

NaClO₃ 晶体生长过程光学诊断与数值模拟*

王 涛, 段 俐

(中国科学院 力学研究所, 国家微重力实验室, 北京 100080)

(胡文瑞推荐)

摘要: 运用光学干涉诊断方法实时观测 NaClO₃ 晶体生长过程, 得到晶体生长过程中溶液浓度, 晶体尺寸等物理参量。将这些参量与数值模拟得到的结果进行对比, 研究重力条件下 NaClO₃ 晶体溶液生长过程中速度场、浓度场的分布与演化, 尝试提出符合实际情况的晶体生长理论模型。对比两种方法得到的浓度边界层厚度, 数值模拟得到了与实验数据相一致的结论。

关键词: 晶体生长; 干涉测量; 数值模拟; 浓度边界层

中图分类号: O781 文献标识码: A

引 言

晶体生长是一个动态过程, 是物质在一定的热力学条件下进行的相变过程。由于晶体生长的质量、形态受到环境因素的影响, 并且在重力条件下和微重力条件下存在差异。因此研究晶体生长过程中的物理现象, 探索微重力效应, 成为近年来微重力科学中较为热门的研究题目。溶液晶体生长过程的研究, 特别是晶体生长动力学的研究与探索, 对认识晶体生长过程的本质, 提出完备的理论模型有着非常重要的意义。

无机盐以及常见蛋白质的地面结晶实验简单易行, 容易得到晶体生长过程中的各项重要数据, 对于这一方面的研究已经有了很多的成果。Onuma 和 Tsukamoto 应用了高分辨率的相移光学界面观测方法^[1,2], 段俐等人改进了此方法并用于显示溶液的溶质输运过程^[3~5]。采用这种方法的 Mach-Zehnder 干涉系统可以实现对晶体生长过程中全流场溶液浓度梯度变化的实时观测, 对实验数据处理后可以得到晶体生长速率, 以及浓度边界层厚度等数据。

对晶体生长过程的数值模拟, 近年来更是提出了众多的方案, 研究的重点着重于针对不同实验情况提出合适的假设, 探索适当的生长模型成为一个热门的研究题目^[6~11]。本文从 NaClO₃ 晶体生长实验出发, 尝试提出合适的数值模型, 关注生长过程中流场的变化, 特别是生长界面附近以及边界层附近溶液的流动, 探寻晶体生长过程的力学本质。

* 收稿日期: 2005_11_01; 修订日期: 2006_06_01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10432060)

作者简介: 王涛(1980—), 男, 山东烟台人, 博士(E-mail: wangtao@imech.ac.cn);

段俐(1966—), 女, 副研究员, 博士(Tel: + 86_10_62615536; Fax: + 86_10_62615524;

E-mail: duanli@imech.ac.cn)。

1 理论分析与模型

地面晶体生长, 不可避免的会受到重力作用。溶液的浓度梯度造成的分层沉淀现象, 在重力影响下就会形成浮力对流。这样出现的涡流会使晶体在尺度、完整性、光学均匀性等方面出现缺陷, 还会影响到晶体的生长速率。

在溶液晶体生长过程中, 有两个基本过程: 宏观的对流、扩散以及微观的界面反应^{[6],[10],[12]}。输运过程将溶质从溶液中输运至晶体生长表面使得溶质浓度由外场浓度 C 降到表面浓度 C_s , 而界面反应过程受到表面浓度 C_s 与平衡浓度 C_{eq} 差值的驱动。两个过程互相耦合, 对输运过程的极限情况, 表面浓度趋向于平衡浓度 $C_s \rightarrow C_{eq}$, 而对界面反应的极限情况, 则有 $C_s \rightarrow C$ ^{[6],[8],[10]}。

本文采用 Boussinesq 近似描述地面晶体生长的不定常过程, 选用二维模型, 在固定于晶体生长表面上的直角坐标系中, 其控制方程组和初始、边界条件表示为^{[6,7],[10]}

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = - \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right], \quad (2)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = - \frac{\partial P}{\partial y} + \nu \left[\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right] - g\beta_c(C - C_0), \quad (3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right], \quad (4)$$

壁面边界条件

$$\frac{\partial C}{\partial n} = 0, \quad (5)$$

$$u|_{x=-a, a=0}, v|_{x=-a, a=0}, \quad (6)$$

液气分界面(自由面)边界条件

$$P = P_0, \quad (7)$$

$$C = C_{eva}, \quad (8)$$

$$v|_{y=l} = 0, \quad (9)$$

晶体生长界面边界条件(Fick 定律)

$$D \frac{\partial C}{\partial x} = K(C - C_{eq}), \quad (10)$$

初始条件

$$C = C_0, \quad (11)$$

其中, u, v 分别为溶液中 x, y 方向流体的速度, ν 为动力学粘性系数, β_c 为浓度膨胀系数, D 为溶质扩散系数, n 为壁面法向方向, P_0 为环境大气压, C_{eva} 为自由面上的恒定蒸发浓度, C_0 为溶液初始浓度。

利用商业软件 FLUENT 做数值模拟分析。网格采用全场 96×96 , 对应实际尺寸 $12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$, 生长界面周围的 4 个网格双倍加密的形式(见图 1)。生长界面处细化的网格可以使我们得到更清晰的计算结果, 即生长界面处速度场与浓度场的分布。网格四周的器壁中, 左右面和下表面为无渗透边界条件(即方程(5)), 上表面为自由蒸发表面, 由于实验中维持环境温度、湿度稳定, 此面给定了一个恒定蒸发表面浓度(方程(8))。晶体位于容器底面中心, 尺寸为 $3 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。晶体生长界面边界条件由 Fick 定律给出(方程(10))。选用这个计算模型, 在

几何比例、初边值条件上尽量接近实验,这样得到的计算结果便可以与实验得到的结果相对比,从而通过分析,得到对实际的晶体生长过程的物理解释。

2 结晶实验及实验结果

实验采用 Mach-Zehnder 干涉系统(见图 2)测量晶体生长过程中溶液浓度场梯度分布。Mach-Zehnder 光路中,一束激光经分光镜分为两路,一路经过晶体生长池作为物光,另一路作为参考光与物光同轴相遇形成干涉条纹,该干涉条纹记录了晶体生长过程溶液的折射率梯度分布,推演可得溶液浓度场梯度分布。图像数据信息由 CCD 镜头配合图像采集卡采集记录进计算机,最终通过图像处理系统分析处理数据。

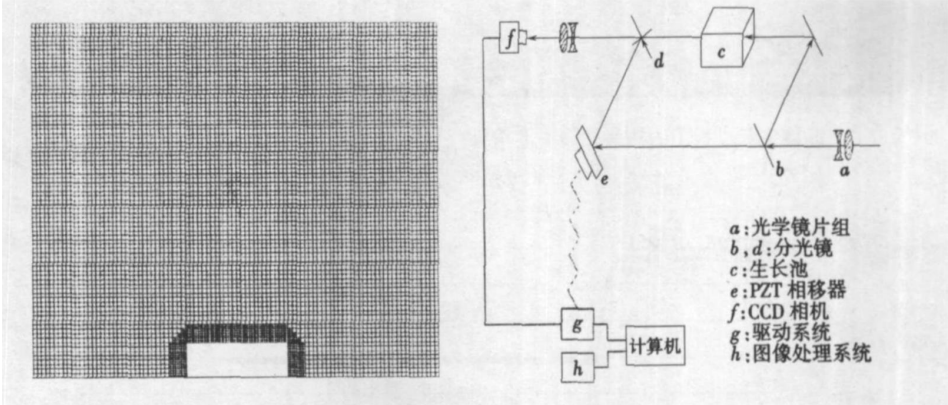


图 1 用于数值计算的网格分布

图 2 实验装置简图

在环境温度 18℃ 的情况下,将浓度为 48.0% 的接近饱和的 NaClO₃ 溶液注入由光学玻璃制作而成的晶体生长池中,再放入一颗尺寸为 2.78 mm × 1.32 mm × 0.72mm 的 NaClO₃ 晶体作为籽晶。生长池尺寸为 12 mm × 9 mm × 10mm。晶体上表面为(0 0 1)面,左右两侧表面为(0 1 0)面。将生长池放置在 Mach-Zehnder 干涉测量系统的测量段处,维持温度恒定,自然蒸发溶剂生长晶体。实验中,随着溶剂的蒸发,溶液逐渐饱和,溶液中的溶质开始吸附到晶体表面。使得靠近晶体表面的溶液浓度较低,在重力场中形成向上运动的浮力对流。干涉系统观测到的干涉条纹沿晶面向上,呈羽毛状,反映了溶液的浓度梯度。实验经过 6 h,生长基本结束,生长条纹逐渐消退,生长完成的晶体尺寸为 4.56 mm × 2.30 mm × 1.18mm(见图 3)。

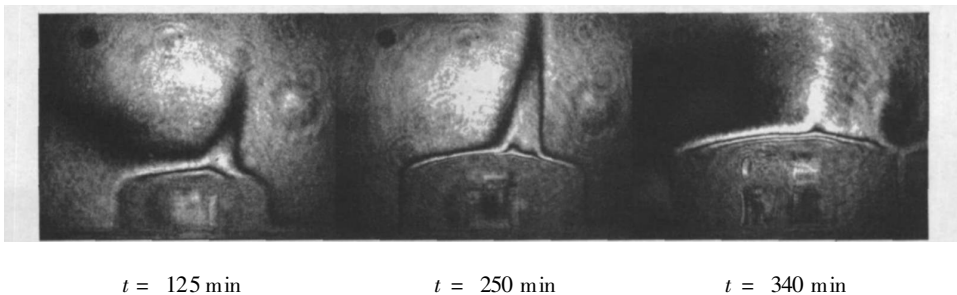
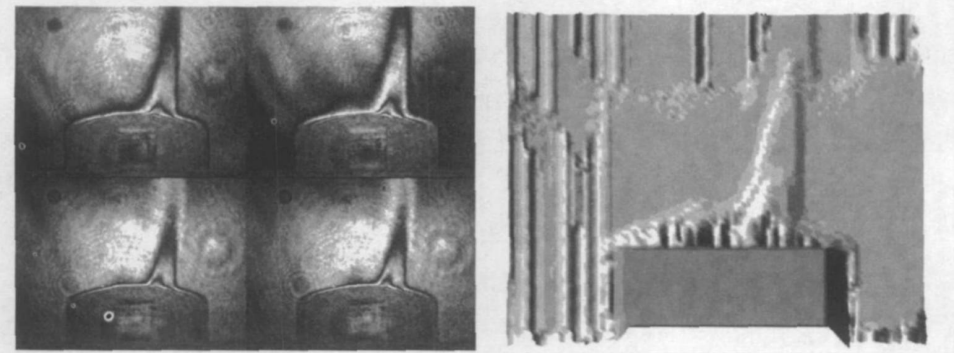


图 3 干涉条纹随时间的变化

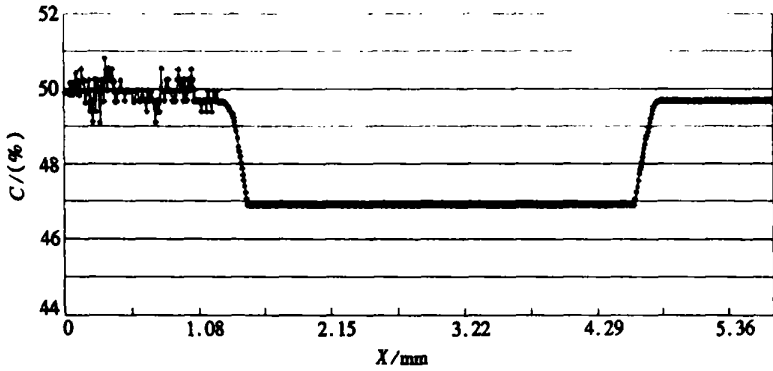
实验系统记录的干涉条纹可以反映溶液中浓度场的分布情况。图 4(a) 给出了 $t = 240$ min 时刻晶体生长过程中的四步相移干涉条纹,采用四步相移的反演计算方法^{[3], [11]}得出该时刻晶体生长外场的浓度分布,如图 4(b) 所示,并得到溶液浓度分布曲线,如图 4(c)。通过反演计

算的浓度场分布, 去除实验图像的噪音干扰, 可以得到在 $t = 240 \text{ min}$ 时刻, (010) 生长界面浓度边界层厚度约为 $200 \mu\text{m}$ (图 4(c))。流场中溶液浓度大体保持一致, 只是在生长界面的浓度边界层中浓度才迅速下降。



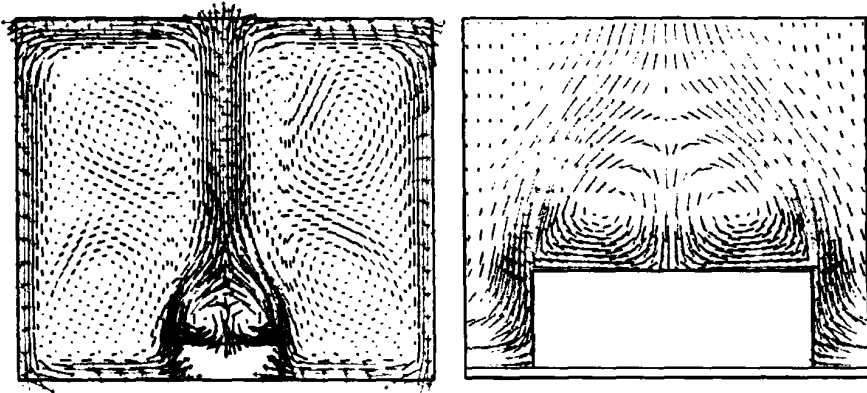
(a) 晶体生长过程中的四步相移干涉条纹

(b) 晶体生长外场的浓度分布

(c) $Y = 3.15 \text{ mm}$ 处溶液浓度分布曲线图 4 $t = 240 \text{ min}$ 时的浓度分布

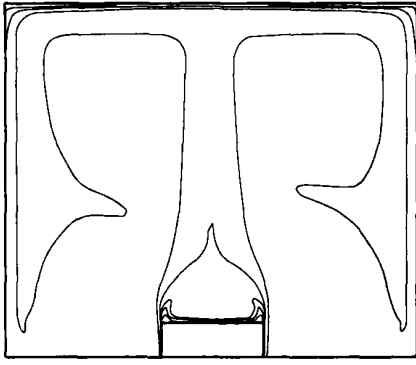
3 数值模拟结果

数值模拟过程采用非定常模型计算 $t = 240 \text{ min}$ 时的溶液场情况, 得到了溶液中速度场分

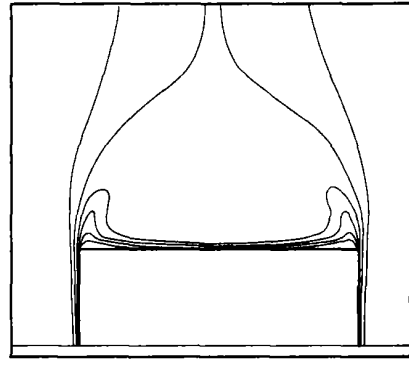


(a) 速度场分布

(b) 晶面附近速度场分布



(c) 浓度场分布



(d) 晶面附近浓度场分布

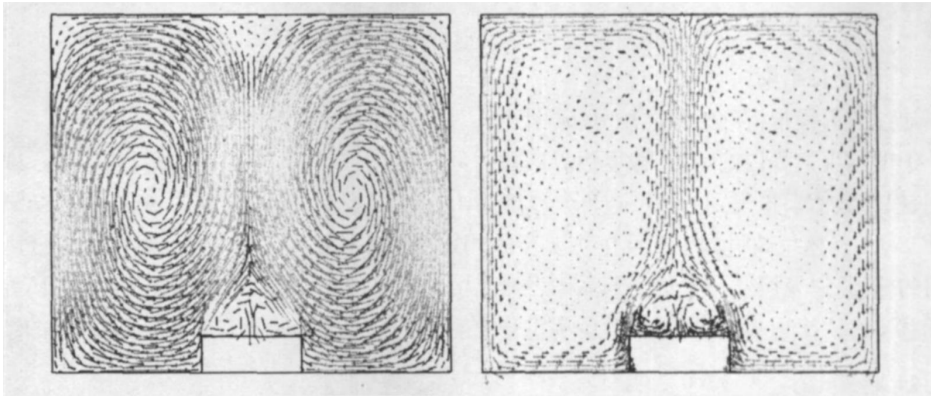
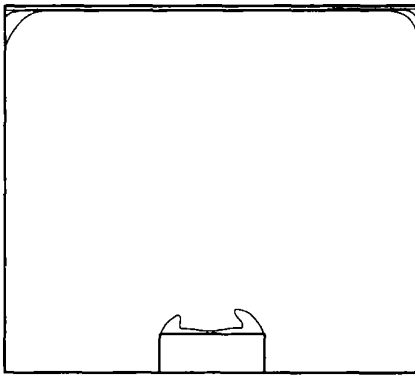
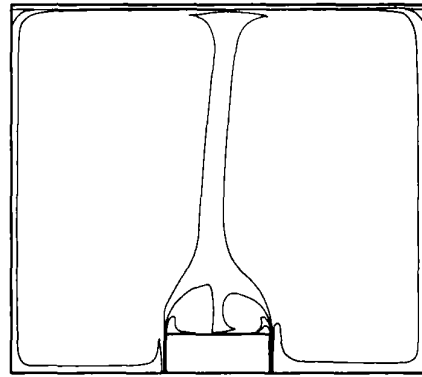
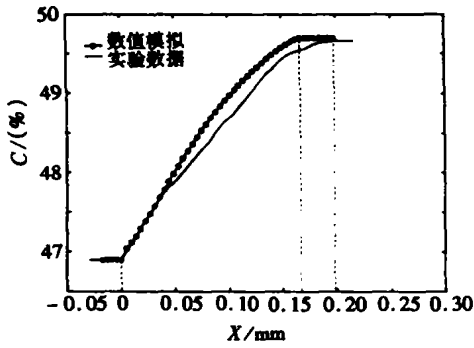
图5 $t = 240 \text{ min}$ 时的速度场和浓度场分布(a) $t = 15 \text{ min}$ 速度场分布(b) $t = 50 \text{ min}$ 速度场分布(c) $t = 15 \text{ min}$ 浓度场分布(d) $t = 50 \text{ min}$ 浓度场分布

图6 速度场和浓度场的时间变化

布(图5(a), 图5(b))以及浓度场分布(图5(c), 图5(d))。由于重力作用, 流场中形成了生长涡流, 如图5(a)所示。晶体(001)面附近的流体向上流动, 直到蒸发表面。晶体生长界面附近流速相对较快, 流体自下而上形成一个包裹晶体运动的流形。溶液中其余部分流体流速相对较缓。图5(b)为放大的生长界面附近的流场分布图。

溶液的浓度场分布, 在晶体生长界面附近从溶液浓度 C 迅速下降到晶体生长界面的 C_s ,



($X=0$ 处为晶体生长界面位置)

图7 $t=240\text{ min}$ 时刻 $Y=3.15\text{ mm}$ 处
溶液浓度分布曲线对比

形成一个很薄的浓度边界层,同时,自由蒸发表面的浓度,也由给定的蒸发恒定浓度迅速下降到溶液浓度 C^* 。在溶液内大部分区域,浓度保持在同一个值。由于浮力对流作用可以看到溶液中一股向上的液流改变了溶液浓度场的分布。

利用相同模型计算了 $t=15\text{ min}$, $t=50\text{ min}$ 等时刻的速度场、浓度场分布情况(图6),并与 $t=240\text{ min}$ 的结果综合分析,研究晶体生长过程中速度场、浓度场的演化。计算结果显示,在晶体生长初期,随着晶体生长界面附近溶液中的溶质被晶体吸附,这部分溶液的密度逐渐下降,在重力作用下开始形成一股向上运动的涡流。经过一段时间以后,生长基本稳定,流场与浓度场分布也趋于

稳定,直至生长结束。

通过数值模拟得到的浓度场分布(图5(c),图5(d),图6(c),图6(d)),可以得到生长界面(010)的浓度边界层的情况:浓度边界层随时间变化,但厚度大体保持稳定。在 $t=240\text{ min}$ 时刻,根据数值模拟得到的浓度边界层厚度为 $166\text{ }\mu\text{m}$,这与实验观测到的 $200\text{ }\mu\text{m}$ 的结果相吻合(图7)。晶体生长过程中的几个主要步骤均发生在浓度边界层中,包括溶质从溶液到晶体表面的输运,以及溶质分子集团到晶体表面晶格的组装过程。所以,对浓度边界层的研究具有实际意义。由于边界层厚度较小,后续实验中还需要提高仪器的分辨率,以得到理想的结果。

4 结 论

观测实验得到了晶体生长过程中各时刻的速度场、浓度场分布、晶体生长边界层厚度等物理参量。同时根据提出的二维不定常理论模型进行了数值模拟,计算出重力条件下溶液晶体生长的各项物理参量。由以上的结果分析可以看到,数值模拟得到的结果基本符合实验得到的数据,理论模型与本实验涉及的实际结晶过程基本符合。本文中的数值模型重点研究了溶液中各项物理参数的变化,而并没有涉及晶体界面生长的非线性过程。这是由于对于无机盐晶体生长而言,晶体尺寸比较大,生长速率相对较快,非线性过程并不明显。而在对蛋白质晶体生长的数值模拟中,随着晶体尺寸和生长速率的变化,生长界面非线性过程的影响就不容忽视了。研究界面非线性过程就成为研究蛋白质晶体生长模型的重点,这也是进一步工作的方向。

[参 考 文 献]

- [1] Onuma K, Tsukamoto K, Sunagawa I. Role of buoyancy driven convection in aqueous solution growth: a case study of $(\text{BaNO}_3)_2$ crystal[J]. *J Crystal Growth*, 1988, **89**(2/3): 177—188.
- [2] Onuma K, Kameyama T, Tsukamoto K. In situ study of surface phenomena by real time phase shift interferometry[J]. *J Crystal Growth*, 1994, **137**(3/4): 610—622.
- [3] Duan L, Kang Q, Hu W R, et al. The mass transfer process and the growth rate of protein crystals [J]. *Biophysical Chemistry*, 2002, **97**(2/3): 189—201.
- [4] Duan L, Shu J Z. The convection during NaClO_3 crystal growth observed by the phase shift interfe-

- ometer[J]. *J Crystal Growth*, 2001, **223**(1/2): 181—188.
- [5] 段俐, 康琦, 束继祖. 微小晶体生长过程的光学诊断实验研究[J]. *力学学报*, 2002, **34**(3): 463—467.
- [6] 胡文瑞, 徐硕昌. 微重力流体力学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [7] Nadarajah Arunan, Rosenberger Franz, Alexander J Iwan D. Modelling the solution growth of TGS crystals in low gravity[J]. *J Crystal Growth*, 1990, **104**(2): 218—232.
- [8] Vekilov Peter G, Alexander J Iwan D, Rosenberger Franz. Nonlinear response of layer growth dynamics in the mixed kinetics_bulk_transport regime[J]. *Phys Rev E*, 1996, **54**(6): 6650—6660.
- [9] Vekilov Peter G, Lin Hong, Rosenberger Franz. Unsteady crystal growth due to step_bunch cascading [J]. *Phys Rev E*, 1997, **55**(3): 3202—3214.
- [10] All gre Claude J, Provost Ariel, Jaupart Claude. Oscillatory zoning: a pathological case of crystal growth[J]. *Nature*, 1981, **294**(5838): 223—228.
- [11] Kang Q, Duan L, Hu W R. Mass transfer process during the NaClO₃ crystal growth process[J]. *Internat J Heat Mass Transfer*, 2001, **44**(17): 3213—3222.
- [12] 张克从, 张乐德. 晶体生长科学与技术(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 1997, 5.

Optical Diagnostic and Modeling the Solution Growth Process of NaClO₃ Crystals

WANG Tao, DUAN Li

(National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China)

Abstract: Both a real time optical interferometric experiment and a numerical simulation of two-dimensional non-steady state model were employed to study the growth process of aqueous NaClO₃ crystals. The parameters such as solution concentration distribution, crystal dimensions, growth rate and velocity field were obtained by both experiment and numerical simulation. The influence of earth gravity during crystal growth process was analyzed. A reasonable theory model corresponding to the present experiment is advanced. The thickness of concentration boundary layer was investigated especially. The results from the experiment and numerical simulation match well.

Key words: crystal growth; interferometry; numerical simulation; concentration boundary layer