

ЭФФЕКТ МИНИМАЛЬНОЙ ДИССИМЕТРИИ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

© 2021 г. В. И. Ракин^{1,*}

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

*E-mail: rakin@geo.komisc.ru

Поступила в редакцию 22.06.2020 г.

После доработки 15.07.2020 г.

Принята к публикации 17.07.2020 г.

Проявляющийся в рамках принципа Кюри эффект минимальной диссимметрии является следствием предельных принципов термодинамики – второго начала для замкнутой системы и минимума производства энтропии для открытой системы. Также обладая свойством предельного принципа, эффект минимальной диссимметрии позволяет ввести количественную характеристику диссимметрии в классический принцип Кюри. Показано, что диссимметрия динамической формы роста и растворения кристаллов природного алмаза обусловлена комплексным воздействием нескольких факторов разного масштабного уровня и различной силы.

DOI: 10.31857/S0023476121010161

ВВЕДЕНИЕ

Предложенный П. Кюри анализ явлений и причин, характеризующих определенную симметрией, позволяет говорить о принципе симметрии Кюри [1] как о разновидности принципа причинности [2]. Классический принцип Кюри формально справедлив для замкнутой системы. Только в ней он может выражать однозначную, детерминированную причинно-следственную связь симметрии физического окружения с симметрией явления, зафиксированную в категоричной формулировке – “Если определенные причины вызывают соответствующее следствие, то элементы симметрии причин должны проявляться в вызванных ими следствиях. Если в каких-то явлениях обнаруживается определенная диссимметрия, то эта же диссимметрия должна проявляться в причинах их породивших” (статья П. Кюри “О симметрии в физических явлениях: симметрия электрического и магнитного полей”, опубликована в 1894 г.) [1]. Диссимметрия по П. Кюри означает потерю некоторых элементов симметрии как причины, так и следствия, приводящую к понижению их характеристических симметрий. Позже А.В. Шубников замечает, что элементы симметрии причины или явления всегда образуют группы в математическом смысле, а элементы диссимметрии групп не образуют [3]. А.В. Шубникову также принадлежит обобщение предельных групп Кюри с осями бесконечного порядка. Известно, что А.В. Шубников [3] и И.И. Шафрановский [4, 5] ограничивали действие принципа

Кюри, применяя его только к классическому понятию симметрии. Вопрос о применимости принципа симметрии для вариантов цветной или криволинейной симметрии, а также симметрии подобия или иной симметрии остается открытым.

В неравновесной термодинамике известен предложенный И. Пригожиным принцип симметрии, выражающий принцип Кюри в термодинамике: *макроскопические причины всегда обладают меньшим или равным числом элементов симметрии, чем действия, которые они вызывают* [6]. В данном случае рассматривается симметрия алгебраических уравнений, описывающих термодинамические явления, а не классическая кристаллографическая симметрия. Смысл принципа симметрии заключается в том, что при термодинамических расчетах можно сразу исключить сопряжение между некоторыми термодинамическими силами и потоками. Например, скалярная термодинамическая сила не может вызвать векторный поток. Но с другой стороны, скалярный поток в граничных условиях задачи может создавать векторную термодинамическую силу [7].

Важнейшая особенность принципа Кюри в классической сфере применения обусловлена тем обстоятельством, что он как принцип причинности с наибольшей наглядностью проявляется на макроскопическом масштабе размеров в замкнутой системе, в которой реализуется второе начало термодинамики, определяющее стрелу времени. Отметим, что симметричный принцип

был сформулирован в эпоху триумфа равновесной термодинамики. Принцип Кюри в его классической версии был детально проанализирован в кристаллографии применительно к форме макрокристалла [5, 8]. Даже если не уточнять, насколько далеко от равновесия находилась термодинамическая система, применение классического принципа Кюри всегда неявно подразумевает, что к этому моменту процесс естественным образом завершился.

Иная ситуация возникает в открытой термодинамической, кристаллообразующей системе, в которой протекает неравновесный процесс, и анизотропное физическое окружение оказывает непрерывное воздействие на растущий кристалл. В такой обстановке влияние окружения на симметрию формы макрокристалла не может быть точно и однозначно установлено в каждый момент времени. Этот факт связан с влиянием случайных процессов. Таким образом, становится понятно, что в открытой системе, где случайные процессы играют важнейшую роль, принцип симметрии–диссимметрии может проявить себя особенным и не всегда однозначно предсказуемым образом.

ВКЛАД СИММЕТРИИ В ЭНТРОПИЮ МАКРОСИСТЕМЫ

Известно несколько основных определений энтропии. Р. Клаузиус в 1865 г. впервые сформулировал понятие энтропии с помощью “взгляда снаружи” через тепловое взаимодействие термодинамической системы с окружением [9]:

$$S - S_0 - \int \frac{dQ}{T} \geq 0,$$

где S_0 и S – энтропии начального и конечного состояний, dQ – обмен теплотой с окружением, T – температура. Интеграл рассчитывается по пути развития системы. Знак неравенства отражает второе начало термодинамики – изменение энтропии системы за счет самопроизвольных внутренних процессов всегда положительно или равно нулю. Энтропия здесь определена как макроскопическая термодинамическая переменная, функция состояния, являющаяся функцией полного объема, суммарной внутренней энергии и числа молей всех химических компонентов системы.

Л. Больцман десятью годами позже сформулировал идею, которая в начале XX века с помощью М. Планка обрела известную форму:

$$S = k_B \ln W. \quad (1)$$

Она связывает молекулярно-кинетические представления о веществе с макроскопическими, термодинамическими характеристиками [10]. Здесь W – количество перестановок микроскопических

частей системы, неразличимых с точки зрения наблюдателя, $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, также предложенная М. Планком.

Д. У. Гиббс в те же годы конца XIX века, не выходя за рамки классической термодинамики, уточнил понятие энтропии по Клаузиусу и выразил ее “изнутри” – представил функцию состояния системы посредством точки x в фазовом пространстве термодинамических переменных и использовал вероятность посещения системой данной точки [11]:

$$S = -k_B p_x \ln p_x.$$

Д. фон Нейман в 1932 г. через представление о волновых функциях физических объектов и матрицу плотности квантовых состояний предложил формулу для расчета энтропии статистического набора квантовых состояний, объединенных рядом измеримых макроскопических переменных. В ней также используются свойства функции логарифма. С помощью энтропии квантового состояния, как утверждает современная физика, удастся доказать существование стрелы времени в мире элементарных частиц [12].

Наконец, К. Шеннон, подбирая наиболее удачное математическое выражение для описания меры неопределенности появления символа из известного алфавита при передаче информации по системам связи, в 1948 г. пришел к формуле

$$H = -K \sum P_x \lg P_x,$$

которая по сходству с формулами энтропии Гиббса и фон Неймана была названа информационной энтропией [13]. Информационная энтропия обрела огромную популярность. Однако К. Шеннон ([13], статья “Бандвагон”) предостерегал исследователей от излишнего желания использовать информационную энтропию для описания любых явлений в окружающей действительности. Тем не менее информационная энтропия широко применяется в физических науках и с ее помощью делаются попытки обосновать стрелу времени в космологии [12].

Разнообразие формул энтропии и смысла, вкладываемого в них, говорит о многом. Во-первых, в понятии энтропии выделяется ее качественное содержание, связанное в макромире с фундаментальным законом Природы – вторым началом термодинамики. Второе начало определяет стрелу времени, которая должна проявляться и в мире элементарных частиц, и в масштабе Вселенной. Во-вторых, множество формул демонстрирует недостаток знаний о фундаментальном содержании энтропии и ее отображении в разных науках. Поэтому энтропия – не застывшее понятие и имеет потенциал развития. Широкое применение энтропии обусловлено удобством функции логарифма – конструкции, обоснован-

ной Л. Больцманом, использованной Д.У. Гиббсом, Д. фон Нейманом и позднее К. Шенноном.

Итак, между симметрией макроскопического тела и его энтропией существует связь, и она проявляется не только в симметричном принципе Пригожина. В первую очередь она заложена непосредственно в определении энтропии по Больцману (1), которая вычисляется как логарифм числа эквивалентных, с точки зрения наблюдателя, микросостояний, слагающих макросостояние системы [10].

Очевидно, что исследователю для определения положения частиц (атомов) в теле объекта и расчета числа сочетаний должен ввести пространственную систему координат. Известно, что одно из свойств группы элементов симметрии геометрического объекта – это число способов преобразований объекта таких, которые приводят объект к совмещению его с самим собой. Поэтому, переходя к макрообъекту и имея дело с кристалломногранником, обладающим естественной формой, наблюдатель не увидит никаких различий, если произведет все повороты, отражения и инверсии тела, свойственные группе симметрических преобразований данного полиэдра, являющейся подгруппой точечной группы кристалла. Следовательно, существует не одна, а несколько эквивалентных систем координат для расчета числа микросостояний.

Введем формально в расчет энтропии по Больцману помимо числа сочетаний W , рассчитанных в выбранной системе координат, кратность n симметричных операций, свойственных форме данного макроскопического тела:

$$S = k_B \ln(nW) = k_B \ln W + k_B \ln n = S_B + S_s. \quad (2)$$

Тогда энтропия приобретает слагаемое, связанное только с симметрией тела.

Непосредственное вычисление сочетаний для 2000 атомов, распределенных в объеме газа, разделенном на две части в выбранной системе координат, дает величину порядка 10^{600} . Логарифмирование по формуле (1) преобразует его в значение порядка $600k_B$. Для кристаллического тела число сочетаний будет естественно меньше, но в любом случае по сравнению с первым слагаемым в (2) добавка, обусловленная симметрией реального макроскопического тела S_s , в которой не используются бесконечные предельные группы симметрии, дает ничтожный вклад в энтропию, не превышающий для любого монокристалла величины $k_B \ln 48 = 3.87k_B$.

Отметим, что предлагаемая симметричная добавка в энтропию (2) может быть применима, только если форма многогранника в точности соответствует его идеальной симметрии. Естественно, нет никакой необходимости применять ее во всех без исключения случаях. Добавка позволяет

улучшить понимание эволюции формы кристаллов, что особенно важно при анализе принципа Кюри в открытых и закрытых термодинамических кристаллообразующих системах.

Заметим, что вклад симметрии в энтропию макроскопического тела S_s не зависит от размера тела, а определяется только его формой. Поэтому особенно важно то обстоятельство, что симметричное слагаемое энтропии обязано проявлять похожие свойства в равновесных и неравновесных термодинамических системах, несмотря на различие предельных принципов, применяемых к ним.

Приведем утверждение, выражающее “эффект минимальной диссимметрии” в термодинамической макросистеме:

Факторы диссимметрии, обусловленные физическим окружением термодинамической макросистемы, оказывают на физическое явление минимально возможное воздействие, уменьшающее энтропию наблюдаемой подсистемы при равновесии или увеличивающее ее производство в стационарном неравновесном процессе.

Под воздействием понимается изменение термодинамических переменных системы, включающих в себя симметричную добавку к больцмановской энтропии.

Ранее В.С. Урусовым [14] была сформулирована теорема о минимальной диссимметризации, представляющая уточнение принципа Кюри: “Когда несколько различных явлений природы складываются друг на друга, образуя одну систему, их диссимметрии складываются таким образом, чтобы сохранить максимальное количество тех элементов симметрии и/или тех частей пространства, которые являются общими для каждого явления, взятого отдельно”. Понятно, что “минимальная диссимметризация” по В.С. Урусову описывает правило суперпозиции двух или более равных по масштабу и силе воздействия факторов диссимметрии. Заметим также, что приведенное доказательство теоремы [14] основано на сопоставлении геометрических фигур, не затрагивающих сущность физических процессов.

Описываемый в данной работе эффект минимальной диссимметрии имеет иной смысл.

ЗАМКНУТАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

В состоянии термодинамического равновесия в замкнутой кристаллообразующей системе при наивысшем значении энтропии кристалла, находящегося в изотропном окружении, каждая простая кристаллографическая форма, представленная в равновесной форме многогранника согласно теореме Вульфа [15]:

$$(h_j/\gamma_j)_{j=1,\dots,m} = \text{const}, \quad (3)$$

обязана иметь одинаковые центральные расстояния до всех m симметрично-эквивалентных граней. Здесь γ_j — плотность поверхностной энергии грани.

Заметим, что принцип Гиббса—Кюри, следующий из фундаментального уравнения Гиббса [9, 11] и второго начала, записан в приближении нулевых дополнительных физических полей — гравитационного, электрического, магнитного и др. Поэтому теорема Вульфа, являющаяся следствием принципа Гиббса—Кюри, описывает форму равновесного кристалла, находящегося вместе со средой в изотропном пространстве, в отсутствие гравитации и других диссимметризирующих полей векторной или тензорной природы.

Следовательно, кристалл-многогранник, образованный кристаллографически простой формой, становится максимально симметричным, и вклад симметрии в энтропию ($S_s = k_B \ln n$) принимает наибольшее возможное значение в полном соответствии со вторым началом термодинамики. Теперь любое зафиксированное отклонение от равновесия, отраженное в изменении формы данного многогранника, очевидно, способно только понизить идеальную симметрию кристалла.

Введем в термодинамическую систему кристаллизации гравитационное поле и его производную — силу Архимеда — как диссимметризирующий фактор. После того, как все быстропротекающие химические процессы приблизились к равновесию, на конечном этапе при постоянных температуре и объеме кристалла из минимума свободной энергии Гельмгольца при термодинамическом равновесии можно записать условие, описывающее только форму кристалла:

$$\sum_i (\rho - \rho_0) V_i g z_i + \sum_j \gamma_j \Pi_j \rightarrow \min, \quad (4)$$

где первая сумма производится по всем микроскопическим объемам V_i кристалла, расположенным на высотах z_i относительно дна кристаллизатора, а вторая сумма рассчитывается по всем площадям Π_j граней кристалла. Здесь g — ускорение свободного падения в точке расположения кристалла, $(\rho - \rho_0) = \Delta\rho$ — разность плотностей кристалла и окружающей равновесной среды, γ_j — поверхностное натяжение грани. Неоднородность среды не будем учитывать.

Рассмотрим пример. Расположим идеальный кубический кристалл флюорита объемом 1 см^3 на дне кристаллизатора в окружении равновесного, однородного водного флюида, насыщенного условно фторидом кальция так, чтобы одна из четверных осей кристалла была ориентирована вертикально. Коэффициент поверхностного на-

тяжения граней $\{100\}$ флюорита составляет порядка 2.5 Дж/м^2 , а разность плотностей принимает значение 2200 кг/м^3 [16]. Тогда с учетом дополнительных условий: постоянной температуре и изотропном пространстве в любой горизонтальной плоскости, легко рассчитать, что минимум выражения (4) достигается в результате трансформации идеального гексаэдра флюорита в тетрагональную призму высотой 0.884 см и площадью основания $1.064 \times 1.064 \text{ см}^2$.

Основной вклад в изменение энтропии призматического кристалла по сравнению с энтропией куба флюорита, располагающегося в однородном изотропном равновесном растворе, дает понижение центра масс и увеличение площади поверхности кристалла. Свободная энергия Гельмгольца, связанная с формой кристалла, в отсутствие гравитационного фактора обусловлена только поверхностной энергией кристалла-гексаэдра флюорита — $1.50 \times 10^{-3} \text{ Дж}$. Но в поле силы тяжести энергия Гельмгольца кристалла складывается из потенциальной энергии, составляющей $0.954 \times 10^{-4} \text{ Дж}$, и поверхностной энергии призмы флюорита — $1.506 \times 10^{-3} \text{ Дж}$. Таким образом, действие диссимметризирующего фактора на наблюдаемое явление — равновесный кристалл, приводит к повышению свободной энергии Гельмгольца до величины $1.6012 \times 10^{-3} \text{ Дж}$. В итоге действие гравитации приводит к уменьшению энтропии кристалла по сравнению с недиссимметризованным контрольным кристаллом:

$$\Delta S = -\frac{\Delta F}{T} = -1.01 \times 10^{-7} \text{ Дж/К.}$$

Значение температуры принято равным 1000 К . В отсутствие диссимметризирующего фактора энтропия гетерогенной системы по Больцману должна стремиться к наивысшему значению, потому что число микросостояний будет наибольшим. Любой фактор, нарушающий симметрию окружения — наложенное поле физических сил понижает энтропию, уменьшая число микросостояний и увеличивая свободную энергию системы.

В слабо диссимметризованных условиях (при малых значениях $g\Delta\rho$) гравитационный фактор при разложении энтропии в ряд Тейлора в линейном приближении дает малую поправку в расчет энтропии. Эффект минимальной диссимметрии проявляется в величине поправки к величине энтропии, имеющей всегда отрицательное значение.

Аналогичным образом ведет себя симметричная добавка к энтропии. В отсутствие гравитации равновесная форма кристалла соответствует идеальному гексаэдру (минимальная группа симметрии 23), а в условиях гравитации группа симметрии формы кристалла понижается минимум до $4/m$ и тогда $\Delta S_s = k_B (\ln 8 - \ln 12) = -0.40 k_B$.

Теперь в полном соответствии с классическим принципом Кюри форма равновесного кристалла в замкнутой системе будет отражать ось гравитационной диссимметрии минимально возможным способом согласно условию минимума свободной энергии Гельмгольца (4).

Вместо гравитационного поля фактором диссимметрии может служить любое введенное в расчет фундаментального уравнения Гиббса [9] фиксированное поле, приводящее к аналогичному слагаемому в модифицированном принципе Гиббса–Кюри (4) и в конечном итоге изменяющее форму равновесного кристалла по сравнению со случаем теоремы Вульфа.

ОТКРЫТАЯ СИСТЕМА

Открытая макроскопическая система в стационарном состоянии подчиняется принципу минимума производства энтропии [6]. В [7] было показано, что в хорошо перемешиваемой, открытой, стационарной, неравновесной, кристаллообразующей системе предельная форма кристалла описывается уравнением

$$(h_j/v_j)_{j=1,\dots,m} = t, \quad (5)$$

где h_j – центральные расстояния до граней кристалла, v_j – стационарная скорость роста грани, m – число граней, t – время процесса. Полученное выражение является аналогом теоремы Вульфа (3), но для растущего кристалла в открытой стационарной, хорошо перемешиваемой системе и тоже без учета диссимметризирующих полей.

Если физическое окружение кристалла обладает предельной группой симметрии Кюри $\infty\infty m$ (симметрия изотропного пространства), то скорости роста симметрично-эквивалентных граней будут равны, и кристалл кубической симметрии (алмаз), ограниченный поверхностями простой кристаллографической формы $\{111\}$, согласно (5) будет стремиться к форме идеального октаэдра Платона. Данная фигура является предельно симметричной и ее форма благодаря точечной группе симметрии многогранника, составляющей не менее чем $m\bar{3}$ (или 432), увеличит значение энтропии кристалла (2) за счет неотличимых друг от друга поворотов и отражений на величину $S_s = k_B \ln 24 = 3.18k_B$. Точечная группа симметрии кристалла алмаза $m\bar{3}m$ при этом является надгруппой группы идеальной симметрии октаэдра. Кристалл остается динамической, неравновесной и открытой системой.

Представим фактор диссимметрии в открытой неравновесной системе как новую дополнительную фиксированную термодинамическую силу, приводящую к образованию соответствующего термодинамического потока. Докажем, что вве-

дение новой термодинамической силы увеличивает стационарное производство энтропии в открытой системе.

Пусть в открытой макросистеме реализуются два термодинамических процесса. Производство энтропии выражается интегралом

$$\mathcal{P} \equiv \frac{d_i S}{dt} = \int (F_1 J_1 + F_2 J_2) dV, \quad (6)$$

где F – термодинамические силы, J – термодинамические потоки. Пусть первая сила зафиксирована внешними условиями, например, в системе кристаллизации введем пересыщение как скалярную термодинамическую силу, а вторая сила свободна. В линейном приближении Онзагера [9] можем записать

$$J_1 = L_{11}F_1 + L_{12}F_2,$$

$$J_2 = L_{21}F_1 + L_{22}F_2.$$

Справедливы соотношения взаимности для коэффициентов проводимости: $L_{12} = L_{21}$. Подставив выражения для потоков в (6), получим

$$\mathcal{P} = \int (L_{11}F_1^2 + 2L_{12}F_1F_2 + L_{22}F_2^2) dV.$$

Найдем экстремум полученного интеграла, взяв производную по свободной термодинамической силе и приравняв ее к нулю:

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial F_2} = \int (2L_{12}F_1 + 2L_{22}F_2) dV = 0.$$

Очевидно, что экстремум достигается при равенстве нулю потока J_2 . Тогда производство энтропии (6) станет минимально и будет вычисляться по формуле, в которой представлена только одна зафиксированная термодинамическая сила и соответствующий ей ненулевой термодинамический поток:

$$\mathcal{P} = \int F_1 J_1 dV.$$

Вторая, свободная термодинамическая сила флуктуирует вблизи такого значения, при котором термодинамический поток J_2 в среднем обращается в ноль.

Теперь введем в открытую систему фактор диссимметрии в форме третьей, новой, тоже фиксированной термодинамической силы F_3 . Проведя аналогичные преобразования в линейном приближении Онзагера при единственной свободной силе F_2 , получим новое выражение для производства энтропии:

$$\mathcal{P}' = \int (L_{11}F_1^2 + 2L_{12}F_1F_2 + 2L_{13}F_1F_3 + 2L_{23}F_2F_3 + L_{22}F_2^2 + L_{33}F_3^2) dV, \quad (7)$$

в котором некоторые слагаемые могут быть равны нулю согласно принципу симметрии Пригожина.

В стационарном линейном режиме при единственной свободной силе F_2 экстремум удовлетворяет решению уравнения

$$\frac{\partial \mathcal{P}'}{\partial F_2} = \int 2(L_{12}F_1 + L_{22}F_2 + L_{23}F_3)dV = 0.$$

Выражение в скобках представляет собой термодинамический поток J_2 при наличии трех термодинамических сил в открытой системе. В точке экстремума в стационарном процессе данный поток должен быть равен нулю и тогда производство энтропии достигает минимального значения:

$$\mathcal{P}' = \int (F_1J_1 + F_3J_3)dV = \mathcal{P} + \int F_3J_3dV. \quad (8)$$

Поскольку производство энтропии всегда представляет собой положительную квадратичную форму [6], то под действием диссимметризирующего фактора F_3 производство энтропии согласно (8) неизбежно увеличивается. При этом одновременно и независимо все слагаемые в правой части (8) обязаны стремиться к минимуму при приближении к стационарному режиму и в том числе

$$\int F_3J_3dV \rightarrow \min. \quad (9)$$

Таким образом, диссимметризирующий фактор должен минимальным образом увеличивать производство энтропии в неравновесной диссимметризованной стационарной системе.

В случае описанного выше диссимметризирующего гравитационного поля для растущего кристалла термодинамической силой можно считать –

$$F_3 = \frac{g\Delta\rho}{T}, \text{ а термодинамическим потоком –}$$

$J_3 = \frac{dz}{dt}$. Тогда дополнительный вклад в производство энтропии растущим кристаллом, находящимся в условиях гравитационного поля, составит

$$\frac{d_i S_g}{dt} = \int F_3 J_3 dV = \int \frac{g\Delta\rho}{T} \frac{dz}{dt} dV.$$

В данном выражении термодинамическая сила и термодинамический поток представляют собой два вектора, а производство энтропии – их скалярное произведение. Интеграл берется по объему кристаллического вещества, нарастающего за единицу времени на грань площадью Π_0 .

Пусть нормаль к растущей грани ориентирована под углом β к вектору силы тяжести, определяющему одну из осей лабораторной системы координат. Для удобства интегрирования перейдем в систему координат, связанную с гранью кристалла. В такой системе термодинамический поток можно выразить через скорость стационарного

роста грани: $\frac{dz}{dt} = v \cos \beta$. С другой стороны,

грань, растущая по направлению вектора нормали, в единицу времени наращивает объем кристаллического вещества в направлении под углом β к вектору силы тяжести. Соответственно, проекция термодинамической силы на вектор нормали к грани составит $F_3 = \frac{g\Delta\rho}{T} \cos \beta$.

Таким образом, после интегрирования в новой системе координат добавка к производству энтропии гранью кристалла площадью Π_0 под действием диссимметризирующего гравитационного фактора составит

$$\frac{d_i S_g}{dt} = \frac{g\Delta\rho \cos^2 \beta x}{T} v \Pi_0 = K_g v \Pi_0, \quad (10)$$

где K_g – гравитационный термодинамический коэффициент, $x = v \times t$ – толщина нарастающего за единицу времени слоя кристаллического вещества на грани. Можно показать, что формула (10) также справедлива при растворении грани кристалла.

Очевидно, влияние гравитационного фактора на производство энтропии вертикально ориентированной гранью растущего или растворяющегося кристалла будет равно нулю, а максимум дополнительного производства энтропии достигается для горизонтально ориентированных граней кристалла.

Для водорастворимых кристаллов нетрудно рассчитать вклад (10) в производство энтропии по сравнению с основным слагаемым, отвечающим за процесс роста кристалла [7]:

$$\frac{d_i S}{dt} = \rho R \ln(c_s/c_0) v \Pi_0,$$

где ρ – плотность кристалла, R – газовая постоянная, c_s , c_0 – концентрация раствора за пределами пограничного слоя и концентрация насыщенного раствора. Согласно расчетам основной процесс роста грани дает вклад в производство энтропии в 10^9 раз больше, чем гравитационный фактор при $\beta = 0$.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ СПЕКТР ДИНАМИЧЕСКОЙ ФОРМЫ КРИСТАЛЛА

Отметим важное обстоятельство. В открытой неравновесной многокомпонентной кристаллообразующей системе как при изотропном окружении кристалла, так и при диссимметризованном благодаря существованию постоянных термодинамических флуктуаций происходит независимый рост граней кристалла. В такой обстановке предельный октаэдр Платона недостижим [17]. Установлено, что согласно эффекту полного ограничения [18] в стационарном режиме роста природного или искусственного кристалла

алмаза вместо октаэдра Платона наблюдаются пять морфотипов октаэдров с симметриями $\bar{4}3m$, $\bar{3}m$, $mm2$, m (рис. 1). Их кратности n_i принимают значения соответственно 24, 12, 4, 2. Для данных морфотипов известны предельные вероятности стационарного процесса в изотропном окружении [19]. Все морфологические разновидности многогранников связаны марковским процессом взаимных переходов. Для октаэдров полный спектр насчитывает 14 морфотипов [19]. Но в природных условиях встречается только полногранный класс полиэдров (рис. 1), вероятности которых рассчитываются по модели роста [20] и не зависят от коэффициента вариации центральных расстояний до граней. В таком режиме стационарный физический процесс, которым можно описать наблюдаемую картину, соответствует стационарному марковскому процессу. Поэтому отношения вероятностей переходов между парами морфотипов можно рассчитать по стационарным уравнениям Колмогорова—Чепмена (рис. 1).

Учитывая вероятности морфотипов (p_i), вклад симметрии всего спектра случайно и непрерывно сменяющихся многогранников в энтропию динамической формы растущего кристалла можно согласно (2) представить в виде

$$S_s = k_B \sum_i^N p_i \ln n_i. \quad (11)$$

Таким образом, в изотропных условиях в ходе стационарного процесса роста кристалла-октаэдра симметричный вклад в энтропию будет стремиться к величине $S_s = 1.94k_B$, что существенно меньше, чем вклад в энтропию октаэдра Платона.

Отметим, что случайные флуктуации роста, реализующиеся на микроуровне и благодаря которым осуществляется независимый рост граней кристалла, с полным основанием можно интерпретировать как фактор, диссимметризирующий термодинамическую систему на уровне термодинамических флуктуаций. И плата за влияние флуктуаций на простую кристаллографическую форму октаэдра в стационарном изотропном процессе роста в энтропийном исчислении составляет $\Delta S_s = (1.94 - 3.18)k_B = -1.24k_B$.

Одновременное действие микроскопического фактора термодинамических флуктуаций и макроскопического фактора диссимметрии питания, связанного с анизотропией внешнего окружения, увеличивает частоту встречаемости менее симметричных морфотипов и уменьшает вероятность многогранников с высокой симметрией теперь уже в полном согласии с принципом Кюри. Например, для искусственных алмазов, полученных по технологии НРНТ-синтеза [20], симметричный вклад двух факторов в энтропию составляет

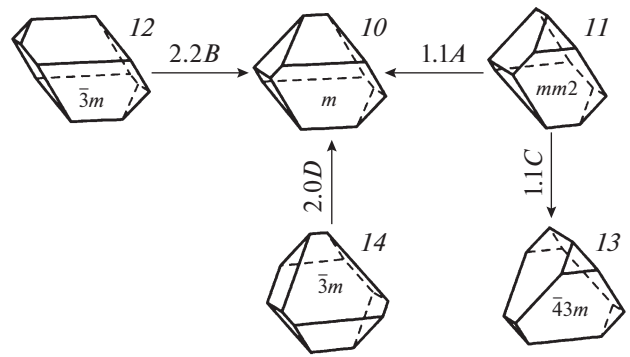


Рис. 1. Граф стационарных переходов между полногранными морфотипами октаэдров при коэффициенте вариации центральных расстояний до граней $k \leq 0.2$ при росте кристалла в изотропной обстановке. Стрелками показано наиболее вероятное направление перехода. Численный коэффициент соответствует отношению вероятностей перехода по направлению стрелки и обратно, рассчитанный по стационарным уравнениям Колмогорова—Чепмена [19]. Буквой обозначены нормировочные коэффициенты, необходимые для нахождения точных значений вероятностей переходов между состояниями динамической системы. На изображении многогранника приведена его группа симметрии.

$$S'_s = k_B(0.254 \ln 2 + 0.234 \ln 4 + (0.136 + 0.174) \ln 12 + 0.202 \ln 24) = 1.91k_B.$$

Таким образом, комплексный фактор флуктуаций и диссимметрии питания [20] в открытой динамической системе проявляется не только в появлении спектра многогранников, но и в изменении вероятностей морфотипов в соответствии с принципом Кюри.

Согласно эмпирическим вероятностям морфотипов октаэдрических алмазов трубки Заполярной [21] суммарный вклад в энтропию $S'_s = 1.73k_B$, а для алмазов трубки Мир — $S'_s = 1.88k_B$. Заметим, что изученные алмазы трубки Мир в среднем вдвое крупнее, а средний размер окружающих зерен минералов только в 1.5 раза больше. Поэтому можно дать достаточно простое объяснение эмпирических данных: согласно структуре мантийной породы [21], понижение энтропии в результате воздействия фактора диссимметрии питания для более мелких алмазов, добытых из трубки Заполярная, закономерно должно быть больше ($\Delta S_s = -0.21k_B$), чем для более крупных алмазов трубки Мир ($\Delta S_s = -0.06k_B$).

Таким образом, на растущие природные и искусственные алмазы воздействуют одновременно два разномасштабных диссимметризирующих фактора — микроскопические термодинамические флуктуации и анизотропия питания, проявляющаяся на макроуровне. Первый фактор — флуктуационный, является неустранимым. На фоне

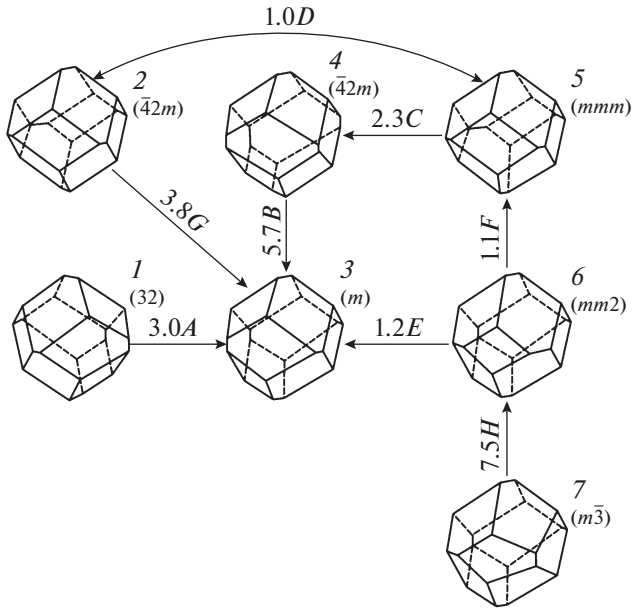


Рис. 2. Размеченный граф взаимных двухсторонних переходов морфотипов обобщенного тетрагексаэдра. В скобках указана идеальная симметрия полиэдра. Коэффициент вариации центральных расстояний — 0.04. Изотропные условия растворения.

первого второй макроскопический фактор анизотропии всегда оказывает менее значительное воздействие на изменение симметричного вклада в энтропию.

В некоторых случаях эффект полного ограничения [18] нарушается, и под влиянием анизотропии окружения меняется спектр морфотипов динамической формы кристаллов. Появляются новые морфологические комбинаторные разновидности многогранников, описываемые иными группами симметрии. Модельными расчетами можно показать, что во всех случаях, когда влияние макроскопической анизотропии приводит к понижению вклада симметрии в энтропию морфологического спектра, при расширении спектра многогранников в результате диссимметрии вклад в энтропию и далее понижается.

ДИНАМИЧЕСКАЯ ФОРМА АЛМАЗА УРАЛЬСКОГО ТИПА

Спектр морфотипов многогранников динамической формы может обладать свойствами, способствующими повышению вклада симметрии в больцмановскую энтропию под влиянием макроскопического диссимметризирующего фактора. Примером такого объекта служит природный алмаз уральского типа [22].

При растворении и механическом истирании природный алмаз приобретает форму округлого тетрагексаэдроиды (24-гранника) [23, 22], реальные

многогранники которого можно описать семью морфотипами обобщенного тетрагексаэдроиды (12-гранника) (рис. 2). Первые шесть морфотипов комбинаторно соответствуют морфологическим разновидностям полногранного ромбододекаэдра. Алмаз уральского типа подвержен трем разнонаправленным диссимметризирующим факторам — термодинамическим флуктуациям, обеспечивающим независимое растворение элементарных поверхностей кристалла, анизотропии диффузионного поля, окружающего кристалл на начальном и конечном этапах эволюции формы, когда реализуется растворение кристалла, и пластическому течению структуры алмаза под действием движений мантийных пород в процессе формирования очага расплава на промежуточном этапе развития. Расплавы в последующем выносят алмазы на земную поверхность. Согласно статистическим расчетам [22] основными действующими факторами можно считать первый и последний.

Отметим, что спектр полногранных морфотипов ромбододекаэдра отличается от спектра полногранного обобщенного тетрагексаэдра. Различие существует не только в седьмом морфотипе, но и в вероятностях многогранников (табл. 1). Отметим также, что точечные группы кристалла, в которых реализуется тетрагексаэдр — 432 или $\bar{4}3m$, обладают кратностью 24, а ромбододекаэдр реализуется в группе 23 кратностью 12. Поэтому без учета флуктуационных явлений максимальный вклад симметрии идеального тетрагексаэдра в энтропию кристалла составляет $S_s = 3.18k_B$, а для ромбододекаэдра $S_s = 2.48k_B$. Термодинамические флуктуации понижают вклад в больцмановскую энтропию для спектра морфотипов ромбододекаэдра на величину $\Delta S_s = -0.89k_B$, тогда как для обобщенного тетрагексаэдра при тех же изотропных условиях растворения вдвое больше — $\Delta S_s = -1.78k_B$. Причина заключается в том, что форма реального ромбододекаэдра зависит от 12 независимых случайных центральных расстояний до граней, распределенных по закону Эрланга [24], а форма тетрагексаэдра — от 24-х.

Третий макроскопический диссимметризирующий фактор — пластические течения структуры алмаза по 12 системам скольжения [25, 26] приводят к закономерной трансформации морфотипов обобщенного тетрагексаэдра, ведущей к росту вероятности 2-, 4- и 5-го морфотипов. Морфологический анализ округлых алмазов из различных месторождений Якутии показал (табл. 2), что в условиях эффекта полного ограничения диссимметризирующий фактор пластического течения структуры приводит к возрастанию симметричного вклада в больцмановскую энтропию кристалла. Данный феномен связан с высокой симметрией морфотипов, обладающих согласно принципу Кюри преимущественно в условиях пре-

Таблица 1. Вероятности полногранных морфологических разновидностей обобщенного тетрагексаэдра и ромбододекаэдра при растворении в изотропном диффузионном окружении

Симметрия	n	Тетрагексаэдр	Ромбододекаэдр
32	6	0.134 (0.011)	0.164 (0.008)
$\bar{4}2m$	8	0.097 (0.009)	0.193 (0.009)
m	2	0.384 (0.015)	0.309 (0.010)
$\bar{4}2m$	8	0.082 (0.009)	0.190 (0.008)
mmm	8	0.087 (0.009)	0.126 (0.007)
$mm2$	4	0.182 (0.012)	0.021 (0.003)
$\bar{3}m$	12	0.034 (0.005)	

Примечание. Коэффициент вариации центральных расстояний – 0.10.

дельной симметрии окружения – ∞/m (вращающийся цилиндр), проявляющейся в ходе вязкого течения мантийной породы и формирования очага расплава.

Таким образом, суммарный эффект влияния диссимметризирующих факторов на алмазы уральского типа из месторождений якутской провинции выражается в понижении симметричного вклада в энтропию среднестатистической динамической формы кристаллов-тетрагексаэдров с $3.18k_B$ до $1.51-1.71k_B$ (табл. 2), несмотря на то, что индивидуальный вклад пластического течения структуры в симметричное слагаемое энтропии кристалла положителен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для неравновесной кристаллообразующей системы свойственно комплексное воздействие нескольких факторов диссимметрии разного масштабного уровня и различной силы влияния на динамическую форму кристал-

ла. В отличие от правила теоремы Урусова [14] факторы диссимметрии не могут формально складываться. В замкнутой системе все факторы участвуют в расчете единого минимума свободной энергии. В открытой системе факторы диссимметрии проявляются только при расчете производства энтропии с участием перекрестных эффектов в рамках определенной модели.

Многие важные случаи, затронутые в работе, не подтверждены расчетами, но вместо этого использован альтернативный метод расчета симметричного вклада в энтропию, учитывая его схожие свойства для замкнутой и открытой систем. Показано, что для замкнутой системы симметричный вклад в энтропию диссимметризованной системы на много порядков меньше основного вклада фактора диссимметрии в энтропию, но характер изменений энтропии одного знака.

Описанный в работе эффект минимальной диссимметрии явления доказан в форме теорем и является следствием второго начала термодинамики для замкнутой и закрытой систем и минимума производства энтропии для открытой системы. На этом основании, также как и упомянутые законы термодинамики, эффект минимальной диссимметрии явления имеет смысл предельного принципа. Эффект минимальной диссимметрии дает основание ввести в принцип симметрии Кюри показатель диссимметрии [22], отражающий величину минимально возможного воздействия внешне-го диссимметризирующего фактора на происходящее явление в данной реальной физической обстановке. Поэтому принцип симметрии Кюри приобретает количественное содержание. Показатель предоставляет важную генетическую информацию о реальном кристаллообразовании, поскольку характеризует числом внешние условия неравновесного процесса кристаллизации – геологическую обстановку, борьбу разнонаправлен-

Таблица 2. Эмпирические вероятности морфотипов обобщенных тетрагексаэдров алмаза из месторождений Якутии [22]

Симметрия	N	Большая Куонамка,	Среднее Молодо	Биллях	Трубка Удачная
		S_s/k_B			
		1.54	1.71	1.71	1.62
32	6	0.12 (0.04)	0.09 (0.04)	0.08 (0.05)	0.13 (0.08)
$\bar{4}2m$	8	0.18 (0.05)	0.15 (0.05)	0.12 (0.06)	0.13 (0.08)
m	2	0.34 (0.06)	0.22 (0.06)	0.23 (0.08)	0.19 (0.10)
$\bar{4}2m$	8	0.19 (0.05)	0.13 (0.05)	0.15 (0.07)	0.06 (0.06)
mmm	8	0.10 (0.04)	0.33 (0.07)	0.23 (0.08)	0.25 (0.11)
$mm2$	4	0.05 (0.03)	0.09 (0.04)	0.19 (0.07)	0.25 (0.11)
$\bar{3}m$	12	0.02 (0.02)	0.00 (0.02)	0.04 (0.04)	0.00 (0.05)

Примечание. В скобках приведено стандартное отклонение.

ных и разномасштабных природных факторов диссимметрии.

При решающем значении случайных процессов, воздействующих на открытую динамическую систему, как в случае морфологии кристаллов, структура реализующегося случайного марковского процесса, точнее его разветвленность, является определяющим параметром при интерпретации принципа Кюри, приобретающего вероятностный характер. Для кристаллообразующей системы характерный марковский процесс является единым, неразложимым, непериодичным, возвратным и эргодичным, а граф такого марковского процесса является связным [18].

В кристалломорфологии в преобладающих классах морфологических разновидностей для текущих физических условий, а также для высокосимметричных морфотипов правило суперпозиции симметрий Кюри выполняется без исключений. Поэтому известные построения И.И. Шафрановского [4, 5] и Г.Г. Леммлейна [8] по диссимметрии отдельных, характерных морфологических разновидностей кристаллов минералов, входящих в преобладающий класс многогранников в природном процессе минералообразования, остаются верны (несмотря на то, что они интерпретированы авторами с равновесных позиций), но представляют лишь частный случай. В общем случае правило суперпозиции симметрий для некоторых динамических состояний, представленных малыми вероятностями, может нарушаться в пользу преобладающего подмножества состояний открытой динамической системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кюри П. Избранные труды. М.; Л.: Наука, 1966. 399 с.
2. Копчик В.А. // Проблемы современной кристаллографии. Сборник статей памяти академика А.В. Шубникова. М.: Наука, 1975. С. 42.
3. Шубников А.В. Избранные труды по кристаллографии М.: Наука, 1975. 556 с.
4. Шафрановский И.И. Очерки минералогической кристаллографии Л.: Недра, 1974. 152 с.
5. Шафрановский И.И. Симметрия в природе. Л.: Недра, 1968. 184 с.
6. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ, 1960. 128 с.
7. Ракин В.И. // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 6. P. 1051.
8. Леммлейн Г.Г. Морфология и генезис кристаллов. М.: Наука, 1973. 328 с.
9. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.
10. Больцман Л. Избранные труды. М.: Наука, 1984. 590 с.
11. Гиббс Дж.В. Основные принципы статистической механики. М.; Л.: ОГИЗ. Гос. изд-во. техн.-теорет. лит. 1946. 203 с.
12. Кэррол Ш. Вечность. В поисках окончательной теории времени. СПб.: Питер, 2016. 512 с.
13. Шеннон К. Работы по теории информации и кибернетике. М.: Изд-во иностр. лит. 1963. 830 с.
14. Урусов В.С. Симметрия-диссимметрия в эволюции Мира: От рождения Вселенной до развития жизни на Земле. М.: Либроком, 2013. 258 с.
15. Вульф Г.В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. М.; Л.: Гостехтеориздат, 1952. 343 с.
16. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976. 1006 с.
17. Ракин В.И. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2015. № 2. С. 119.
18. Ракин В.И. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 1. С. 161.
19. Ракин В.И. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 5. С. 786.
20. Ракин В.И. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 3. С. 488.
21. Ракин В.И., Помазанский Б.С., Ковальчук О.Е. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2016. № 4. С. 103.
22. Ракин В.И., Помазанский Б.С., Ковальчук О.Е. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2018. № 6. С. 104.
23. Ракин В.И. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 600.
24. Rakin V.I. // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 7. P. 1187.
25. Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др. Современная кристаллография (в 4 томах). Физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1981. Т. 4. 496 с.
26. Ракин В.И. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 600.