(1) Kristalų susidarymas (I)

1. Modelis

Tegul sočios koncentracija yra c^*. Jeigu $c(t) \to c^*$ ($c^* - 0$), tai prasideda kristalizacija. Jei norime, kad susidarytų L briaunos ilgio kristalai, tai turi būti $c(t) \geq c_L > c^*$. (t – laikas)

Gibbso – Thomsono sąryšis

$$c_L = c^* e^{\frac{\Gamma}{L}}$$

Γ – fizikinė konstanta, priklauso nuo kristalo pavidalo, nuo medžiagos savybių, nuo temperatūros. Jei $c(t) \sim c_L$, tai susidaro L briaunos ilgio kristalai; jei $c(t) > c_L$, tai kristalai, kurių briauna lygi L, auga, jei $c(t) < c_L$ → mažės.

Tegul

$$(1) \quad L^*(t) = \frac{\Gamma}{\ln \frac{c(t)}{c^*}}$$

Tada L skersmens kristalai auga arba tirpsta greičiu

$$(2) \quad \frac{dL}{dt} = G(L, c(t)),$$

kur

$$(3) \quad G(L, c(t)) = \begin{cases} k_g\left(c(t) - c^* e^{\frac{\Gamma}{L}}\right)^g, & \text{jei } L > L^*(t) \\ -k_d\left(c^* e^{\frac{\Gamma}{L}} - c(t)\right)^d, & \text{jei } L < L^*(t) \end{cases}$$

$$(4) \quad 1 \leq g \leq 2, \quad 1 \leq d \leq 2$$

Jei $c(t) > c_L$ (arba $L > L^*(t)$), tai $\frac{dL}{dt} > 0$ – kristalai auga; jei $c(t) < c_L$, arba $L < L^*(t)$, tai $\frac{dL}{dt} < 0$ – kristalai mažėja.

Leiskime, kad pradžioje turime N skirtingų kristalų dydžių, charakterizuojamų matavimu $L = x_j^*$. Tarsime, kad x_j^* dydžio kristalų yra μ_j^*. Tegul

$$0 < x_1^* < x_2^* < \ldots < x_N^*$$

Kristalų matmenys laike $x_j(t)$ kis pagal (2) taisyklę

$$(5) \quad \frac{dx_j}{dt} = G(x_j, c(t))$$

Tirpalo koncentracija laiko momentu t yra lygi

$$(6) \quad c(t) = c_0 + \rho k_v \sum_{j=1}^{N} \mu_j^* \cdot (x_j^*)^3 - \rho k_v \sum_{j=1}^{N} \mu_j^* \cdot x_j^3(t),$$

kur c_0 – pradinė koncentracija, k_v – geometrinis parametras (jei turime kubinius kristalus, tai $k_v = 1$), ρ – yra kristalo medžiagos tankis).

Jeigu įstatysime $c(t)$ iš (6) į (5), gausime diferencialinių lygčių sistemą

$$(7) \quad \frac{dx_j}{dt} = G_j(x_1, \ldots, x_N) \quad j = 1, \ldots N$$

Taip pat turime pradines sąlygas

(8) $$x_j(0) = x_j^*$$

Pažymėsime

(9) $$\mu_j = \rho k_v \mu_j^*, \quad c_1 = c_0 + \sum_{j=1}^{N} \mu_j (x_j^*)^3$$

~~Pažymi~~ Pastebėsime, kad c_1 yra bendras sidabro bromido kiekis (tirpalo ir kristalų pavidalo).

Kai $N = 1$

(10) $$\frac{dx}{dt} = G(x), \quad x(0) = x^*,$$

kur

(11) $$G(x) = \begin{cases} k_g\left(c_1 - \mu x^3 - c^* e^{\Gamma/x}\right)^g, & \text{jei } c_1 - \mu x^3 > c^* e^{\Gamma/x} \\ -k_d\left(c^* e^{\Gamma/x} - (c_1 - \mu x^3)\right)^d, & \text{jei } c^* e^{\Gamma/x} > c_1 - \mu x^3 \end{cases}$$

Tipiškos fizikinių konstantų reikšmės yra tokios:

$c^* = 4 \cdot 10^{-6} \frac{kmol}{m^3}$, $\Gamma = 4 \cdot 10^{-9} m$

$\rho = 6473 \frac{kg}{m^3}$, $k_g = k_d = 5 \cdot 10^{-2}$, $d = 1$

$g = 1$ arba $g = 2$, $c_0 = 1{,}05 c^*$

$x^* = 10^{-7} m$ arba $10^{-8} m$, $\mu = 10^{19}$ ar $\mu = 10^{16}$

Sidabro bromido kilomolis yra 188 kg.

3. Vienodo dydžio kristalai

Tegul turime situaciją, kada visi kristalai ~~tokki~~ grūdeliai yra vienodo dydžio x^*. Kristalai didės arba mažės pagal (10) ir (11).

Tie taškai x, kur σ keičia ženklą, t.y., kur

$$(12) \quad \mu x^3 + c^* e^{\Gamma/x} = c_1 \quad \left(= c_0 + \mu (x^*)^3\right)$$

vaidina labai svarbų rolę.

1 Teorema. Egzistuoja ne daugiau, kaip du teigiami (12) l. sprendiniai ξ_1, ξ_2 ($\xi_1 < \xi_2$).

Iš tikrųjų, tai išplaukia iš fakto, kad funkcija $f(x) = \mu x^3 + c^* e^{\Gamma/x}$ turi teigiamą antrąją išvestinę, kai $x > 0$, be to, $f(x) \xrightarrow[x \to 0]{} \infty$ ir $f(x) \xrightarrow[x \to \infty]{} \infty$.

(12) l. gali neturėti teigiamų sprendinių, bet dėl apibrėžtumo tarsime, kad ji turi du teigiamus sprendinius.

2 Teorema. Jei $x^* = \xi_1$ arba $x^* = \xi_2$, tai (10) l. sprendinys yra $x(t) \equiv x^*$.

Iš tikrųjų, $x(t) = x^*$ yra sprendinys, ir, kadangi galioja vienaties teorema, tai yra vienintelis sprendinys.

(5)

Pastebėsime, kad

$\mu x^3 + c^* e^{\Gamma/x} < c_1$, jei $\xi_1 < x < \xi_2$

$\mu x^3 + c^* e^{\Gamma/x} > c_1$, jei $x < \xi_1$ arba jei $x > \xi_2$

Iš to išplaukia, kad

$G(x) > 0$, jei $\xi_1 < x < \xi_2$

$G(x) < 0$, jei $x < \xi_1$ arba jei $x > \xi_2$

Tada

$\frac{dx}{dt} > 0$, jei $\xi_1 < x < \xi_2$

$\frac{dx}{dt} < 0$, jei $x < \xi_1$ arba jei $x > \xi_2$

Dalinim atveju, ~~kad~~

jei pradiniu momentu $x^* > \xi_2$, tai kristalas mažės prie visų $t > 0$.

3 Teorema. Jei $x^* > \xi_2$, tai $\lim_{t \to \infty} x(t) = \xi_2$

4 Teorema Jei $0 < x^* < \xi_1$, tai $x(t)$ yra griežtai mažėjanti tam tikrame laiko intervale $0 \le t \le t_0$ ir $x(t_0) = 0$

5 Teorema. Jei $\xi_1 < x^* < \xi_2$, tai $x(t)$ yra auganti funkcija prie visų teigiamų t , ir $\lim_{t \to \infty} x(t) = \xi_2$

Pastebėsime, kad 4 Teorema tvirtina, kad kristalai, mažesni už ξ_1 , ištirps per baigtinį laiką t_0.

Pavyzdys.

Tegul $g = d = 1$, $k_g = k_d = k$

Naudosime mikronus (μm) ilgio matavimui ir pikogramus (pg) masės matavimui

$1\,\mu m = 10^{-6} m$

$1\,pg = 10^{-12} g = 10^{-15} kg$

$1 \frac{g}{cm^3} = 1 \frac{pg}{\mu m}$

Tada gauname lygtį

(E) $\frac{dx}{dt} = k\left(c_1 - \mu x^3 - c^* e^{\Gamma/x}\right)$

Tegul laikas matuojamas sekundėmis

Toliau visada reikės rasti lygties

(19) $\mu x^3 + c^* e^{\Gamma/x} = c_1 \quad \left(= c_0 + \mu (x^*)^3\right)$

sprendinį, pavyzdžiui, taikant Niutono metodą

1. Uždavinys. Išspręsti (E) intervale $t \in [0, 0.5]$.

Paimti tokias konstantų reikšmes

$\Gamma = 4 \cdot 10^{-3} \mu m$

$\mu = 10^{-3}$

$c^* = 7.52 \cdot 10^{-7} \frac{pg}{(\mu m)^3}$

$c_0 = 1.05\, c^*$

$x^* = x(0) = 0.05\, \mu m$

$k = 5 \cdot 10^7$

$\Rightarrow k\mu = 5 \cdot 10^4$, $kc^* = 37.6$, $kc_1 = 45.73$

$\xi_1 = 2.16736 \cdot 10^{-2}$, $\xi_2 = 4.53479 \cdot 10^{-2} \Rightarrow x^* > \xi_2 > \xi_1$

2. Uždavinys. Prie tų pačių konstantų reikšmių paimti $x^* = 0.0975$, $\xi_1 = 4.84721 \cdot 10^{-3}$, $\xi_2 = 9.771616 \cdot 10^{-2}$, $\xi_1 < x^* < \xi_2$

3 Užd. $t \in [0, 0.16]$, $x^* = 0.08$ $k\mu = 5 \cdot 10^2$, $kc_1 = 39.736$

$\xi_1 = 8.3510 \cdot 10^{-2}$, $\xi_2 = 1.197 \cdot 10^{-1}$, pastebėsime, kad šiuo atveju $x^* < \xi_1 < \xi_2$.