silná, růstové rychlosti mohou být značné a rozhraní mezi tuhou a kapalnou fází je atomárně hrubé. Vnější tvar krystalů těchto látek bývá oblý. Mezi látky tohoto typu patří především většina kovů a slitin a některé organické látky. Led leží svými krystalickými vlastnostmi mezi oběma uvedenými krajními případy. Pomalý krystalografický růst nastává ve směru kolmém k bazální rovině, ale v hexagonálních směrech se v bazální rovině uplatňuje růst s hrubým rozhraním, který umožňuje vznik dendritů.

Zatímco pro pomalý růst je rozhodující energetika atomárně hladkého rozhraní (viz např. referát [21]), růst atomárně hrubého rozhraní řídí především teplotní a difúzní pole v okolí krystalizační fronty. Právě tyto tepelně difúzní poměry mohou za jistých podmínek vést ke geometrické nestabilitě jednoduchých tvarů krystalizační fronty.

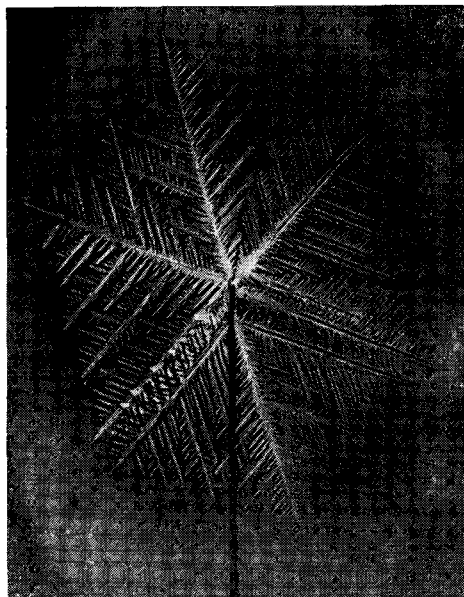
Povahu stabilního a nestabilního růstu ukážeme na nejjednodušším případě, kdy je krystalizace řízena pouze teplotním polem. To nastává při tuhnutí čistých látek z taveniny při atomárně hrubém rozhraní. Zabývejme se dvěma případy růstových podmínek, které jsou zachyceny na schématech na obr. 3 převzatých z referátu [11]. V obou případech se látka nachází v nádobě, jejíž stěny jsou udržovány na teplotě  $T_0$ ,



Obr. 3. Schéma krystalizace řízené vedením tepla v okolí krystalizační fronty. a) — stabilní situace; b) — nestabilní situace.

kteřá je nižší než teplota tuhnutí  $T_M$ . V případě a) je teplota tekuté fáze  $T \geq T_M$ . Tuhnutí začíná u stěn nádoby a postupuje dovnitř. Pohyb rozhraní je určen tím, jak dokáže ztuhlá látka a stěna nádoby odvést do vnějšího prostředí přebytečné teplo kapaliny a latentní teplo vznikající přechodem kapalně (L) do tuhé (S). Tento proces je zcela stabilní.

V případě b), který je pro nás zajímavější, je kapalina v podchlazeném stavu  $T < T_M$  a tuhnutí začíná ze zárodku ve středu nádoby, který tam mohl být umístěn např. zmíněnou technikou kapilární injekce. Aby látka tuhla, musí být latentní teplo vznikající v krystalizační frontě odváděno podchlazenou kapalinou ke stěnám



Obr. 4. Dendritický krystal ledu připravený v laboratoři, podle [8].

nádoby. Pokud nedojde k proudění v kapalině, je proces řízen teplotním polem. Na rozdíl od případu a) je situace b) svou podstatou nestabilní. Krystalizační fronta postupuje do podchlazené kapaliny, která je v metastabilním stavu. Účinnost tuhnutí se zvyšuje se zvětšujícím se povrchem krystalizační fronty. Tvorba laloků, z kterých se mohou vyvinout dendrity, tuto plochu nejen zvyšuje, ale vede též k vzrůstu teplotního gradientu u krystalizační fronty a tím k rychlejšímu odvodu latentního tepla. Neomezenému růstu plochy krystalizační fronty brání povrchové napětí tohoto rozhraní. Právě soutěž kinetiky odvodu tepla a povrchového napětí způsobuje u čistých látek ztrátu stability jednoduchých tvarů krystalizační fronty, vede k jejich členitosti a stojí v pozadí tvorby krystalizačních útvarů.

Tato představa do jisté míry vysvětluje, proč jsou vznikající útvary tak citlivé k nepatrným změnám růstových podmínek nebo k poměrně slabým efektům, jako je krystalová anizotropie. V případě nestability je účinek faktorů, které řídí krystalizaci,

vzájemnou soutěží vykompenzován a důležitým se stávají efekty, které jsou v případě stabilního růstu neúčinné. Proto hraje anizotropie v případě a) obvykle zanedbatelnou roli, kdežto v případě b) může být její účinek výrazný.

Růst sněhové vločky je blízký případu b). Vločky vyrůstají ze zárodků v přesycené vodní páře. Růst je však pomalý, neboť hustota vodních molekul v atmosféře je podstatně nižší než v kapalině. Dalším rozdílem je, že odvod tepla zprostředkovává vzduch v atmosféře. To jsou však jen modifikace, podstata růstu vločky je vyjádřena schématem b). V laboratorních podmínkách lze růst ledových dendritů z čisté vody podle schématu b) velice dobře realizovat [8]. Umělou vločku ukazuje fotografie na obr. 4.

### 3. Rovnice růstu řízeného vedením tepla

Nyní zformulujeme problém matematicky. Základem je energetická bilance. V kapalně a tuhé fázi platí rovnice vedení tepla, rozhraní mezi fázemi vystupuje jako zdroj latentního tepla. Pro teplotní pole  $T(\mathbf{x}, t)$  v místě  $\mathbf{x}$  a čase  $t$  v tuhé a kapalně fázi máme

$$(1) \quad \frac{\partial T}{\partial t} = D_i \nabla^2 T, \quad i = S, L.$$

kde  $\nabla$  je nabla operátor,  $D_i$ ,  $i = S, L$ , je součinitel tepelné vodivosti v pevné (S) a kapalně (L) fázi,  $D_i = k_i/c_i$ , kde  $k_i$  jsou tepelné vodivosti a  $c_i$  měrné tepelné kapacity při stálém tlaku na jednotku objemu. Na rozhraní platí

$$(2) \quad Lv_n = [D_S c_S (\nabla T)_S - D_L c_L (\nabla T)_L] \cdot \mathbf{n},$$

kde  $L$  je skupenské teplo na jednotku objemu a  $v_n$  složka rychlosti posunu rozhraní ve směru normály  $\mathbf{n}$  k rozhraní;  $(\nabla T)_S$  a  $(\nabla T)_L$  představují teplotní gradienty u rozhraní ze strany pevné fáze (S) a kapaliny (L). Rozdíly v hustotách fází jsou zanedbány.

K řešení systému (1), (2) musíme dodat podmínku, která určí polohu rozhraní. Nejjednodušší by bylo předpokládat, že leží v místech, kde teplotní pole má izotermu odpovídající teplotě tání  $T_M$ . Tato podmínka vede na tzv. Stefanův problém, který byl původně formulován pro růst ledových ker a je v matematice dosud intenzívně studován. To stačí k řešení příkladu a) na obr. 3, pro naši situaci je však tato podmínka příliš zjednodušená. Teplota rozhraní je modifikována jeho tvarem, neboť je ovlivňována povrchovým napětím, které je, jak jsme uvedli, pro studovaný problém jedním z rozhodujících faktorů. V aproximaci lokální rovnováhy je teplota rovinného rozhraní  $T_M$ , ale díky práci, která musí být vykonána na překonání povrchového napětí, má zakřivené rozhraní úměrně lokální křivosti teplotu nižší. Při rozhraní křivosti  $\kappa$  (křivost  $\kappa = 1/r_1 + 1/r_2$ , kde poloměry křivosti  $r_1$ ,  $r_2$  jsou kladné, pokud středy křivosti leží v tuhé fázi) platí pro teplotu rozhraní  $T_R$  Gibbsova-Thomsonova rovnice [22]

$$(3) \quad T_R = T_M \left( 1 - \frac{\gamma}{L} \kappa \right),$$

kde  $\gamma$  znamená povrchové napětí mezi tuhou a kapalnou fází. Pověšimněte si, že

konstanta  $\gamma/L$  má rozměr délky, pro vodu jde o rozměr řádově desetin nm. Tato informace v klasické Stefanově úloze chybí, proto nedokáže tvorbu krystalizačních útvarů postihnout.

Volné hraniční podmínky a kapilární člen  $\kappa\gamma/L$  ve vztahu (3) řešení problému – oproti klasické Stefanově úloze – podstatně komplikují. Navíc nás zajímají řešení a jejich stabilita odpovídající třírozměrným členitým krystalizačním frontám. Ve snaze řešit rovnice (1) až (3) se tak setkáváme s nepřekonatelnými potížemi, přestože jde o modelový, idealizovaný případ, který je oproti přírodě značně zjednodušen. Je zanedbáno proudění v kapalině, vliv nečistot a defektů, není započítána krystalová anizotropie. Je také důležité uvědomit si, že vztah (3) byl odvozen pro stacionární rozhraní v podmínkách lokální termodynamické rovnováhy s okolím; zde bude vztah (3) užíván pro pohybující se krystalizační frontu za nerovnováhy. I přes tato zjednodušení má systém rovnic (1) až (3) dostatečně bohatou strukturu a jak uvidíme, poskytuje jistý obraz o problémech tvorby krystalizačních obrazců a spontánní strukturalizaci.

Poznamenejme ještě, že k téměř stejnému systému rovnic dojdeme i v případě slitin [11]. Místo vedení tepla hraje rozhodující roli chemická difúze a koncentrační pole příměsově složky slitin. Je to způsobeno tím, že chemická difúze, zejména v kovech, je mnohem pomalejší než vedení tepla. K vyrovnání teplot je tedy třeba podstatně kratšího času než k přeuspořádání chemických složek. Tuhnutí slitiny lze pokládat za efektivně izotermický děj, kde je chemická difúze dominujícím efektem. To také způsobuje, že tuhnutí i velice zředěných slitin za podmínek, které vedou v případě čisté látky k stabilnímu růstu, jako např. obr. 3a), může být nestabilní. Je to dáno tím, že rozpustnost příměsi v kapalině je při teplotě tuhnutí podstatně větší než v tuhé fázi. Postupující krystalizační fronta tedy vytěšňuje atomy příměsi před sebou do taveniny a její postup závisí na odvodu těchto atomů taveninou, podobně jako v případě čisté látky rozhoduje odvod latentního tepla. Proto i v případě a) na obr. 3, který připomíná metalurgickou metodu lití do kokil, může být růst slitiny nestabilní a vede typicky k tvorbě dendritů.

#### 4. Lineární stabilita

Nestabilita fyzikálního systému znamená stav, kdy systém již není schopen odolávat malým vnějším poruchám, kterým je vždy vystaven. Základní kritérium poskytuje lineární teorie stability [18], kterou stručně popíšeme a pak budeme aplikovat na jednoduchý případ krystalizační fronty daný rovnicemi (1) až (3).

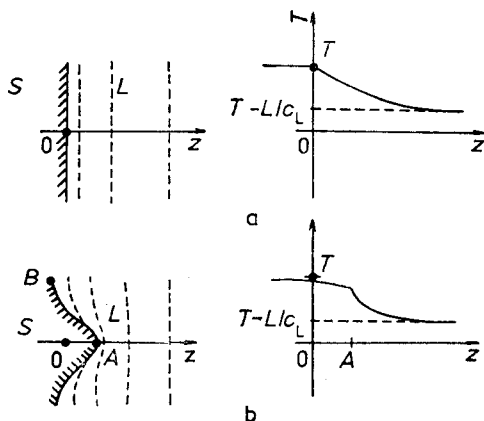
Uvažujeme fyzikální systém, který je popsán diferenciálními rovnicemi a hraničními podmínkami a charakterizován řadou materiálových a geometrických parametrů. Určit stabilitu stacionárního stavu znamená vyšetřit reakci na malou poruchu. Jestliže porucha časem vyhasne a systém se vrátí do původního stavu <sup>1)</sup>, je tento stav

<sup>1)</sup> Jde o disipativní systémy. U nedisipativních, konzervativních systémů je situace poněkud jiná. Porušení stabilních stavů vede k oscilacím určité charakteristické frekvence; porucha nestabilních stavů s časem exponenciálně roste.



vůči uvažované poruše stabilní. Začne-li ale porucha narůstat a vzdaluje-li se systém stále více od původního stavu, mluvíme o nestabilitě. K tomu, aby stacionární stav systému byl nestabilní, stačí, když existuje jediný typ poruchy, vůči níž je nestabilní. To znamená, že stacionární stav systému je stabilní jedině tehdy, neexistuje-li porucha, která by jej destabilizovala. Podle tohoto kritéria lze rozdělit prostor stacionárních stavů na stabilní a nestabilní oblasti; stavy, které tyto oblasti oddělují, jsou stavy neutrální (marginální) stability.

Připomeňme, že při vyšetřování lineární stability se obecně postupuje následujícím způsobem. Vyjdeme z řešení, které představuje stacionární stav systému. Předpokládáme, že proměnné popisující systém se infinitezimálně změní, a z rovnic systému a hraničních podmínek odvodíme rovnice pro tyto změny. V rovnicích zanedbáme všechny součiny a vyšší mocniny změn a ponecháme jen lineární členy. Tím získáme lineární rovnice pro časový vývoj změn a můžeme posoudit stabilitu. Zanedbáním členů vyšších řádů se lineární teorie stability liší od nelineární, která se zabývá stabilitou i vůči poruchám konečné amplitudy.



Obr. 5. Schéma růstové nestability.

Postup vyšetřování lineární stability užijeme na systém rovnic (1) až (3) a určíme stabilitu rovinného rozhraní mezi fázemi, tj.  $x = 0$  v (3), pohybující se danou konstantní rychlostí  $v$ . Prvním úkolem je tedy nalézt stacionární řešení rovnic (1) až (3) popisující tuto situaci (viz levá část obr. 5a). K tomu je výhodné zavést systém souřadnic pohybujících se s rozhraním  $x = x'$ ,  $y = y'$ ,  $z = z' - vt$ , kde  $x$ ,  $y$ ,  $z$  je pohyblivý systém; laboratorní systém souřadnic je čárkovaný. Rovnice vedení tepla (1) v tuhé fázi (S) a kapalině (L) mají pro stacionární řešení tvar

$$(4) \quad \nabla^2 T + \frac{v}{D_i} \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad i = S, L$$

Snadno ověříme, že stacionární řešení představující rovinné rozhraní shodné s rovnicí  $z = 0$ , které splňuje (2) až (4), je

$$(5a) \quad T = T_M, \quad z \leq 0$$

$$(5b) \quad T = T_M + \frac{L}{c_L} \left[ \exp\left(-\frac{v}{D_L} z\right) - 1 \right], \quad z \geq 0$$

Řešení (5) je znázorněno vpravo na obr. 5a. Povšimněme si, že rychlost růstu  $v$  může být libovolná, avšak stacionární stav s rovinným rozhraním existuje jen pro jedinou hodnotu podchlazení kapaliny  $T(z \rightarrow \infty) - T_M = -L/c_L$ . Souvisí to s tím, že postupující rozhraní musí být homogenně vyhříváno uvolněným latentním teplem  $L$  na teplotu tání  $T_M$ .

Nyní vyšetříme lineární stabilitu stacionárního stavu (5). Pozměníme proto infinitezimálně tvar rozhraní (viz levá část obr. 5b) a zjistíme, zda tato porucha s časem vyhasne nebo bude mít tendenci růst. Lineární stabilita vyžaduje stabilitu vůči libovolné infinitezimální poruše. Libovolná porucha může být vyjádřena rozvojem v úplný systém ortogonálních funkcí. Pro nás je výhodné užít systém rovinných vln. Stabilita vyžaduje, aby stav (5) byl stabilní vůči libovolné rovinné vlně.

Uvažujme proto odchylku od rovinného rozhraní  $\xi(x, y, t)$  ve směru  $z$  s infinitezimální amplitudou  $\xi_k$  a dvojdimenzionálním vlnovým vektorem  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ :

$$(6) \quad \xi = \xi_k \exp(i(k_x x + k_y y) + \omega_k t),$$

( $\omega_k$  je faktor zesílení, jehož znaménko rozhoduje o stabilitě vůči vlně  $\mathbf{k}$ .) Přesná analýza jednoduchých typů rozhraní byla provedena v pracích R. F. Sekerky [23] a dále zpracována v [24, 25]. Zde ukážeme jen jednodušší přibližnou analýzu opírající se o tzv. kvazistacionární aproximaci [11], která postačí k naznačení hlavních myšlenek.

Ve stabilitní analýze hledáme vývoj tvaru rozhraní  $\xi(x, y, t)$  z výchozího stavu  $\xi(x, y, 0) = 0$ , tak jak jej určují rovnice (2) až (4). Obecně tyto rovnice zahrnují paměťové efekty, neboť změna tvaru rozhraní poruší teplotní pole, což zpětně ovlivní pozdější jeho vývoj. Kvazistacionární aproximace využívá toho, že v mnoha případech je posun rozhraní natolik pomalý, že vzhledem k poměrně rychlé relaxaci teplotních změn se teplotní pole jeví jako stacionární. Postup je pak jednodušší. Nalezneme řešení stacionární rovnice vedení tepla (4), které vyhovuje hraniční podmínce (3) na stacionárním rozhraní  $\xi(x, y, t)$ , a dosazením tohoto řešení do bilance (2) nalezneme rychlost  $\partial \xi / \partial t$ . Tím získáme podle (6) výraz pro  $\omega_k$ , a tedy možnost určit stabilitu.

Zvlněné stacionární teplotní pole  $T_i(x, y, z, t)$ , kde  $i = L, S$ , v kapalně (L) a tuhé (S) fázi, které odpovídá porušenému rozhraní (6),

$$(7a) \quad T_L = T_M + \frac{L}{c_L} \left[ \exp\left(\frac{-v}{D_L}\right) - 1 \right] + \Theta_k \exp[i(k_x x + k_y y) - q_k z + \omega_k t].$$

$$(7b) \quad T_S = T_M + \hat{\Theta}_k \exp[i(k_x x + k_y y) + \hat{q}_k z + \omega_k t],$$

vyhovuje rovnici (4), pokud

$$(8a) \quad q_k^2 - k^2 - q_k \frac{v}{D_L} = 0,$$

$$(8b) \quad \hat{q}_k^2 - k^2 + \hat{q}_k \frac{v}{D_S} = 0,$$

kde  $q_k, \hat{q}_k$  jsou kladné faktory udávající rychlost úbytku změn teplotního pole od rozhraní podél osy  $z$  a  $k^2 = k_x^2 + k_y^2$ . Vztah mezi amplitudami  $\Theta_k, \hat{\Theta}_k$  a  $\xi_k$  získáme z podmínky rozhraní (3), kde uijeme (6) a (7) s  $z = \xi$  a křivost  $\varkappa$  vyjádříme druhou derivací (6) podle prostorových souřadnic. Získaný vztah linearizujeme tím, že se omezíme jen na členy prvního řádu a dostaneme

$$(9) \quad -\frac{Lv}{c_L D_L} \xi_k + \Theta_k = \hat{\Theta}_k = -\frac{\gamma T_M}{L} k^2 \xi_k.$$

Obdobnou linearizací získáme z bilance tepla (2) na rozhraní  $\xi$ , kde podle (6)  $\tilde{v}_n = \partial \xi / \partial t = \omega_k \xi$ ,  $v_n = v + \tilde{v}_n$

$$(10) \quad L\omega_k = -\frac{Lv^2}{D_L} + Lq_k v - \frac{\gamma T_M}{L} (D_{Ss} c_S q_k + D_L c_L \hat{q}_k) k^2.$$

Podmínka (10) a vztahy (8) představují explicitní vyjádření pro  $\omega_k$ . Zjednodušený a přehlednější výraz pro  $\omega_k$  dostaneme v limitě  $k D_L / v \gg 1$ . Tato podmínka požaduje, aby vlnová délka poruchy  $\lambda = 2\pi/k$  byla o hodně menší než difúzní délka  $l = D_L/v$ , která je mírou tloušťky vrstvy kapaliny u rozhraní ovlivněné latentním teplem. Pak z (8) plyne  $q_k \simeq \hat{q}_k \simeq k$  a místo (10) dostaneme přibližný výraz pro  $\omega_k$  platný pro  $l \gg 1/k$

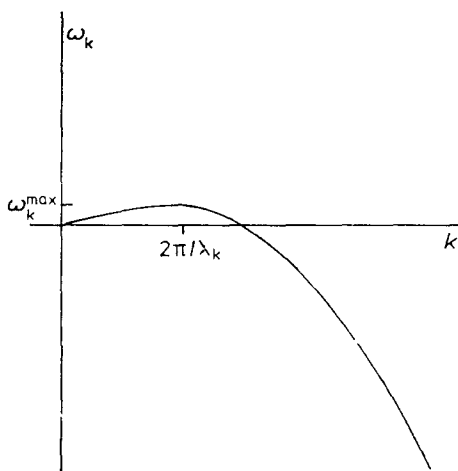
$$(11) \quad \omega_k \simeq kv[1 - \alpha d_0 l k^2]$$

kde  $\alpha$  je faktor řádově rovný jednotce,  $\alpha = 1 + D_{Ss} c_S / D_L c_L$  a  $d_0 = \gamma c_L T_M / L^2$  je tzv. kapilární délka vyjadřující vliv povrchového napětí  $\gamma$ .

Vztah (11) obsahuje hlavní stabilitní informace. Pozůstává ze dvou příspěvků: kladného destabilizujícího členu, který je úměrný  $k$  a zvyšuje plochu rozhraní, a stabilizujícího členu, který závisí na povrchovém napětí  $\gamma$ . Schémata na obr. 5 porovnávají situaci rovinného a zakřiveného rozhraní a ukazují, jak příspěvky k výrazu (11) vznikají. Teplotní pole je v levých částech obrázku znázorněno čárkovanými izotermy a vpravo je ukázán průběh podél osy  $z$ . Kdyby nebylo povrchového napětí, vznik laloku ukázaný na obr. 5b) by zvyšoval teplotní gradient a tím urychloval odvod latentního tepla; lalok by rostl nekontrolovatelným způsobem. Analogicky by měla látka v místě prohlubně  $B$  tendenci se roztavovat a rozhraní by v tomto místě ustupovalo zpět. Avšak díky povrchovému napětí křivost  $\varkappa$  způsobí podle vztahu (3), že teplota rozhraní se v místě  $A$  snižuje a zvyšuje se v prohlubni  $B$ . Uvolněné teplo přechází z místa  $B$  do  $A$ , což má za následek snahu rozhraní zploštit. Tato soutěž mezi oběma tendencemi vyjádřená příspěvky v (11) rozhoduje o znaménku  $\omega_k$  a tím o lineární stabilitě rovinného rozhraní.

Ze vzorce (11), který je znázorněn graficky na obr. 6, vyplývá, že rovinné rozhraní je vždy nestabilní. Pro dostatečně malé  $k$ , tj. pro poruchovou vlnu a dost dlouhou vlnovou délku, je  $\omega_k > 0$  a nastane nestabilita. Obor nestabilních  $k$  dává odhad charakteristického rozměru počáteční nestability. Nejrychleji rostoucí nestabilita je pro  $\omega_k$  maximální, tj. pro vlnovou délku  $\lambda_c$

$$(12) \quad \lambda_c = 2\pi/k_c = 2\pi \sqrt{(3\alpha d_0 l)}$$



Obr. 6. Faktor zesílení  $\omega_k$  jako funkce vlnového vektoru  $k$ .

Vzhledem k tomu, že  $d_0$  je délka řádově desetin nm a  $l$  má makroskopické rozměry,  $\lambda_c$  je řádu  $\mu\text{m}$  a aproximace  $l \cdot k \gg 1$  užitá při odvození (11) je pro poruchy s  $\lambda$  blízké  $\lambda_c$  splněna. Podmínky užití kvazistacionární aproximace jsou rovněž zaručeny. Růst dominující nestability je dán  $\omega_{\text{max}} \sim k_c v$ , kdežto relaxace teplotního pole je řádu  $Dk_c^2$ , tedy  $Dk_c^2/k_c v - k_c l \gg 1$ , tj. relaxace teplotního pole je podstatně rychlejší než posun rozhraní a kvazistacionární aproximace je opodstatněna.

Analogickým způsobem, jen s poněkud komplikovanějšími matematickými výrazy lze analyzovat stabilitu kulového zárodku [11], který má blíže k počátečním stadiím růstu sněhové vločky. Rychlost růstu se mění s poloměrem zárodku a analýza ukazuje, že kulový tvar ledového zárodku přestane být stabilní vůči tvorbě laloků již při submikronové velikosti [11].

## 5. Nelineární modely

V předešlé kapitole jsme se zabývali problémem, jak jednoduché tvary krystalizační fronty šířící se do podchlazené kapaliny ztrácejí stabilitu. Z lineární analýzy bylo možno též odhadnout charakteristický rozměr vznikajících krystalizačních útvarů v okamžiku destabilizace [ $\lambda_c$ , vztah (12)]. Tato analýza však neodpovídá na daleko zajímavější, ale též podstatně obtížnější otázku, jaká struktura nakonec vznikne a jak se vyvine z daného destabilizovaného stavu. K získání odpovědi na tyto otázky, které nás zde především zajímají, je třeba podrobně analyzovat nelineární vlastnosti systému v blízkosti vznikající nestability.

Frontální útok na tento problém, tj. řešení i tak zjednodušeného systému rovnice typu (1) až (3) v okolí nestability, je po analytické stránce beznadějně a přímé numerické řešení je extrémně obtížné; zatím byly řešeny jen velice primitivní případy [26]. Navíc experimenty ukazují, že o tvorbě krystalizačních útvarů rozhodují další jemnější efekty, jako je krystalová anizotropie, která v systému (1) až (3) není vůbec

započtena. Proto se vývoj v současné době ubírá především náhradním směrem. Podrobně se studují matematické modely popsané nelineárními parciálními diferenciálními rovnicemi, které lze řešit a analyzovat a fyzikální intuici aspoň přibližně interpretovat. Tyto modely jsou většinou poněkud umělé a získané výsledky mohou, ale také nemusí, mít fyzikální význam. Jde hlavně o to zjistit možnosti, jaké nás v této oblasti neznáma očekávají.

Nejjednodušší třída modelů tvorby obrazců je popsána jednodimenzionální nelineární rovnicí typu

$$(13) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = F \left( f, \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}, \frac{\partial^4 f}{\partial x^4} \right),$$

kde  $f(x, t)$  může být v našem případě interpretována jako posun krystalizační fronty ve směru  $z$  v místě  $x$  a čase  $t$  z určitého výchozího stavu; poněkud podrobněji je fyzikální smysl členů v (13) uveden v dalším kapitole.  $F$  v (13) je obecně nelineární algebraickou funkcí svých argumentů. Aby rovnice (13) popisovala vznik netriviálních obrazců, je přítomnost čtvrté derivace  $f$  nutná, například proto, aby při lineární stabilitní analýze faktor zesílení  $\omega_k$  dosahoval maximální hodnoty pro nenulové  $k$ .

Jedním z podrobně studovaných modelů třídy (13), který byl interpretován v termínech hydrodynamiky [27, 28] a růstu krystalů [12–14], je rovnice

$$(14) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \left[ \varepsilon - \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 1 \right)^2 \right] f - f^3,$$

kde  $\varepsilon$  je kontrolní parametr analogický výrazu  $\alpha d_0 l$  systému (1) až (3) [viz vztah (11)].

Aplikujeme-li lineární teorii stability na stacionární stav  $f = 0$  rovnice (14), snadno zjistíme, že faktor zesílení  $\omega_k$  infinitezimální poruchy ve tvaru rovinné vlny  $f_k \exp(ikx + \omega_k t)$  s vlnovým vektorem  $k$  je dán

$$(15) \quad \omega_k = \varepsilon - (k^2 - 1)^2.$$

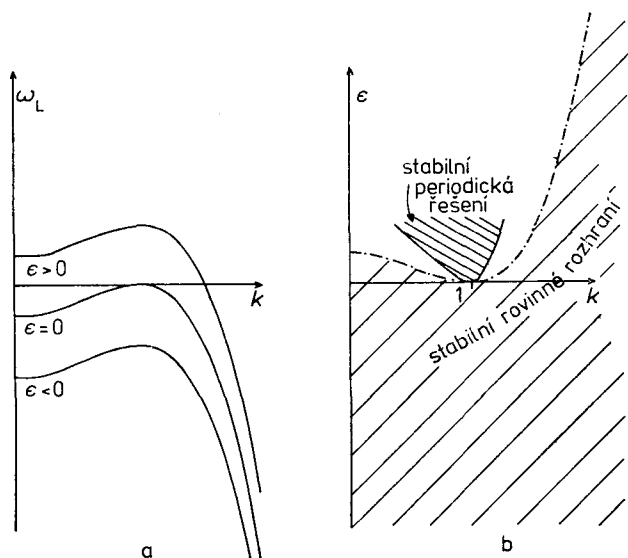
Rozhraní  $f = 0$  je stabilní pro  $\varepsilon < 0$ , marginální stabilita se objeví při  $\varepsilon = 0$  pro vlnový vektor  $k = 1$ . Při  $\varepsilon > 0$  dochází k nestabilitě, viz obr. 7a). Ve stabilitním diagramu  $\varepsilon, k$  stacionárního stavu rozhraní  $f = 0$  lze vyznačit oblast nestability omezenou křivkou marginální stability  $\varepsilon = (k^2 - 1)^2$ , která je na obr. 7b) vyznačena čerchovaně.

Důležité je, že pro model (14) je možné provést nelineární stabilitní analýzu aspoň nejnižšího řádu. Ta ukazuje [28], že v oblasti lineární nestability  $0 < \varepsilon < 1$  existují stabilní stacionární řešení rovnice (14), která jsou periodická v  $x$

$$(16) \quad f^{(k)}(x) = f_0^{(k)} \sin kx + f_1^{(k)} \sin 3kx + \dots,$$

kde  $f_0^{(k)} = (4[\varepsilon - 4(k-1)^2]/3)^{1/2}$ ,  $f_1^{(k)} = f_0^{(k)}/256 \dots$  a vlnový vektor  $k$  je v blízkosti bodu nestability  $\varepsilon = 0$ ,  $k = 1$  dán výrazem  $k = 1 + \partial$ ,  $|\partial| < \sqrt{\varepsilon}/2$ . Ve stabilitním diagramu  $\varepsilon, k$  na obr. 7b) je oblast stabilních periodických řešení vymezena plnou čarou.<sup>1)</sup>

<sup>2)</sup> Osa  $k$  na obr. 7b) má dva poněkud rozdílné fyzikální významy. Pro čerchovanou čáru  $k$  znamená vlnový vektor poruchy rozhraní  $f = 0$ . Pro plnou čáru  $k$  představuje základní vlnový vektor možného restabilizovaného řešení (16).



Obr. 7. a) — Faktor zesílení  $\omega_k$  jako funkce vlnového vektoru  $k$  pro různé hodnoty kontrolního parametru; b) — oblast nestability omezená křivkou marginální stability  $\epsilon$  jako funkce  $k$ .

Z naznačené nelineární stabilitní analýzy vyplývá, že pro zadané  $\epsilon > 0$  vždy existuje celé spojité spektrum stabilních stacionárních řešení periodického typu. Vzniká tak základní otázka tvorby obrazců: které z těchto stacionárních řešení, pokud vůbec nějaké, se vyvine z daných počátečních podmínek? Uvědomme si, že jde o velice netriviální problém. Pro  $\epsilon > 0$  je systém v nestabilním stavu a libovolná z poruch, kterým je vždy systém vystaven, vede k jeho trvalé a podstatné změně. Není tedy jasné, jak počáteční podmínku v případě nestability fyzikálně formulovat.

Jde tedy o to nalézt klíč, podle kterého příroda restabilizované řešení vybírá. Pro výběr existuje několik možností. První z nich je použít statistického šumu poruch, kterému může být systém vystaven. K této úvaze je model (14) zvláště výhodný, neboť jej lze odvodit z variačního principu. Rovnice (14) se dá totiž psát ve tvaru

$$(17) \quad \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = - \frac{\delta \Phi}{\delta f(x, t)},$$

kde  $\delta/\delta f$  označuje variační derivaci a

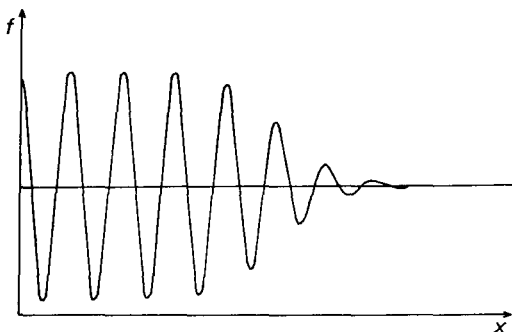
$$(18) \quad \Phi\{f\} = \iint \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)^2 - \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2}(1 - \epsilon) f^2 + \frac{1}{4} f^4 \right] dx.$$

Pro všechna  $f$  dostáváme

$$(19) \quad \frac{d\Phi}{dt} = - \iint \left( \frac{\delta \Phi}{\delta f} \right)^2 dx \leq 0,$$

takže  $\Phi$  je Ljapunovova funkce tohoto systému. Z toho vyplývá, že každé zadané počáteční  $f$  se musí vyvíjet směrem k lokálnímu minimu  $\Phi$ . Každé řešení  $f^{(k)}(x)$  dané (16) je takovým lokálním minimem. Pokud je systém vystaven nějakému poruchovému šumu, pak nejpravděpodobnější stav je ten, pro který funkcionál  $\Phi\{f\}$  dosahuje absolutního minima. Je-li to jedno z řešení (16), pak by mohlo představovat obrazec, který se realizuje. To by byl fyzikálně jasně definovaný princip výběru. Není však jasné, co by mohlo být zdrojem takového šumu. Nejpůvodnější šum – teplotní fluktuace – se zdá o několik řádů menší, než aby mohl tento proces podstatně ovlivnit.

Jiný, tzv. dynamický výběrový princip našli J. S. Langer a jeho spolupracovníci [12–14]. Byl analyzován pro rovnici (14), ale zdá se, že platí též pro fyzikálnější modely dendritického růstu, o kterých se zmíníme v další kapitole. Uvažujme nesta-

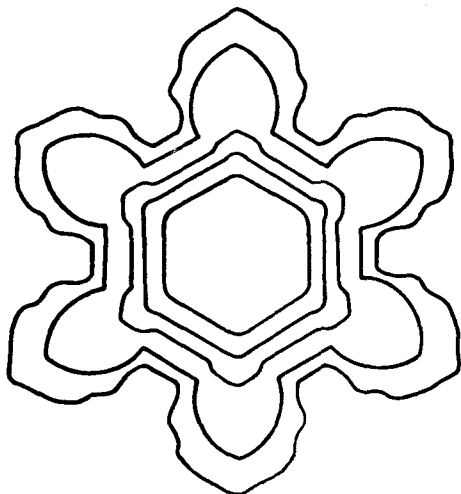


Obr. 8. Model rostoucí špičky dendritu.

bilní situaci popsanou rovnicí (14), kde výchozí stav  $f = 0$  byl „podchlazen“ na  $\varepsilon > 0$ . Malá porucha, která je zpočátku lokalizovaná v místě  $x$ , se začne šířit do okolí. Analytický rozbor a četné numerické experimenty ukázaly, že rozšiřující se útvar je periodický a šíří se definovanou rychlostí. Toto řešení (obr. 8) připomíná rostoucí špičku dendritu, která generuje postranní dendritické větve, neboť oscilace ukázané na obr. 8 se nepohybují a nové vznikají u postupující špičky. Pozoruhodné je, že pro dostatečně lokalizovanou počáteční poruchu je rychlost šíření i periodičita „dendritického“ řešení po určité počáteční přechodné době zcela nezávislá na tvaru této poruchy. Navíc se ukazuje, že vlnový vektor odpovídající tomuto „dendritu“ je prokazatelně jiný než vlnový vektor funkce  $f^{(k)}(x)$ , která minimalizuje funkcionál  $\Phi\{f\}$ . Langer sice v práci [13] poznamenává, že existují též nelokalizované počáteční konfigurace, které vedou k jiným řešením než je uvedený „dendrit“, ale tyto počáteční konfigurace by šly asi velice těžko fyzikálně realizovat. Tato situace může vést k ostrému výběrovému pravidlu. Představa je taková, že jednoznačné „dendritické“ řešení vzniká z široké třídy dostatečně lokalizovaných poruch, a proto se realizuje, kdežto jiná teoreticky možná stacionární řešení rovnice (14) by vyžadovala fyzikálně nereálné počáteční podmínky. Výběrové pravidlo tohoto typu je vlastností systému a nezávisí na detailech počátečních podmínek a vnějších poruch.

## 6. Model hraniční vrstvy

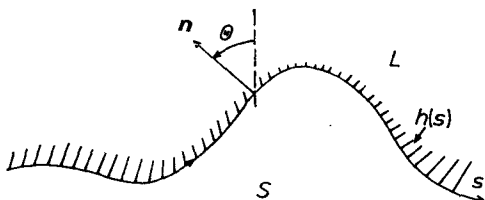
Na základě zkušeností s rovnicí (14) byl navržen poněkud fyzikálnější model tzv. hraniční vrstvy [13, 15–17]. Ten vedl v roce 1984 k výsledkům, z nichž jeden, modelující sněhovou vločku, je reprodukován na obr. 9 [16]. Základ tvoří model třídy (13),



Obr. 9. Vypočtený tvar sněhové vločky z práce [16]. Srovnej s vločkami na obr. 1.

který je oproti úloze (1) až (3) značně zjednodušen, na druhé straně je obohacen o efekt anizotropie. Model zobrazuje rozhraní jako rovinnou čáru libovolného tvaru. Toho je dosaženo tím, že  $f$  v (13) představuje křivost čáry a místo souřadnice  $x$  se užívá délka oblouku čáry  $s$  (obr. 10). Pro křivost platí

$$(20) \quad \kappa = -\frac{\partial \Theta}{\partial s},$$



Obr. 10. Schéma modelu hraniční vrstvy.

kde  $\Theta$  je úhel mezi normálou k rozhraní a libovolně zvoleným směrem, např. směrem osy  $z$ . Známe-li  $\kappa(s)$ , můžeme rekonstruovat rozhraní až na libovolný posun čáry jako celku a její rotaci. Křivost musí splňovat geometrickou identitu

$$(21) \quad \left(\frac{d\kappa}{dt}\right)_n = -\left(\frac{\partial^2}{\partial s^2} + \kappa^2\right)v_n,$$

kde  $v_n$  je normálová rychlost rozhraní a  $(d/dt)_n$  představuje rychlost změny ve směru



normály k rozhraní. Pohybovou rovnicí pro  $\kappa$  dostaneme, předepíšeme-li, jak  $v_n$  závisí na  $\kappa$ . Nejjednodušší model vyplyne z předpokladu, že  $v_n$  je funkcí křivosti  $\kappa$ , případně jejich derivací podle  $s$ . Závislost  $v_n$  na úhlu  $\Theta$  může simulovat krystalovou anizotropii. Tak dostaneme model typu (13).

Takto jednoduchý model (21) poskytuje příliš lokalizovanou teorii, která bere v úvahu jen místní geometrické změny rozhraní. Pohyb rozhraní silně ovlivňuje rozvod latentního tepla. Pohyb určitého bodu rozhraní je určen teplotním polem v blízkosti tohoto bodu. Pole je však dáno vznikem latentního tepla též v jiných bodech rozhraní v dřívějších časech. Problém je tedy nelokální v prostoru a čase. Tento podstatný nelokální efekt je započítán aspoň částečně v modelu hraniční vrstvy (*boundary layer model*) [16]. Je uvažováno tepelné pole  $h$  ne v celém dvojrozměrném prostoru, ale jenom podél rozhraní, jinými slovy  $h$  je pouze funkcí délky oblouku  $s$ . Funkci  $h(s)$  lze interpretovat jako teplo na jednotku délky rozhraní ve vrstvě kapaliny, která obsahuje latentní teplo uvolněné postupující tuhnoucí fází. Model umožňuje rozvod tepla podél rozhraní. Vedení tepla v tuhé fázi je zanedbáno. Z těchto představ lze získat vývojovou rovnici pro tepelnou vrstvu  $h(s)$  a závislost rychlosti  $v_n$  na  $h$  a křivosti  $\kappa$ , jejich derivacích a úhlu  $\Theta$  [16]. Spřažené diferenciální rovnice pro vrstvu  $h(s)$  a křivost  $\kappa(s)$  pak představují model krystalizační fronty, jehož numerické řešení poskytlo útvar na obr. 9.

Výpočty založené na modelu hraniční vrstvy ukazují, že krystalizační útvary připomínající dendritický růst vznikají na základě výběrového principu dynamického typu, který jsme poznali v minulé kapitole. Při zadaných parametrech modelu vzniká pro širokou třídu počátečních podmínek po přechodném časově omezeném vývoji jediná dendritická struktura. Řešení má některé realistické dendritické rysy. Model dendritu pozůstává z hladké špičky přibližně parabolického tvaru, která dosahuje délky asi pěti poloměrů křivosti, než se počnou vytvářet postranní dendrity. Špička se pohybuje určitou konstantní rychlostí bez patrné změny tvaru. Postranní dendritické větve se utvářejí vždy v určité vzdálenosti od sebe a jejich poloha se nemění.

Fyzikální platnost modelu hraniční vrstvy požaduje, aby vrstva představující tepelnou výměnu byla dost tenká v porovnání s poloměrem křivosti rozhraní. Tento požadavek však není splněn pro řadu nejzajímavějších růstových případů, kdy dendrity rostou v málo podchlazeném prostředí. Pro případ dendritického růstu při značném podchlazení se zdá model dost realistický. V každém případě jde o velmi instruktivní průzkum tvorby krystalizačních útvarů.

Ve shodě s experimenty model ukazuje, že dost podstatnou roli hraje krystalová anizotropie, která vstupuje do výpočtů přes závislost rychlosti  $v$  na úhlu  $\Theta$ . Z dosud publikovaných výsledků však není detailní účinek anizotropie přesně zjištěn. Je možné, že anizotropie podstatně ovlivňuje výběr nejsilnější nestability nebo v pozdějších stadiích usměřňuje její vývoj podél krystalografického směru.

Důležitost anizotropie při tvorbě dendritů ukazuje též alternativní model nestabilní krystalizace rozpracovaný D. A. Kesslerem, J. Koplikem a H. Levinem [29]. Dvou-rozměrná úloha o šíření rozhraní popsána rovnicemi (1) až (3) v kapitole 3, kde je zanedbána časová derivace teplotního pole, je převedena pomocí Greenovy funkce na

jednorozměrnou integro-diferenciální rovnici pro orientační úhel  $\Theta$  v závislosti na délce oblouku rozhraní  $s$ . Anizotropie vstupuje do modelu přes závislost povrchového napětí v (3) na úhlu  $\Theta$ . Numerické výpočty ukazují, že anizotropie stabilizuje tvar špičky dendritu, která by se jinak začala větvit, což by porušilo pravidelnost dendritických útvarů.

K náznaku podobných závěrů vede též počítačový model sněhové vločky budovaný na dosti odlišném základě [30]. Proces krystalizace je simulován na síti bodů metodou Monte Carlo. Povrchové napětí je započteno tím, že pravděpodobnost zachycení částice na rozhraní závisí na jeho křivosti. Anizotropie vystupuje v modelu jednak tím, že zvolená síť je čtvercová, jednak redistribucí zachycených částic do míst s nejvyšší vazebnou energií k již „ztuhlým“ částicím. Jedině tento stabilizující účinek povrchového napětí a anizotropie vede k tvorbě útvarů, které vzdáleně připomínají dendrity [30].

Uvedené tři teoretické modely [16, 29, 30] se zatím nejvíce přiblížily ke kvalitativnímu popisu tvorby dendritů čistých látek v podchlazené kapalině a simulaci vývoje sněhové vločky. Míra aproximace a metoda výpočtu jsou u uvedených modelů různé, ale všechny jednoznačně ukázaly, že dendritický růst vzniká soutěží tří faktorů: rozvodu latentního tepla, povrchového napětí a krystalové anizotropie. Je-li vynechán jeden z nich, dendritický růst nelze ani kvalitativně popsát.

## 7. Závěr: principy výběru obrazců

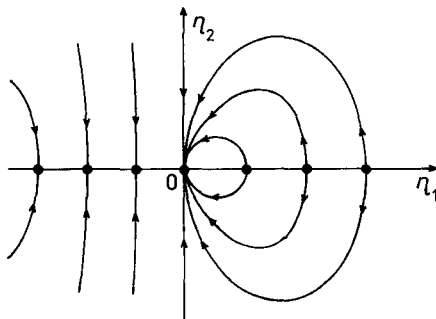
Hlavním tématem tohoto pojednání bylo upozornit na některé současné názory na principy, které řídí výběr obrazců při spontánní strukturalizaci. Jako motiv sloužila sněhová vločka, neboť dendritický růst je typický, relativně jednoduchý a v současné době poměrně úspěšně prozkoumaný případ spontánní strukturalizace. Pokrok symbolizuje srovnání počítačové simulace sněhové vločky na obr. 9 a reálné struktury na snímcích na obr. 1. Jaké obecnější závěry můžeme učinit z těchto zkušeností?

Podstatný problém zůstává. Co rozhoduje o výběru a způsobu tvorby členité struktury, která vznikne po ztrátě stability systému? Existuje nějaký jednotný fyzikální princip, kterým se tyto jevy řídí? Jakou roli hraje nahodilost? Z experimentů dosud nevyplýnul jednoznačný závěr. Jsou systémy, jako je pečlivě laboratorně připravený dendrit na obr. 2 [6], jejichž růst a struktura se jeví jako plně zákonitě. Jiné růstové útvary, jako např. tenká vrstva lamelárního eutektika [12], umožňují vznik širokého rozsahu tloušťek lamel při těchže růstových podmínkách. Zdá se, že v tomto případě patrně přísné výběrové pravidlo není uplatňováno. V hydrodynamice [31] a jiných oborech nalézáme podobnou situaci.

Při teoretickém popisu se setkáváme s problémem, jenž byl ilustrován na modelu popsaném rovnicí (14). Po ztrátě stability jednoduché struktury ( $f = 0$ ) je přípustné celé spojité spektrum ustálených stavů modulované struktury; pouze na základě rozboru jejich stability nelze určit, který z těchto stavů – pokud vůbec některý – se realizuje. Z obecného hlediska lze navrhnout nejméně čtyři možnosti, které rozhodují

o výběru, a existují patrně určité specifické podmínky nebo vlastnosti systému, kdy se které uplatní [12].

**Dynamický výběr.** S tímto principem výběru jsme se setkali u modelu (14) a s jeho obdobou též u modelu hraniční vrstvy a dvou dalších zmíněných modelů dendritického růstu. V obecnějších termínech lze dynamický výběr, který je vlastní některým matematickým modelům a možná i fyzikálním systémům, charakterizovat takto [12]. Necht' rovina  $\eta_1, \eta_2$  na obr. 11 schematicky znázorňuje stavový prostor nějakého systému a orientované čáry představují možný časový vývoj systému. Podle nákredu jsou body na ose  $\eta_1$  stacionárními stavy systému, pro  $\eta_1 \leq 0$  stabilní, pro  $\eta_1 > 0$  nestabilní. Oblasti, z kterých systém dosahuje některého ze stabilních stavů s  $\eta_1 < 0$ , tvoří vždy jen čáru v  $\eta_1, \eta_2$  rovině, zatímco každý stav v polovině  $\eta_1 > 0$  vede do stavu znázorněného počátkem 0. Stav 0 tedy může být stavem s největší pravděpodobností, že bude realizován.



Obr. 11. Schematické znázornění dynamického výběru podle [12].

**Nahodilost.** Mezi systémy tvořícími obrazce je patrně dost situací, kdy nepůsobí žádný mechanismus ostrého výběru. To je např. případ schematicky znázorněný v levé části diagramu na obr. 11. Různé počáteční stavy vedou k různým stabilním stacionárním stavům s  $\eta_1 < 0$ . To znamená, že systém je velice citlivý k počátečním podmínkám. Jiná možnost je, že za určitých počátečních podmínek žádný ustálený stav systému nenastane a systém bloudí chaotickým způsobem. Takové případy byly pozorovány experimentálně [31] i znázorněny počítačovou simulací v případě konvektivního proudění v kapalinách [32].

**Statistický šum.** Při popisu modelu (14) vyplynula další možnost. Je-li systém vystaven poruchám, které mají stálé statistické rozdělení, pak můžeme očekávat odpovídající statistické rozdělení stacionárních stavů systému. Je-li toto rozdělení dosti ostré, pak se nám jeví jako ostrý výběrový princip. Jak jsme však ukázali u modelu (14), i v případě, kdy lze systém popsat funkcionálem typu volné energie, nemusí existovat v přírodě šum, který by způsobil, že systém dosáhne minima funkcionálu.

**Variační principy.** Trvalou snahou při popisu tvorby obrazců je odvodit chování nelineárních nerovnovážných systémů jako optimalizaci některé veličiny, např. produkce entropie. Takový přístup k problému krystalizačních útvarů je popsán např. v práci [33]. Příklad modelu (14), kdy optimalizace funkcionálu  $\Phi$  nevedla k cíli, nesvědčí o obecné užitečnosti tohoto přístupu.

Otázka, zda existuje jednotný princip, kterým se tvorba obrazců řídí, zůstává nezodpovězena. Touha jej nalézt pramení spíše ze způsobu myšlení lineární rovnovážné fyziky. Možná, že se v přírodě uplatňuje při tvorbě obrazců celé spektrum možností jejich výběru.

Děkuji vřele svým spolupracovníkům RNDr. P. Demovi, CSc., ing. P. Vaňkovi, CSc., z Fyzikálního ústavu ČSAV, RNDr. M. Šilhavému, CSc. z Matematického ústavu ČSAV a doc. RNDr. F. Vodákovi, DrSc. ze stavební fakulty ČVUT za cenné připomínky k rukopisu referátu.

#### Literatura:

- [1] Nakaya U.: *Snow crystals*. Harvard University, Cambridge, Mass. 1954.
- [2] Thom R.: *Structural stability and morphogenesis*. Benjamin, Reading, Mass. 1975.
- [3] Katětov M., Jedlička P.: *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie* **24** (1979), č. 1, 313.
- [4] Nicolis G., Prigogine I.: *Self-organization in nonequilibrium systems*. Wiley-Interscience, New York 1977.
- [5] Haken H.: *Synergetics*. Springer, New York 1977.
- [6] Glicksman M. E.: *Mater. Sci. Engr.* **65** (1984), 45.
- [7] Glicksman M. E., Schaefer R. J., Ayers J. D.: *Metall. Trans. A* **7** (1976), 1747.
- [8] Fujioka T.: *PhD. Thesis*. Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA 1978.
- [9] Sekerka R. F. ve sborníku *Physical chemistry in metallurgy, Proc. Darken Conf., U.S. Steel Res. Lab., 1976*, 311.
- [10] Langer J. S., Sekerka R. F., Fujioka T.: *J. Crystal Growth* **44** (1978), 414.
- [11] Langer J. S.: *Rev. Modern Phys.* **52** (1980), 1.
- [12] Langer J. S.: *Metall. Trans. A* **15** (1984), 961.
- [13] Langer J. S.: *Mater. Sci. Engr.* **65** (1984), 37.
- [14] Dee G., Langer J. S.: *Phys. Rev. Letters* **50** (1983), 383.
- [15] Ben-Jacob E., Goldenfeld N., Langer J. S., Schön G.: *Phys. Rev. Letters* **51** (1983), 1930.
- [16] Ben-Jacob E., Goldenfeld N., Langer J. S., Schön G.: *Phys. Rev. A* **29** (1984), 330.
- [17] Ben-Jacob E., Goldenfeld N., Kotliar B. G., Langer J. S.: *Phys. Rev. Letters* **53** (1984), 2110.
- [18] Chandrasekhar S.: *Hydrodynamic and hydromagnetic stability*. Clarendon Press, Oxford 1961.
- [19] Mullins W. W., Sekerka R. F.: *J. Appl. Phys.* **34** (1963), 323.
- [20] Mullins W. W., Sekerka R. F.: *J. Appl. Phys.* **35** (1964), 444.
- [21] Weeks J. D., Gilmer G. H.: *Adv. Chem. Phys.* **40** (1979), 157.
- [22] Turnbull D.: *Solid State Physics, sv. 3*. Academic Press, New York 1956, 226.
- [23] Sekerka R. F.: *J. Phys. Chem. Solids* **28** (1967), 983.
- [24] Langer J. S., Turski L. A.: *Acta Metall.* **25** (1977), 1113.
- [25] Langer J. S.: *Acta Metall.* **25** (1977), 1121.
- [26] Smith J. B.: *J. Comp. Phys.* **39** (1981), 112.
- [27] Swift J., Hohenberg P. C.: *Phys. Rev. A* **15** (1977), 319.
- [28] Pomeau Y., Manneville P.: *J. Physique-Lettres* **40** (1979), 609.
- [29] Kessler D. A., Koplik J., Levine H.: *Phys. Rev. A* **30** (1984), 2820.
- [30] Vicsek T.: *Phys. Rev. Letters* **53** (1984), 2281.
- [31] Gollub J. P., Steinman J. F.: *Phys. Rev. Letters* **47** (1981), 505.
- [32] Greenside H. S., Conghran, Jr. W. M., Schreyer N. L.: *Phys. Rev. Letters* **49** (1982), 726.
- [33] Kirkaldy J. S.: *Phys. Rev. B* **30** (1984), 6889.