Kristalų susidarymas (II)

3. Kelių dydžių kristalai

Nagrinėsime atvejį, kada tirpale yra N dydžių kristalų. Priminsime pagrindines formules:

Pradiniai ~~koncentracija~~ kristalų dydžiai $0 < x_1^* < x_2^* < \dots < x_N^*$

(5) $\frac{dx_j}{dt} = G(x_j, c(t))$ – jų kitimas laike

(6) Tirpalo koncentracija laiko momentu t

$$c(t) = c_0 + \sum_{j=1}^{N} \mu_j (x_j^*)^2 - \sum_{j=1}^{N} \mu_j x_j^3(t)$$

$\mu_j = \rho k_v \cdot M_j^*$, M_j^* – χ_j dydžio kristalų skaičius.

(7) ~~Bendra~~ Modelis bendruoju atveju

$$\frac{dx_j}{dt} = G_j(x_1, \dots, x_N), \quad j = 1, \dots N \quad \text{(lygčių sistema)}$$

(8) $x_j(0) = x_j^*$ – pradinės sąlygos

Be to, turėjome pažymėję

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

kur c_0 – pradinė tirpalo koncentracija,

c_1 – sidabro bromido kiekis tūrio vienete (nesvarbu, tirpalo ar kristalų pavidalo)

Kai $N = 1$, turėjome

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

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

$1 \le g \le 2$

$1 \le d \le 2$

Taigi, kelių kristalų dydžių atveju turėtume

$$(12)\quad \frac{dx_j}{dt} = G_j(x_j, c(t)) \equiv \begin{cases} k_g\left(c(t) - c^* e^{\Gamma/x_j(t)}\right)^g, & \text{jeigu } c(t) > c^* e^{\Gamma/x_j(t)} \\ -k_d\left(c^* e^{\Gamma/x_j(t)} - c(t)\right)^d, & \text{jeigu } c(t) < c^* e^{\Gamma/x_j(t)} \end{cases}$$

Leiskime, kad pradinė koncentracija yra didesnė už kritinę koncentraciją c^*

$$(13)\quad c_0 > c^*$$

Galime įsitikinti, kad nelygybė

$$(14)\quad c(t) > c^*$$

galioja visiems $t > 0$. Iš tikrųjų, jeigu $c(t)$ tampa lygi c^* tam tikru laiko momentu t_0, tai $\left.\frac{dc}{dt}\right|_{t=t_0} \le 0$. Iš kitos pusės,

$$(15)\quad \frac{dc}{dt} = -3\sum_{j=1}^{N} \mu_j x_j^2 \frac{dx_j}{dt} = -3\sum_{j=1}^{N} \mu_j x_j^2 G(x_j, c(t)) > 0,$$

kadangi laiko momentu t_0 turime

$$G(x_j, c(t)) < 0$$ (Realizuojasi būtent šis variantas, kadangi visada $e^{\Gamma/x} > 1$, kai $x > 0$)

Tokiu būdu gavome prieštarą. Taigi, jei $c_0 > c^*$, tai ir $c(t) > c^*$.

Taip pat pastebėsime, kad

$$(16)\quad c(t) < c_1$$

prie visų t, todėl

$$(17)\quad x_N(t) \le \left(\frac{c_1}{\mu_N}\right)^{\frac{1}{3}}$$

(Tai akivaizdu)

$$\sum_{j=1}^{N} \mu_j x_j^3(t) = c_1 - c(t)$$

$$\mu_N x_N^3(t) = c_1 - c(t) - \sum_{j=1}^{N} \mu_j x_j^3(t)$$

Todėl

$$\mu_N x_N^3(t) \le c_1$$

Kaip ir vienodo dydžio kristalų atveju, kai kurie kristalai visiškai ištirps per baigtinį laiką ir tuo būdu jie išnyks iš diferencialinių lygčių sistemos.

Pastebėsime, kad sprendinių $x_j(t)$ tvarka pagal dydį yra išlaikoma visada, kai tik $x_j(t)$ yra teigiamas, t.y., jei $x_{j+1} - x_j > 0$ ir $x_j > 0$ laiko momentu t, tai nelygybė $x_{j+1} - x_j > 0$ išliks teisinga, kai tik bus $x_j > 0$.

Iš tikrųjų, tai išplaukia iš nelygybės

$$\frac{d}{dt}(x_{j+1} - x_j) = G(x_{j+1}, c(t)) - G(x_j, c(t)) > 0$$

Pastaroji nelygybė reiškia, kad skirtumas

(18) $\quad x_{j+1}(t) - x_j(t)$ yra griežtai monotoniškai didėjantis

Kreivė $x = L^*(t)$ nusako, ar kristalai auga ar mažėja. Jeigu $x_j(t) > L^*(t)$, tai $x_j(t)$ auga, jei $x_j(t) < L^*(t)$, tai $x_j(t)$ mažėja.

Pažymėsime raide k, maksimalų kristalų dydžių numerį, kurie ištirpo per baigtinį laiką, sąlyginai, iki laiko momento $t = t_0$. Taigi, kai $t > t_0$, turėsime tiktai kristalus, kurių dydis yra

(19) $\quad x_{k+1}(t), \ldots, x_N(t)$

Šie kintamieji ir bus belikę diferencialinių lygčių sistemoje, kai $t > t_0$.

6 Teorema. Visi kristalai, mažesni už maksimalaus dydžio x_N kristalus, ištirps per baigtinį laiką, t.y., (19) formulėje $k+1$ negali būti mažesnis už N.

Įrodymas. Tarsime, kad $k+1 < N$ ir gausime prieštaravimą.

Dydžio $x_j(t)$ kristalas gal kirst, kirs kreivę $x = L^*(t)$ kelis kartus. Tačiau $x_N(t)$ gali kirsti $x = L^*(t)$ daugiausiai vieną kartą. Iš tikrųjų, susikirtimo taške $t = t_*$ turėsime

$$\frac{dx_N}{dt} = G(x_N, c(t)) = 0,$$

tuo tarpu kai $\frac{dL^*}{dt} < 0$ kadangi $\frac{dc}{dt} > 0$

(pastaroji nelygybė išplaukia iš (15), kur $k+1 \le j \le N$, ir kiekvienas G prie ~~[illegible]~~ $k+1 \le j \le N$ yra neigiamas)

Darome išvadą, kad prie tam tikro $t_* > t_0$

arba

$$(20) \quad x_N(t) > L^*(t) \text{ prie visų } t > t_*$$

arba

$$(21) \quad x_N(t) < L^*(t) \quad \forall\, t > t_*$$

Jeigu teisinga (21) nelygybė, tai

$$\frac{dx_N}{dt} < 0 \qquad \forall\, t > t_*$$

Jeigu teisinga (20) nelygybė, tai

$$\frac{dx_N}{dt} > 0 \qquad \forall\, t > t_*$$

Abiem atvejais $\lim\limits_{t\to\infty} x_N(t)$ egzistuoja.

(prisiminsime, kad $x_N(t)$ yra aprėžta pagal (17) formulę).

Iš (18) kai $j+1=N$ išplaukia kad $\lim\limits_{t\to\infty} x_{N-1}(t)$ taip pat egzistuoja, ir dėl tų pačių priežasčių $\lim\limits_{t\to\infty} x_j(t)$ egzistuoja visiems j $N \geq j \geq k+1$.

Iš $c(t)$ apibrėžimo ((6) f-lė)} taip pat išplaukia, kad $\lim\limits_{t\to\infty} c(t)$ taip pat egzistuoja

Sakykime, $x_j(\infty) = \lim\limits_{t\to\infty} x_j(t)$, $c(\infty) = \lim\limits_{t\to\infty} c(t)$

Pagal (18) turime

(22) $\quad x_{k+1}(\infty) < x_N(\infty)$.

Taigi,

$$G(x_{k+1}(\infty), c(\infty)) < G(x_N(\infty), c(\infty))$$

Iš čia išplaukia, kad bent vienas iš tų dviejų skaičių yra nelygus 0, sakykim

$$\eta \equiv G(x_{k+1}(\infty), c(\infty)) \neq 0$$

Taigi, dideliems t

$$\frac{d\,x_{k+1}(t)}{dt} = G(x_{k+1}(t), c(t)) \sim \eta,$$

iš ko darome išvadą, kad $\lim\limits_{t\to\infty} x_{k+1}(t)$ neegzistuoja, o tai yra prieštara.

Prieštaros išvengsime, jei tarsime, kad $k+1=N$, iš kur išplaukia teoremos teiginys.

Dabar aišku, kad

$x_1(t)$ ištirpsta iki laiko momento τ_1

$x_2(t)$ ——— " ——— τ_2

. . . .

$x_{N-1}(t)$ ——— " ——— τ_{N-1}

Kai $t > \tau_{N-1}$, turime jau išnagrinėtą vienodo dydžio kristalų situaciją.

4 Uždavinys. Apskaičiuoti $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{N-1}$. (Paimti $N=2$ ir konstantas anksčiau pateiktas).

5 Uždavinys. Apskaičiuoti $c(\infty)$. Ar $C^* < c(\infty) < c_1$? Atsakymas priklauso nuo pradinių sąlygų.

Reziumė

Išanalizavome kristalų augimo modelį naudodami paprastųjų dif. lygčių teorinius tyrimo metodus, įrodėme kai kurias matematines teoremas apie kristalų elgesį tirpale. Padarėme išvadą, kad per baigtinį laiką $t=\tau$ visi kristalai, išskyrus didžiausio dydžio, ištirpsta. Likę vienodo dydžio kristalai

— arba ištirpsta per baigtinį laiką

— arba konverguoja ~~iki baigtinio dydžio~~ į vieną iš baigtinių dydžių ξ_1 arba ξ_2 priklausomai nuo sąlygų laiko momentu $t=\tau$. Dif. lygčių sprendimo skaitiniai metodai leidžia apskaičiuoti kristalų galutinius dydžius.