



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΛΗΨΗ
ΕΝΑΝΤΙΟΜΕΡΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΚΑΘΑΡΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΠΛΗΘΥΣΜΩΝ:
ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΕΠΙΛΥΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ**

ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ ΗΛΙΟΠΟΥΛΟΥ

Επιβλέπων καθηγητής: ΜΙΧΑΗΛ ΚΑΒΟΥΣΑΝΑΚΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2020

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Μιχάλη Καβουσανάκη που με υποστήριξε στην εκπόνηση της. Ο κ. Καβουσανάκης με την πληθώρα των γνώσεων του στο αντικείμενο του προγραμματισμού και της μοντελοποίησης συστημάτων μου μετέδωσε σημαντικές πληροφορίες για τον κατάλληλο χειρισμό των δύσκολων σημείων και την υπερπήδηση εμποδίων. Παράλληλα, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τον χρόνο που μου αφιέρωσε για όποιο πρόβλημα είχα καθόλη την διάρκεια της εργασίας τόσο κατά την ανάπτυξη του μοντέλου όσο και κατά την συγγραφή.

Επίσης ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Ανδρέα Μπουντουβή, ο οποίος με την διδασκαλία των μαθημάτων του με ώθησε στο να επιδείξω ιδιαίτερο ενδιαφέρον στον τομέα και στο συγκεκριμένο θέμα. Οι γνώσεις που απέκτησα από τα μαθήματα αυτά είναι πολύτιμες και είχαν άμεσο αντίκτυπο στην διπλωματική εργασία. Τον ευχαριστώ για την όρεξη του να διδάξει και να εισάγει τους φοιτητές στον κόσμο των μαθηματικών και του προγραμματισμού.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους του καθηγητές της σχολής που μεταλαμπαδεύουν τις γνώσεις τους και την πολυετή τους εμπειρία στους νέους υποψήφιους μηχανικούς και αφήνουν το στίγμα τους στην πορεία που θα ακολουθήσουν.

Περίληψη

Σε πολλές βιομηχανίες επιδιώκεται η απομόνωση του προϊόντος και η απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών ώστε να επιτευχθούν οι απαιτούμενες προδιαγραφές του. Μια διαδεδομένη μέθοδος διαχωρισμού που χρησιμοποιείται για τον σκοπό αυτό είναι η κρυστάλλωση. Εφαρμογές της κρυστάλλωσης μπορεί να βρει κανείς σε αρκετούς τομείς όπως στην παραγωγή φαρμάκων, τροφίμων και λιπασμάτων. Συγκεκριμένα στον τομέα της φαρμακευτικής, η κρυστάλλωση μπορεί να θεωρηθεί ως η πιο σημαντική διεργασία καθώς πάνω από το 90% των φαρμάκων περιέχουν δραστική ουσία ή έκδοχο σε κρυσταλλική μορφή.

Ένα ζήτημα που απασχολεί τους επιστήμονες τα τελευταία χρόνια είναι το γεγονός ότι αρκετά φάρμακα περιέχουν και τις δύο μορφές εναντιομερών μιας δραστικής ουσίας. Λόγω αυστηρότερης νομοθεσίας όμως θα πρέπει να πραγματοποιείται ο διαχωρισμός τους καθώς η μια μορφή μπορεί να αποβεί επικίνδυνη για την υγεία. Ο διαχωρισμός αυτός είναι δύσκολος καθώς τα εναντιομερή έχουν τις ίδιες φυσικές ιδιότητες και για αυτό τον λόγο η επίτευξη εναντιοκαθαρότητας αποτελεί πρόκληση για την βιομηχανία. Πολλές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί προσπαθώντας να επιλύσουν το πρόβλημα αυτό οικονομικά και αποδοτικά, και μια από αυτές είναι η κρυστάλλωση.

Η συγκεκριμένη εργασία έχει ως στόχο τη μελέτη της κρυστάλλωσης για τον διαχωρισμό των εναντιομερών. Η κρυστάλλωση όμως είναι μια σύνθετη διεργασία που αποτελείται από τους μηχανισμούς της ανάπτυξης, της διαλυτοποίησης, της ρακεμοποίησης, της διάσπασης και της συσσωμάτωσης. Κάθε ένας από αυτούς επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο το φαινόμενο και άρα το τελικό αποτέλεσμα. Για να κατανοηθεί η επίδραση του κάθε μηχανισμού ξεχωριστά είναι απαραίτητη η δημιουργία μοντέλων. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η διεργασία μοντελοποιείται με χρήση ισοζυγίων πληθυσμών που επιλύονται αριθμητικά με χρήση της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων. Για την ευκολότερη διαχείριση του μοντέλου δημιουργείται επίσης ένα γραφικό περιβάλλον χρήστη στο MATLAB.

Abstract

Many industries seek to isolate their products and remove impurities in order to achieve the required specifications. A common separation method used for this purpose is crystallization. Applications of crystallization can be found in several areas such as the production of medicines, food and fertilizers. Specifically, in the field of pharmaceuticals, crystallization can be considered as the most important process as more than 90% of drugs contain active substance or excipient in crystalline form.

One issue that concerns scientists in recent years is that several drugs contain both forms of enantiomers of a substance. Due to stricter legislation, however, they must be separated as one form can be harmful to the human body. This separation is considered to be difficult as enantiomers have the same physical properties and that is why achieving enantiopurity is a challenge for the industry. Many methods have been used to solve this problem economically and efficiently, one of which is crystallization.

The purpose of this diploma thesis is the study of crystallization for the separation of enantiomers. Crystallization, however, is a complex process consisting of the mechanisms of growth, dissolution, racemization, attrition and agglomeration. Each of them affects the phenomenon and therefore the end result in a different way. To understand the effect of each mechanism separately, it is necessary to develop and solve models. In this case, the process is modelled using population balances, which are solved numerically with the finite element method. To easily display the results, a graphical user interface (GUI) in MATLAB is also created so that an external user can use with ease.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	3
Περίληψη	4
Abstract.....	5
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	8
1.1 Γενικά	8
1.2 Εναντιομερή- Οπτική ενεργότητα	10
1.3 Εφαρμογές κρυστάλλωσης	12
Κεφάλαιο 2: Κύριοι μηχανισμοί κρυστάλλωσης.....	15
2.1 Διαλυτότητα και υπερκορεσμός κρυστάλλων	15
2.2 Πυρήνωση.....	17
2.3 Ανάπτυξη κρυστάλλων	21
2.4 Ωρίμανση Ostwald	22
2.5 Διάσπαση.....	23
2.6 Ρακεμοποίηση	24
2.7 Συσσωμάτωση	26
Κεφάλαιο 3: Χαρακτηριστικά μεγέθη του πληθυσμού κρυστάλλων	27
Κεφάλαιο 4: Ισοζύγια Πληθυσμών	30
Κεφάλαιο 5: Αριθμητική επίλυση ισοζυγίων πληθυσμών κρυστάλλων.....	37
5.1 Επίλυση συστήματος διαφορικών εξισώσεων	37
5.2 Μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων.....	39
5.3 Υπολογισμός ολοκληρωμάτων	43
Κεφάλαιο 6: Δημιουργία του Graphical User Interface(GUI)	45
6.1 Δεδομένα εισόδου και εκτέλεση κώδικα	45
6.2 Επεξεργασία αποτελεσμάτων	46
6.3 Επιμέρους στοιχεία του GUI	47
Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα.....	51
7.1 Επίδραση του αρχικού μέσου μεγέθους των κρυστάλλων	52
7.2 Επίδραση της αρχικής τυπικής απόκλισης	62
7.3 Επίδραση του αρχικού όγκου των κρυστάλλων.....	65
7.4 Επίδραση του αρχικού βαθμού εναντιομέρειας	68
7.5 Επίδραση της διαλυτότητας.....	71
7.6 Επίδραση της παραμέτρου α (χαρακτηριστικό μήκος λόγω τριχοειδών φαινομένων).....	74
7.7 Επίδραση της ύπαρξης του μηχανισμού ρακεμοποίησης και της σταθεράς του	75
7.8 Επίδραση του μηχανισμού της διάσπασης με ανάδευση	80

7.9 Επίδραση του αργού σταδίου της ανάπτυξης	83
Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	85
8.1 Συμπεράσματα.....	85
8.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	87
Βιβλιογραφία	88
Παράρτημα 1-Κώδικας για επίλυση των διαφορικών εξισώσεων του συστήματος.....	90
Παράρτημα 2- Κώδικας του GUI.....	97

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Στη συγκεκριμένη ενότητα ορίζεται η διεργασία της κρυστάλλωσης, αναλύεται η σημασία της και αναφέρονται εφαρμογές της σε διάφορους τομείς. Επιπρόσθετα, σε αυτήν εισάγονται ως έννοια τα εναντιομερή, περιγράφονται τα χαρακτηριστικά τους, εξετάζεται η ανάγκη για τον διαχωρισμό τους και οι μέθοδοι που μπορούν να επιτύχουν αυτό το αποτέλεσμα.

1.1 Γενικά

Η κρυστάλλωση είναι μια φυσική διεργασία διαχωρισμού όπου μια στερεή φάση αποτελούμενη από κρυστάλλους διαχωρίζεται από το υγρό διάλυμα. Το προϊόν είναι συνήθως οι κρύσταλλοι οι οποίοι πρέπει να πληρούν μια σειρά προδιαγραφών για την κατανομή μεγέθους, το σχήμα, το βαθμό συσσωμάτωσης και την καθαρότητά τους (A. Lewis, 2015), (H. J. M. Kramer, 2000). Οι προδιαγραφές αυτές είναι απαραίτητες τόσο για την μετέπειτα επεξεργασία τους (φιλτράρισμα, πλύσιμο, ξήρανση) όσο και για την τελική τους χρήση (Rasmuson, 2009). Οι κρύσταλλοι μπορούν να οριστούν ως στερεές μορφές με ομοιόμορφη χημική σύσταση που διαμορφώνονται από επίπεδες έδρες, οι οποίες σχηματίζουν συγκεκριμένες γωνίες. Δομική μονάδα τους μπορεί να είναι άτομα, ιόντα, οι ομάδες ιόντων ή μορίων και έχουν μια επαναλαμβανόμενη διάταξη και στις τρεις διαστάσεις (Μπεάζη-Κατσιώτη, 2015).

Η μελέτη της κρυστάλλωσης και των μηχανισμών της είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανίες και το αποτέλεσμα της διεργασίας είναι ευαίσθητο ως προς τις συνθήκες, όπως η θερμοκρασία, η συγκέντρωση της ουσίας που κρυσταλλώνεται και η παρουσία άλλων ενώσεων στο μίγμα. Μία από τις βιομηχανίες που βασίζονται στην κρυστάλλωση είναι η φαρμακοβιομηχανία για την παρασκευή δραστικών ουσιών (Active Pharmaceutical Ingredients), καθώς αυτές βρίσκονται σε μεγάλο ποσοστό σε κρυσταλλική μορφή. Σημαντικό ζήτημα στη συγκεκριμένη περιοχή αποτελεί η κρυστάλλωση των ενώσεων σε δύο εναντιομερή, ενώσεις δηλαδή που έχουν τον ίδιο χημικό τύπο αλλά διαφορετική στερεοχημική διάταξη, πιο συγκεκριμένα ενώσεις που δεν είναι πανομοιότυπες με το κατοπτρικό τους είδωλο και δεν εμφανίζουν επίπεδο συμμετρίας.

Τα δύο εναντιομερή ονομάζονται S(από το sinister, σημαίνει αριστερά) και R(από το rectus, σημαίνει δεξιά). Τα S και R δημιουργούνται σε ίσες ποσότητες με διεργασίες παραγωγής που χρησιμοποιούν πρώτες ύλες χωρίς εναντιομέρεια σε ένα περιβάλλον που δεν ευνοεί την παραγωγή

του ενός εναντιομερούς έναντι του άλλου. Παρόλα αυτά πολλές σημαντικές ενώσεις για τα βιολογικά συστήματα όπως το ανθρώπινο σώμα συναντώνται σε μία από τις δύο μορφές (αμινοξέα, σάκχαρα, νουκλεοτίδια) (SJ Mohan, 2009). Επιπλέον, η φαρμακευτική δράση είναι αποτέλεσμα φαρμακολογικών και φαρμακοκινητικών διεργασιών κατά την είσοδο, δράση και έξοδο της ένωσης από το σώμα. Υπάρχουν πολλές περιπτώσεις όπου διαφορετικά εναντιομερή διαθέτουν διαφορετική βιοδιαθεσιμότητα, μεταβολική συμπεριφορά και άρα διαφορετικά αποτελέσματα στις δράσεις τους με αποτέλεσμα οι μεταβολικές και ρυθμιστικές οδοί να είναι ευαίσθητες ως προς τη στερεοχημεία. Για αυτό τον λόγο είναι επιθυμητός ο διαχωρισμός αυτού του μίγματος και η παραλαβή ενός μόνο εναντιομερούς, αυτού που έχει την θεραπευτική δράση (N. M Maier, 2001). Το ακατάλληλο εναντιομερές είτε δεν θα έχει κάποια χρήση είτε σε χειρότερο σενάριο θα έχει αρνητικές επιδράσεις στον οργανισμό. Ένα παράδειγμα είναι η θαλιδομίδη της οποίας το R εναντιομερές χρησιμοποιείται σαν ηρεμιστικό ενώ το S εναντιομερές δημιουργεί τερατογενέσεις σε νεογνά που εκτίθενται σε αυτό κατά την διάρκεια της εγκυμοσύνης (SJ Mohan, 2009).

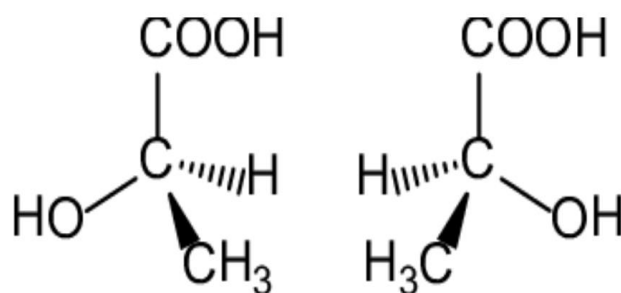
Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι διαχωρισμού δύο εναντιομερών πέρα από την κρυστάλλωση όπως είναι η χρωματογραφία (υγρή, αέρια ή υψηλής απόδοσης), η χρήση εναντιο εκλεκτικών μεμβρανών, η κινητική ανάλυση (kinetic resolution), οι βιομετατροπές (biotransformations), η ασύμμετρη σύνθεση. Κριτήρια για την επιλογή μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα αποτελούν η θερμική σταθερότητα, η κατάλληλη εναντιοεκλεκτικότητα, η ικανότητα να επεξεργαστεί μεγάλες ποσότητες και η χημική αδράνεια της μεθόδου. Επιπρόσθετα, είναι σημαντικό να ληφθούν υπόψη και οικολογικοί / οικονομικοί παράγοντες. Για παράδειγμα η χρωματογραφία χρειάζεται μεγάλες ποσότητες κινητής φάσης και συνεπώς απαιτούνται μέθοδοι ανακύκλωσης, ενώ όταν χρησιμοποιείται η κρυστάλλωση η ύπαρξη του μηχανισμού της ρακεμοποίησης ο οποίος θα αναλυθεί στην συνέχεια της εργασίας είναι ωφέλιμη. Γενικά, η κρυστάλλωση αποτελεί μία απλή και προσιτή οικονομικά μέθοδο και για το λόγο αυτό συγκεντρώνει μεγάλο ενδιαφέρον και γενικότερα προτιμάται ως μια αξιόπιστη μέθοδος (N. M Maier, 2001).

Παρόλα αυτά, η κρυστάλλωση δεν είναι κατάλληλη για όλα τα είδη των κρυστάλλων που προκύπτουν από εναντιομερή. Σημαντική προϋπόθεση για τη χρήση αυτής της μεθόδου είναι οι κρύσταλλοι που δημιουργούνται να περιέχουν μόνο το ένα εναντιομερές, δηλαδή να είναι οι ίδιοι εναντιοκαθαροί. Αυτή η κατηγορία ονομάζεται συσσωματώματα (coglomerates) και οι ενώσεις που κρυστάλλωνονται με αυτόν τον τρόπο απαρτίζουν μικρό ποσοστό των συνολικών συστημάτων. Αν οι κρύσταλλοι είναι σε μορφή ρακεμικών μιγμάτων (racemic compounds)

δηλαδή περιέχουν ίσες ποσότητες από το κάθε εναντιομερές τότε ο διαχωρισμός τους με κρυστάλλωση δεν μπορεί να είναι άμεσος (Κ. J. Carpenter, 2004). Στην συνέχεια παρουσιάζονται περισσότερες πληροφορίες για τα εναντιομερή με στόχο την καλύτερη κατανόηση τους.

1.2 Εναντιομερή- Οπτική ενεργότητα

Στερεοϊσομέρεια είναι το φαινόμενο κατά το οποίο δύο ή περισσότερες ενώσεις έχουν ίδιο μοριακό και συντακτικό τύπο, αλλά διαφορετικούς στερεοχημικούς τύπους. Ειδική κατηγορία στερεοϊσομέρειας αποτελεί το μόριο που δεν είναι πανομοιότυπο με το κατοπτρικό του είδωλο και ονομάζεται εναντιομερές ή αλλιώς χειρόμορφο. Τα εναντιομερή σχετίζονται μεταξύ τους όπως τα δύο χέρια του ανθρώπινου σώματος, δηλαδή δεν είναι δυνατόν να τοποθετήσεις το ένα πάνω στο άλλο και να συμπέσουν όλες οι ομάδες τους (McMurty, 1996). Όταν βρίσκονται σε συμμετρικό περιβάλλον έχουν ταυτόσημες φυσικές και χημικές ιδιότητες δηλαδή ίδιες διαλυτότητες, ίδια σημεία ζέσεως και τήξεως γεγονός που κάνει το διαχωρισμό τους δύσκολο (Κ. J. Carpenter, 2004). Η μόνη ιδιότητα στην οποία διαφέρουν είναι η ικανότητα τους να στρέφουν το πολωμένο φως που θα αναλυθεί στην συνέχεια. Ένα μόριο δεν μπορεί να είναι χειρόμορφο αν έχει επίπεδο συμμετρίας, όπου επίπεδο συμμετρίας θεωρείται το επίπεδο που τέμνει ένα αντικείμενο με τρόπο τέτοιο που το μισό μόριο να αποτελεί ακριβές είδωλο του άλλου μισού. Ο συνηθέστερος λόγος στον οποίο οφείλεται η εναντιομέρεια στα οργανικά μόρια είναι η ύπαρξη ενός ατόμου άνθρακα συνδεδεμένου με τέσσερις διαφορετικές ομάδες όπως συμβαίνει για παράδειγμα στο γαλακτικό οξύ (βλ. Εικόνα 1.1). Οι άνθρακες που περιγράφηκαν καλούνται ασύμμετρα ή στερεογονικά κέντρα.



Εικόνα 1.1: Τα δύο εναντιομερή του γαλακτικού οξέος

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, το κάθε εναντιομερές στρέφει διαφορετικά το πολωμένο φως δηλαδή του φωτός για το οποίο το επίπεδο ταλάντωσης του ηλεκτρικού πεδίου είναι το ίδιο για όλα τα φωτόνια. Το τυχαίο φως θεωρείται μη πολωμένο και μετατρέπεται σε πολωμένο μόλις περάσει από μια συσκευή που ονομάζεται πολωτής. Έχει παρατηρηθεί πως όταν μια δέσμη πολωμένου φωτός διέλθει από διάλυμα ορισμένων οργανικών ουσιών όπως η ζάχαρη ή η καμφορά το επίπεδο πόλωσης στρέφεται. Την παραπάνω ιδιότητα την εκδηλώνουν μόνο οι οπτικά ενεργές ουσίες. Το μέγεθος της στροφής συμβολίζεται με α , εκφράζεται σε μοίρες και μετράται με πολωσίμετρο. Το μέγεθος αυτό εξαρτάται από της συγκέντρωση του δείγματος (c), το μήκος της κυψελίδας στην οποία τοποθετείται (l) και από το μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου φωτός. Καθώς υπάρχουν οι παραπάνω εξαρτήσεις για να είναι δυνατή η σύγκριση δύο στροφών μεταξύ τους πρέπει να επικρατούν κατά τη μέτρηση οι ίδιες συνθήκες. Γι αυτόν τον λόγο εισάγεται η παράμετρος της ειδικής στροφής $[\alpha]_D$ η οποία ορίζεται ως η στροφή μιας ένωσης σε μήκος κύματος 589 nm, μήκος κυψελίδας 1 dm και συγκέντρωση δείγματος 1 g/ml. Η σχέση που συνδέει την ειδική στροφή με την παρατηρούμενη στροφή σε κάθε πείραμα είναι η ακόλουθη:

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha \text{ (μοίρες)}}{l \text{ (dm)} * c \text{ (}\frac{\text{g}}{\text{ml}}\text{)}} \quad (1.1)$$

Με αυτόν τον τρόπο προκύπτει μια φυσική σταθερά χαρακτηριστική για κάθε διάλυμα.

Ενδιαφέρον εκτός από το μέτρο της στροφής έχει και η διεύθυνσή της. Κάποια οπτικώς ενεργά μόρια στρέφουν το πολωμένο φως προς τα δεξιά και καλούνται δεξιόστροφα (D), ενώ άλλα το στρέφουν αριστερά και ονομάζονται αριστερόστροφα (L). Οπτική ενεργότητα εμφανίζουν διαλύματα που περιέχουν χειρόμορφες ενώσεις και το ένα εναντιομερές είναι σε περίσσεια σε σχέση με το άλλο. Το ένα εναντιομερές στρέφει το πολωμένο φως προς τη μια κατεύθυνση και το δεύτερο προς την αντίθετη, δηλαδή η ειδική στροφή που προκαλούν έχει το ίδιο μέγεθος αλλά αντίθετο πρόσημο. Αν το διάλυμα περιέχει ίσες ποσότητες από τα δύο εναντιομέρη τότε είναι οπτικά ανενεργό ($\alpha=0$) (McMurry, 1996). Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η σύνδεση της στροφής του πολωμένου φωτός που παρατηρείται με τον % βαθμό εναντιομέρειας ή την % οπτική καθαρότητα. Το μέγεθος αυτό ποσοτικοποιεί το βαθμό στον οποίο ένα δείγμα περιέχει το ένα από τα δύο εναντιομερή σε μεγαλύτερη ποσότητα και υπολογίζεται ως:

$$ee\% = \frac{[\alpha]_{D_{obs}}}{[\alpha]_{D_{max}}} = \frac{\text{Ειδική στροφή μίγματος}}{\text{Ειδική στροφή καθαρού εναντιομερούς}} \quad (1.2)$$

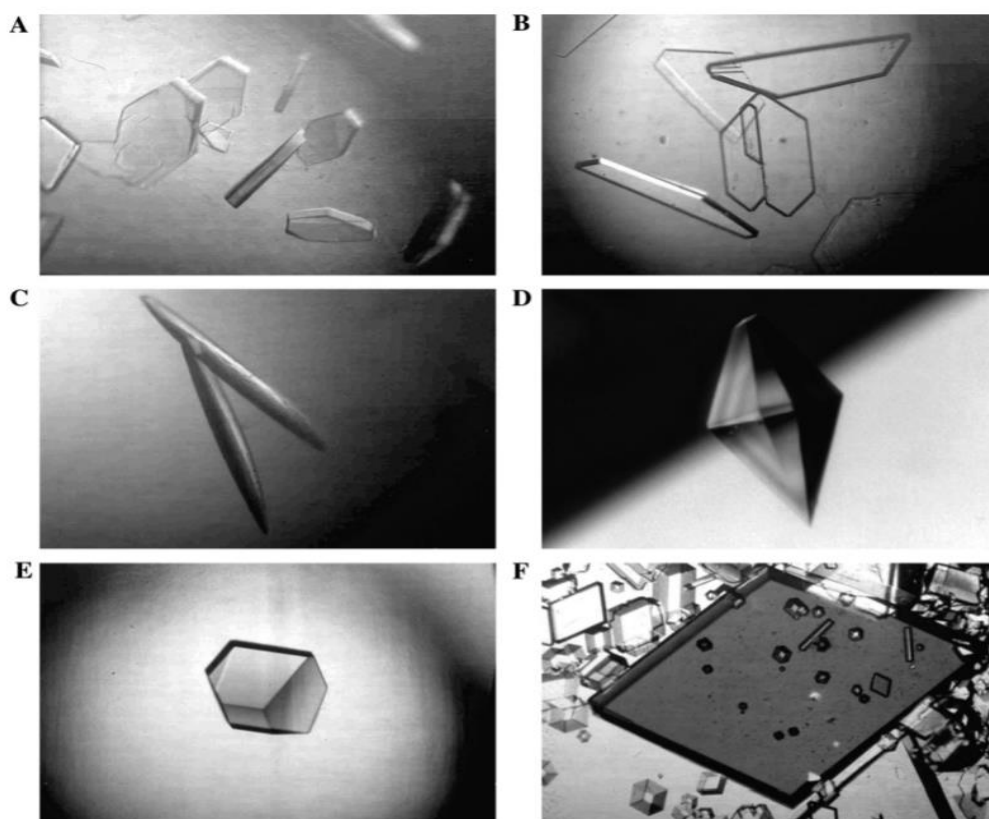
Για τον υπολογισμό του % βαθμού εναντιομέρειας για τους κρυστάλλους στο διάλυμα, δηλαδή για τη στερεή φάση χρησιμοποιείται στην εργασία η ακόλουθη σχέση:

$$ee\% = \frac{\mu_{3,D} - \mu_{3,L}}{\mu_{3,D} + \mu_{3,L}} \quad (1.3)$$

όπου $\mu_{3,i}$ με $i=D,L$ είναι η ροπή τρίτης τάξης που αντιστοιχεί στον όγκο του κάθε εναντιομερούς στην στερεή φάση. Ο βαθμός εναντιομέρειας ενός διαλύματος που περιέχει μόνο το ένα εναντιομερές θα έχει μέτρο ίσο με ένα. Εάν περιέχεται μόνο το D τότε από την σχέση (1.3) ο βαθμός εναντιομέρειας θα είναι +1 ενώ αν περιέχει μόνο το L τότε θα είναι -1. Το 50:50 μίγμα των δύο εναντιομερών καθώς δεν έχει στροφή και καθώς οι όγκοι των κρυστάλλων είναι ίσοι σε αυτήν την περίπτωση από τις εξισώσεις (1.2) και (1.3) προκύπτει ότι ο βαθμός εναντιομέρειας είναι μηδέν (M. Igglund, A Population Balance Model for Chiral Resolution via Viedma Ripening, 2011).

1.3 Εφαρμογές κρυστάλλωσης

Η κρυστάλλωση έχει πληθώρα εφαρμογών τόσο σε εργαστηριακή όσο και σε βιομηχανική κλίμακα. Όσον αφορά την πρώτη, η κρυστάλλωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της δομής και την απομόνωση των πρωτεϊνών. Η ανάλυση των πρωτεϊνών μέχρι σήμερα πραγματοποιείται κυρίως με κρυσταλλογραφία ακτίνων X, η οποία βασίζεται στην ύπαρξη κρυστάλλων κατάλληλου μεγέθους και ποιότητας. Αυτές τις προϋποθέσεις έρχεται να καλύψει η κρυστάλλωση με διάφορες μεθοδολογίες. Στην Εικόνα 1.2 μπορούν να παρατηρηθούν διάφοροι κρύσταλλοι πρωτεϊνών και ιόν οι οποίοι έχουν διαμορφωθεί για την χρήση τους σε διάθλαση με ακτίνες X (McPherson, 2004).



Εικόνα 1.2: Κρύσταλλοι πρωτεϊνών και ιόν. (McPherson, 2004)

Σε βιομηχανική κλίμακα η κρυστάλλωση έχει εφαρμογές στην παραγωγή χύδην χημικών (bulk chemicals) όπως είναι η σουκρόζη και πολλά ανόργανα άλατα (χλωριούχα, θειικά , χλωρικά) (Rasmuson, 2009) , στην παραγωγή λιπασμάτων όπως το νιτρικό αμμώνιο, το χλωριούχο κάλιο και η ουρία, καλλυντικών, φαρμάκων, τροφίμων αλλά και προϊόντων στον τομέα της ηλεκτρονικής (A. Lewis, 2015). Το πιο γνωστό χύδην χημικό που παράγεται με κρυστάλλωση είναι το επιτραπέζιο αλάτι, καθώς παγκοσμίως η παραγωγή του ξεπερνά τους 10^8 τόνους κάθε χρόνο. Ο διαχωρισμός του αλατιού από το νερό γίνεται με εξάτμιση. Σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία το διάλυμα είναι στο σημείο βρασμού του, όπου το νερό εξατμίζεται ενώ στο υπόλοιπο διάλυμα αυξάνεται η συγκέντρωση του αλατιού. Αποτέλεσμα αυτών είναι η έναρξη της πυρήνωσης και η ανάπτυξη των κρυστάλλων (H.J.M Kramer, 2005).

Στη φαρμακοβιομηχανία η κρυστάλλωση έχει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία διαχωρισμού εναντιομερών, στην παραγωγή ενεργών φαρμακευτικών συστατικών (API) και σε μεθόδους χορήγησης φαρμάκων όπως είναι η ελεγχόμενη χορήγηση μέσω εισπνοής και ενδοφλέβιας ένεσης. Πιο συγκεκριμένα, σε φάρμακα που χορηγούνται από τον πνεύμονα η σωστή διαδικασία της κρυστάλλωσης είναι κρίσιμη καθώς η κατανομή μεγέθους των κρυστάλλων πρέπει να χαρακτηρίζεται από μικρή διασπορά (στενή κατανομή). Μεγαλύτερα μεγέθη κρυστάλλων από το

προβλεπόμενο δεν θα φτάσουν στις κατάλληλες περιοχές (βρόγχος και κυψελίδες) και μικρότερα μπορεί να περάσουν μέσα από τον ιστό του πνεύμονα (A. Y. Lee, 2006).

Στα τρόφιμα ο έλεγχος της κρυστάλλωσης είναι καθοριστικός για την ποιότητα των προϊόντων και το χρόνο ζωής τους στο ράφι. Σε μερικά τρόφιμα η ύπαρξη κρυστάλλων είναι επιθυμητή ενώ σε άλλα πρέπει να αποφεύγεται. Για παράδειγμα, η ύπαρξη κρυστάλλων κακάου στην σοκολάτα είναι σημαντικός παράγοντας στη γεύση της, ενώ οι κρύσταλλοι λακτόζης στο παγωτό δημιουργούν δυσάρεστη υφή που το καθιστά ακατάλληλο. Ακατάλληλες επίσης γίνονται και άλλες τροφές όπως το τυρί τσένταρ, κάποιες καραμέλες και σκληρά ζαχαρωτά με την εμφάνιση κρυστάλλων κατά την αποθήκευσή τους (Hartel, 2013).

Στον τομέα της ηλεκτρονικής η κρυστάλλωση πολυμερών χρησιμοποιείται για την παραγωγή λεπτών φιλμ τα οποία είναι απαραίτητα σε εφαρμογές, όπως η κατασκευή transistors και ηλιακών κελιών. Για παράδειγμα τα λεπτά φιλμ perovskite που χρησιμοποιούνται ως φωτοβολταϊκά είναι ευαίσθητα όσον αφορά την μορφολογία τους. Η μορφολογία που ελέγχεται από τη διεργασία της κρυστάλλωσης έχει μεγάλη επίδραση στην απόδοση του ηλιακού κελιού, καθώς μια κακή μορφολογία (λιγότερο λεία εξωτερική επιφάνεια) έχει ως συνέπεια ηλεκτρικά βραχυκυκλώματα. Γι' αυτό τον λόγο δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στον έλεγχο της πυρήνωσης και της ανάπτυξης των κρυστάλλων (P. Liang, 2014). Όπως και στα ηλιακά κελία έτσι και στα transistors παράμετροι της κρυστάλλωσης επηρεάζουν την απόδοση. Σε αυτήν την περίπτωση το μέγεθος των κρυστάλλων στον ημιαγωγό που χρησιμοποιείται είναι εκείνο που πρέπει να ρυθμιστεί κατάλληλα (S. S. Lee, 2009). Στο επόμενο κεφάλαιο θα αναλυθούν οι μηχανισμοί της κρυστάλλωσης με στόχο να κατανοηθεί περισσότερο αυτό το τόσο διαδεδομένο από θέμα εφαρμογών φαινόμενο.

Κεφάλαιο 2: Κύριοι μηχανισμοί κρυστάλλωσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην εισαγωγή, η κρυστάλλωση είναι μια περίπλοκη διεργασία. Πολλοί μηχανισμοί λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια του φαινομένου με αποτέλεσμα χωρίς τη συστηματική ανάλυση του καθενός να μην μπορεί να κατανοηθεί και προβλεφθεί το αποτέλεσμα. Σε αυτήν την ενότητα λοιπόν, παρουσιάζονται και αναλύονται οι επιμέρους μηχανισμοί της κρυστάλλωσης, καθώς και οι εξισώσεις που περιγράφουν τη δυναμική τους συμπεριφορά.

2.1 Διαλυτότητα και υπερκορεσμός κρυστάλλων

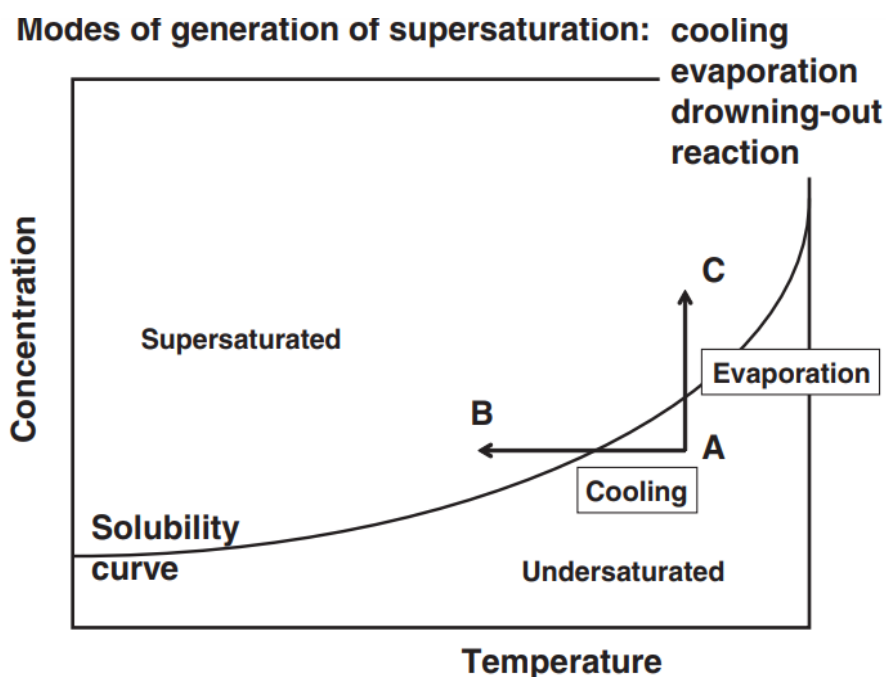
Ως διαλυτότητα ορίζεται η μέγιστη ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη σε ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Το μέγεθος αυτό είναι σημαντικό στη διεργασία της κρυστάλλωσης καθώς βασική προϋπόθεση και κινητήριο δύναμη για την πραγματοποίησή της είναι η ύπαρξη υπερκορεσμού, δηλαδή η ύπαρξη μεγαλύτερης συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα από αυτήν που επιτρέπει η διαλυτότητά της. Σε αυτήν την περίπτωση το σύστημα δεν είναι θερμοδυναμικά ευσταθές και οδηγείται στην ευστάθεια με την δημιουργία κρυστάλλων.

Η κρυστάλλωση λοιπόν μπορεί να λάβει χώρα είτε με αύξηση της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας είτε με μείωση της διαλυτότητας της. Η πρώτη μέθοδος μπορεί να πραγματοποιηθεί με την αφαίρεση ποσότητας του διαλύτη μέσω εξάτμισης. Η δεύτερη μέθοδος από την άλλη πλευρά μπορεί να πραγματοποιηθεί με:

- Ψύξη του διαλύματος για συστήματα που η διαλυτότητα μειώνεται με μείωση της θερμοκρασίας. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις όπως είναι οι φαρμακευτικές ενώσεις, καθώς παρατηρείται αύξηση της διαλυτότητας σε οργανικούς διαλύτες με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Προσθήκη άλλου διαλύτη που μπορεί να αναμειχθεί με τον αρχικό αλλά στον οποίο η ουσία ενδιαφέροντος έχει μικρή διαλυτότητα.
- Αλλαγή του pH.
- Χημική αντίδραση που αλλάζει τη φύση της διαλυμένης ουσίας (A. Khaliq El-Zhry El-Yafi, 2015)

Στο Σχήμα 2.1 απεικονίζεται η σχέση της διαλυτότητας με τη θερμοκρασία, η επίδραση της εξάτμισης και της ψύξης στην κατάσταση του διαλύματος καθώς και οι δύο περιοχές που οριοθετούνται από την καμπύλη κορεσμού (solubility curve): η περιοχή υπερκορεσμού και η

περιοχή που το διάλυμα δεν έχει κορεστεί. Στην περιοχή που το διάλυμα δεν έχει κορεστεί, δηλαδή στην περιοχή κάτω από την καμπύλη ο σχηματισμός κρυστάλλων δεν είναι δυνατός ενώ στην περιοχή υπερκορεσμού, που είναι πάνω από την καμπύλη κρύσταλλοι μπορούν να δημιουργηθούν. Αν ξεκινήσει κανείς με ένα διάλυμα που δεν έχει κορεστεί στο σημείο A, με εξάτμιση μεταφέρεται κάθετα στο σημείο C, όπου θα έχει την ίδια θερμοκρασία αλλά υψηλότερη συγκέντρωση καθώς η ποσότητα του διαλύτη θα είναι μικρότερη. Αντίθετα, αν ξεκινήσει από το σημείο A με ψύξη θα μεταφερθεί με οριζόντια κίνηση στο σημείο B, όπου η συγκέντρωση μένει σταθερή όμως αλλάζει η θερμοκρασία (Rasmuson, 2009).



Σχήμα 2.1: Καμπύλη διαλυτότητας σε διάγραμμα θερμοκρασίας-συγκέντρωσης (Rasmuson, 2009)

Η διαλυτότητα εξαρτάται επίσης και από το μέγεθος των κρυστάλλων (μόνο για μεγέθη $<10 \mu\text{m}$), καθώς μεγαλύτεροι κρύσταλλοι είναι γενικά πιο δύσκολο να διαλυθούν σε σχέση με τους μικρότερους σε μέγεθος, με αποτέλεσμα οι πρώτοι να μεγαλώνουν εις βάρος των δεύτερων. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται ωρίμανση Ostwald (Ostwald Ripening) και ευθύνεται για την δυσκολία παραγωγής μικρών κρυστάλλων ομοιόμορφου μεγέθους που είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τη φαρμακευτική βιομηχανία (Rasmuson, 2009). Το φαινόμενο της ωρίμανσης Ostwald θα αναλυθεί με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στη συνέχεια.

2.2 Πυρήνωση

Η πυρήνωση αποτελεί μια διεργασία δημιουργίας νέας φάσης και πιο συγκεκριμένα δημιουργίας κρυστάλλων σε υπερκορεσμένα διαλύματα. Το στάδιο αυτό καθορίζει κάποια χαρακτηριστικά των κρυστάλλων, όπως είναι η μορφή τους και η κατανομή των μεγεθών τους και κυριαρχεί ως μηχανισμός στην αρχή της κρυστάλλωσης όταν δεν υπάρχει στερεή φάση (J. Chen, 2011), (T. Vetter, 2013). Η θεωρία που επικρατεί εδώ και δεκαετίες για την εξήγηση του φαινομένου ονομάζεται κλασική θεωρία πυρήνωσης (Classical nucleation theory (CNT)). Η θεωρία αυτή υποστηρίζει ότι τοπικές διακυμάνσεις στη συγκέντρωση ευθύνονται για την εμφάνιση πυρήνων μιας δεύτερης φάσης η σταθερότητα των οποίων εξαρτάται από την ακτίνα τους (H. J. M. Kramer, 2000). Η εξάρτηση αυτή υφίσταται γιατί η αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος λόγω της δημιουργίας του πυρήνα είναι συνάρτηση της ακτίνας του. Αναλυτικότερα, η ελεύθερη ενέργεια (ΔG) που συνδέεται με τη μετατροπή σε άλλη φάση ισούται με το άθροισμα της ελεύθερης ενέργειας που σχετίζεται με την επιφάνεια (ΔG_s) και της ελεύθερης ενέργειας που σχετίζεται με τον όγκο των κρυστάλλων (ΔG_v) (J. Chen, 2011)

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v. \quad (2.1)$$

Ο όρος ΔG_v είναι αρνητικός και είναι το αποτέλεσμα της δημιουργίας του όγκου του πυρήνα ενώ ο όρος ΔG_s είναι θετικός και είναι το αποτέλεσμα της δημιουργίας της επιφάνειας του. Η σχέση (2.1) μετατρέπεται στην:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \Delta G_s, \quad (2.2)$$

από την οποία μπορεί να εξαχθεί η κρίσιμη ακτίνα (r_c), που είναι η ακτίνα που αντιστοιχεί στο μέγιστο της εξίσωσης και προκύπτει ως εξής:

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \rightarrow 8\pi r_c \Delta G_s - 4\pi r_c^2 \Delta G_v = 0, \quad (2.3)$$

$$r_c = -\frac{2\Delta G_s}{\Delta G_v}, \quad (2.4)$$

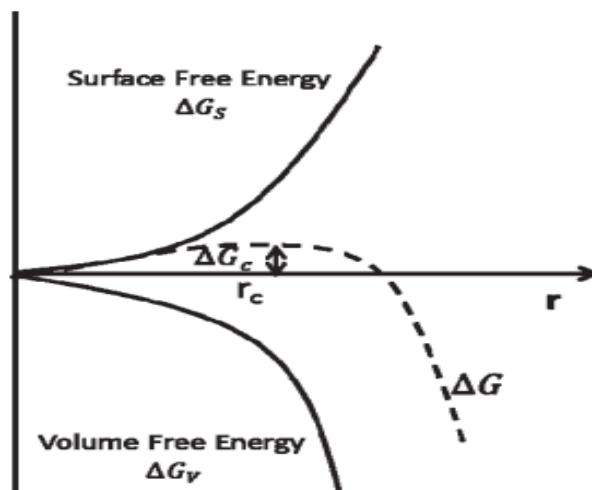
όπου:

r_c : η κρίσιμη ακτίνα του πυρήνα

ΔG_v : η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας που σχετίζεται με την δημιουργία του όγκου του πυρήνα ανά όγκο

ΔG_s : η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας που σχετίζεται με την δημιουργία της επιφάνειας του πυρήνα ανά επιφάνεια.

Για μικρές ακτίνες ο όρος της επιφανειακής ενέργειας υπερισχύει με αποτέλεσμα την αρχική αύξηση της ελεύθερης ενέργειας με την δημιουργία πυρήνων. Καθώς το μέγεθος αυξάνεται η ελεύθερη ενέργεια διέρχεται από το μέγιστο για ακτίνα r_c της και μετά μειώνεται. Αφότου διέλθει από το μέγιστο, η περαιτέρω ανάπτυξη των πυρήνων αρχίζει να γίνεται ενεργειακά ευνοϊκότερη. Στο Σχήμα 2.2 αναπαρίσταται η συσχέτιση της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας με την ακτίνα του πυρήνα όπως περιγράφηκε παραπάνω. (J. Chen, 2011)



Σχήμα 2.2: Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ως προς την ακτίνα του κρυστάλλου (J. Chen, 2011)

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί πως η κλασική θεωρία πυρήνωσης βασίζεται σε κάποιες παραδοχές. Ο πυρήνας αντιμετωπίζεται ως σφαιρικός και η επιφάνεια ως επίπεδη. Η πυκνότητα θεωρείται σταθερή και ανεξάρτητη από το μέγεθος ενώ οι δομικές μονάδες θεωρείται ότι οργανώνονται στον πυρήνα όπως στον τελικό κρύσταλλο. Οι παραδοχές αυτές όμως δεν είναι οι πιο κατάλληλες λόγω του μεγέθους του πυρήνα (μερικά νανόμετρα), του μικρού αριθμού των δομικών μονάδων που μπορεί να συμμετέχουν και του γεγονότος ότι ο πυρήνας μπορεί να οργανωθεί με διαφορετικό τρόπο από τον τελικό κρύσταλλο. Λόγω των παραπάνω προτείνεται συχνά στην βιβλιογραφία ενά πιο πρόσφατο μοντέλο, το μοντέλο της πυρήνωσης 2 βημάτων (J. Chen, 2011), (A. Y. Lee, 2006).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, υπάρχει ένα κρίσιμο μέγεθος του κρυστάλλου x_c στο οποίο επέρχεται ισορροπία μεταξύ των δύο αυτών ενεργειακών όρων (ΔG_S , ΔG_V) και εξαρτάται από τον υπερκορεσμό στο διάλυμα σύμφωνα με την σχέση:

$$x_c(S) = \frac{2k_a\gamma V_m}{3k_vRT \ln S} = \frac{a}{\ln S} \quad (2.5)$$

όπου:

$x_c(S)$ =κρίσιμο μέγεθος κρυστάλλου που δείχνει ποιόι κρύσταλλοι θα διαλυτοποιηθούν (μικρότεροι από $x_c(S)$) και ποιόι θα μεγαλώσουν (μεγαλύτεροι από $x_c(S)$) για συγκεκριμένη τιμή υπερκορεσμού.

$S = \frac{c}{c_\infty}$ βαθμός υπερκορεσμού.

c = η συγκέντρωση του διαλύματος.

c_∞ = η διαλυτότητα ενός απείρως μεγάλου σε μέγεθος κρυστάλλου (η διαλυτότητα όταν η εξάρτηση της από το μέγεθος είναι αμελητέα).

γ = επιφανειακή τάση (N/m).

$V_m = \frac{\text{μοριακή μάζα κρυστάλλων}}{\text{πυκνότητα κρυστάλλων}}$ μοριακός όγκος ($\frac{m^3}{mol}$).

k_a =παράγοντας σχήματος επιφάνειας.

k_v =παράγοντας σχήματος όγκου.

Οι παράγοντες σχήματος είναι μεγέθη που σχετίζονται με το σχήμα ενός αντικειμένου και είναι ανεξάρτητοι από τις διαστάσεις του. Για σφαιρικά σωματίδια τα οποία εξετάζονται στην εργασία αυτή ισχύει: $k_a = \pi$ και $k_v = \pi/6$.

R = παγκόσμια σταθερά αερίων ($\frac{J}{K \cdot mol}$).

T = απόλυτη θερμοκρασία (K).

$\alpha = \frac{2k_a\gamma V_m}{3k_vRT}$ =χαρακτηριστικό μήκος λόγω τριχοειδών φαινομένων που περιέχει όλες τις φυσικές παραμέτρους του κρυστάλλου.

Η σχέση (2.5) συμπεριλαμβάνει τους παράγοντες σχήματος και όγκου οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για σωματίδια που δεν είναι σφαιρικά. Η (2.5) μετατρέπεται στην εξίσωση Gibbs-Thomson στην οποία συσχετίζεται η διαλυτότητα με το μέγεθος του κρυστάλλου (M. Ståhl, 2004).

Εξίσωση Gibbs-Thomson :

$$S^* = \frac{c^*(x)}{c_\infty} = \exp\left(\frac{a}{x}\right), \quad (2.6)$$

όπου:

x = το χαρακτηριστικό μέγεθος του κρυστάλλου

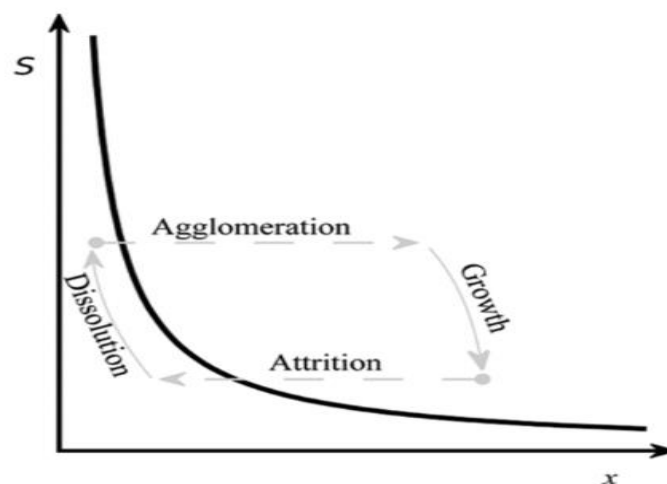
$c^*(x)$ = η διαλυτότητα κρυστάλλων μεγέθους x στο διάλυμα και η οποία μπορεί να απλοποιηθεί περαιτέρω στην:

$$S^* = 1 + \frac{a}{x}, \quad (2.7)$$

όπου:

S^* = η αδιαστατοποιημένη διαλυτότητα των κρυστάλλων μεγέθους x .

Οι σχέσεις (2.5), (2.6) καθορίζουν την καμπύλη στο Σχήμα 2.3 όπου φαίνεται το κρίσιμο μέγεθος συναρτήσει της συγκέντρωσης ή η διαλυτότητα συναρτήσει του μεγέθους των κρυστάλλων. Τα σημεία κάτω από την καμπύλη αντιστοιχούν σε κρυστάλλους που θα διαλυθούν ενώ τα σημεία πάνω από αυτήν κρυστάλλους που θα μεγαλώσουν.



Σχήμα 2.3: Η διαλυτότητα των κρυστάλλων σαν συνάρτηση του μεγέθους τους, x .

Από το Σχήμα 2.3 παρατηρείται ότι ο μηχανισμός της ανάπτυξης κρυστάλλων (Growth) μειώνει τον υπερκορεσμό καθώς “καταναλώνει” δομικές μονάδες για την αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων ενώ ο μηχανισμός της διαλυτοποίησης (Dissolution) αυξάνει τον υπερκορεσμό καθώς όταν κρύσταλλοι διαλυτοποιούνται αυξάνεται η συγκέντρωση της ένωσης στο διάλυμα. Οι μηχανισμοί της διάσπασης (Attrition) και της συσσωμάτωσης (Agglomeration) δεν επηρεάζουν την συγκέντρωση. Ο πρώτος δημιουργεί νέους κρυστάλλους μικρότερου μεγέθους και ο δεύτερος κρυστάλλους μεγαλύτερου μεγέθους από τους αρχικούς χωρίς να μεταβάλλεται η συγκέντρωση της ένωσης στο διάλυμα. Η συγκέντρωση μπορεί να αλλάξει με την επίδραση αυτών των μηχανισμών μόνο αν οι νέοι κρύσταλλοι που προκύπτουν έχουν χαρακτηριστικό μέγεθος τέτοιο ώστε να μετακινηθούν από την μια πλευρά της καμπύλης στην άλλη, δηλαδή αν από ευσταθής γίνει ασταθής ή το αντίθετο (M. Iggland, A Population Balance Model for Chiral Resolution via Viedma Ripening, 2011).

2.3 Ανάπτυξη κρυστάλλων

Η ανάπτυξη κρυστάλλων είναι η προσθήκη δομικών μονάδων στον κρύσταλλο και θεωρείται συχνά η αντίστροφη διεργασία από τη διαλυτοποίηση. Παρόλα αυτά, η ανάπτυξη κρυστάλλων γίνεται με πιο αργό ρυθμό από τη διαλυτοποίηση και εξαρτάται από το αρχικό μέγεθος του κρυστάλλου (A. Khaliq El-Zhry El-Yafi, 2015). Ο μηχανισμός αυτός αρχίζει να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο με την εμφάνιση των πρώτων κρυστάλλων και κυριαρχεί στη μείωση του υπερκορεσμού μετά από μικρό χρονικό διάστημα (T. Vetter, 2013). Δομικές μονάδες συνήθως προστίθενται σε προεξοχές της επιφάνειας καθιστώντας την αναπτύξη να προχωράει μέσα από ατελείς επιφάνειες που ολοκληρώνονται και νέες επιφάνειες που αρχίζουν. Μπορεί να περιγραφεί ως διεργασία δύο σταδίων. Το πρώτο στάδιο είναι η μεταφορά δομικών μονάδων μέσω διάχυσης προς την διεπιφάνεια κρυστάλλου / διαλύματος και το δεύτερο στάδιο είναι η ενσωμάτωση των δομικών μονάδων στην επιφάνεια του κρυστάλλου (Rasmuson, 2009), (M. Ståhl, 2004), (H. J. M. Kramer, 2000). Οποιοδήποτε από τα δύο αυτά στάδια μπορεί να είναι εκείνο που καθορίζει τον τελικό ρυθμό ανάπτυξης και εξαρτάται από ιδιότητες του διαλύτη όπως είναι το ιζώδες (A. Khaliq El-Zhry El-Yafi, 2015). Σε διάλυμα που θεωρείται πως το στάδιο της ενσωμάτωσης των κρυστάλλων είναι το πιο αργό, ο ρυθμός ανάπτυξης μπορεί να γραφεί ως εξής (M. Iggland, A Population Balance Model for Chiral Resolution via Viedma Ripening, 2011):

$$G_i(x) = k_g \left(\frac{c_i}{c_\infty} - 1 - \frac{a}{x} \right). \quad (2.8)$$

Ενώ στην περίπτωση που το στάδιο της διάχυσης είναι το καθοριστικό τότε ο ρυθμός γίνεται:

$$G_i(x) = k_g \frac{1}{x} \left(\frac{c_i}{c_\infty} - 1 - \frac{a}{x} \right), \quad (2.9)$$

όπου G_i = ρυθμός ανάπτυξης του εναντιομερούς i
 k_g = σταθερά ρυθμού ανάπτυξης

2.4 Ωρίμανση Ostwald

Η ωρίμανση Ostwald είναι μια αργή διαδικασία που ευθύνεται για την αλλαγή στην κατανομή μεγέθους του πληθυσμού των κρυστάλλων κυρίως προς το τέλος της κρυστάλλωσης και σχετίζεται όπως αναφέρθηκε παραπάνω με την εξάρτηση της διαλυτότητας από το μέγεθος των κρυστάλλων (M. Iggländ, Population Balance Modeling with Size-Dependent Solubility: Ostwald Ripening, 2012). Κατά το φαινόμενο, λόγω της μεγαλύτερης διαλυτότητας των μικρών κρυστάλλων, όπως φαίνεται και στην εξίσωση (2.6), διαλυτοποιούνται πιο εύκολα και τροφοδοτούν με δομικές μονάδες τους μεγαλύτερους. Οι μεγάλοι κρύσταλλοι γίνονται ολοένα και μεγαλύτεροι ενώ οι μικροί εξαφανίζονται. Το αποτέλεσμα της ωρίμανσης Ostwald είναι η ύπαρξη ενός μόνο κρυστάλλου, δηλαδή το σύστημα οδηγείται σε πλήρη εναντιοκαθαρότητα (W. L. Noorduin, 2008). Η ωρίμανση Ostwald είναι σημαντική σε χαμηλές τιμές υπερκορεσμού όπου το κρίσιμο μέγεθος είναι μεγάλο. Γι αυτόν το λόγο η εξέλιξη του φαινομένου είναι χρονοβόρα (τάξης μεγέθους ημερών ή και μηνών) καθώς για χαμηλές τιμές υπερκορεσμού η κινητήριος δύναμη είναι μικρή και η ανάπτυξη ή διαλυτοποίηση των κρυστάλλων είναι αργή (M. Iggländ, Population Balance Modeling with Size-Dependent Solubility: Ostwald Ripening, 2012). Ως κινητήριος δύναμη για την ανάπτυξη και την διαλυτοποίηση των κρυστάλλων θεωρείται η διαφορά του χημικού δυναμικού μεταξύ της ουσίας στη στερεή και την υγρή φάση (M. Ståhl, 2004). Ο ακριβής χρόνος που χρειάζεται σε κάθε περίπτωση εξαρτάται από παράγοντες όπως ο όγκος του διαλύματος, η διαλυτότητα και ο ρυθμός αντίδρασης μετατροπής του ενός εναντιομερούς στο άλλο (W. L. Noorduin, 2008). Γενικά η ωρίμανση Ostwald έχει παρατηρηθεί πως οδηγεί σε μεγαλύτερο μέσο μέγεθος των κρυστάλλων, μικρότερο αριθμό τους και μια πιο ευρεία κατανομή μεγέθους (M. Ståhl, 2004).

2.5 Διάσπαση

Ο μηχανισμός της διάσπασης μπορεί να ενεργοποιηθεί με την ανάδευση του μίγματος ή ακόμα και με τη χρήση υπερήχων (C. Xioureas, 2018). Στην περίπτωση που ενεργοποιείται με ανάδευση οφείλεται σε συγκρούσεις των κρυστάλλων μεταξύ τους, με τα τοιχώματα και με τον αναδευτήρα. Στην περίπτωση χρήσης υπερήχων, η διάσπαση δεν οφείλεται στην διάδοση των ηχητικών κυμάτων αλλά στο φαινόμενο της σπηλαιώσης που είναι αποτέλεσμα της χρήσης υπερήχων. Η σπηλαιώση προκαλεί διάσπαση των κρυστάλλων με την έκρηξη φυσαλίδων και την επακόλουθη τοπική αύξηση πίεσης. Αποτέλεσμα της ύπαρξης αυτού του μηχανισμού είναι η μείωση του μεγέθους των κρυστάλλων και αύξηση του αριθμού τους. Ο μηχανισμός αυτός δρα ως δευτερογενής πυρήνωση δηλαδή δημιουργεί πυρήνες από κρυστάλλους που ήδη υπάρχουν στο διάλυμα. Μερικοί κρύσταλλοι από αυτούς που παράγονται διαλύονται ενώ οι υπόλοιποι αναπτύσσονται μέχρι να ξαναδιασπαστούν

Μετά από κάθε σύγκρουση θεωρείται στη συγκεκριμένη εργασία ότι δημιουργούνται δύο σωματίδια διαφορετικού μεγέθους. Η συνάρτηση που χρησιμοποιείται για την περιγραφή της θυγατρικής κατανομής που προκύπτει από διάσπαση με ανάδευση είναι (M. Iggländ, A Population Balance Model for Chiral Resolution via Viedma Ripening, 2011):

$$g(x, n) = 3x^2(2q + 1) \left(\frac{2}{n^3}\right)^{2q+1} \left(x^3 - \frac{n^3}{2}\right)^{2q}, \quad (2.10)$$

όπου:

n =το μέγεθος του αρχικού κρυστάλλου πριν την σύγκρουση

x =το μέγεθος ενός σωματιδίου από τα δύο που προέκυψε μετά την διάσπαση

q =παράμετρος που καθορίζει πόσο μεγάλη θα είναι η διαφορά στο μέγεθος μεταξύ των δύο παραγόμενων κρυστάλλων.

Στην παρούσα εργασία θεωρείται ότι το q μπορεί να πάρει την τιμή μηδέν που σημαίνει ότι τα δύο σωματίδια που προκύπτουν από τη διάσπαση έχουν το ίδιο μέγεθος. Με αυτήν την παραδοχή η εξίσωση (2.9) μετατρέπεται για $q=0$ στην:

$$g(x, n) = \frac{6x^2}{n^3}. \quad (2.11)$$

Όσον αφορά τη διάσπαση με χρήση υπερήχων μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο θυγατρικές κατανομές, η μια θεωρητική και η άλλη εμπειρική. Η θεωρητική κατανομή διάσπασης είναι η ομοιόμορφη διωνυμική κατανομή που θεωρεί πως κάθε σωματίδιο σπάει σε δύο μικρότερα, με ίσες πιθανότητες να δημιουργηθεί σωματίδιο οποιουδήποτε μικρότερου μεγέθους. Η σχέση που περιγράφει αυτήν την κατανομή είναι η ακόλουθη:

$$g(x, n) = \frac{2}{n}. \quad (2.12)$$

Η δεύτερη θυγατρική κατανομή είναι μια εμπειρική σχέση που προκύπτει από προσαρμογή σε πειραματικές τιμές για πληθώρα κρυστάλλων και αποτυπώνεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$g(x, n) = \frac{\varphi\lambda}{n} \left(\frac{x}{n}\right)^{\lambda-2} + (1 - \varphi) \frac{\kappa}{n} \left(\frac{x}{n}\right)^{\kappa-2}, \quad (2.13)$$

όπου φ, λ, κ είναι παράμετροι της κατανομής. Αν θεωρηθεί πως $\varphi=3, \lambda=2$ και $\kappa=3$ δημιουργείται η τριαδική κατανομή (ternary breakage) οπότε η (2.13) μετατρέπεται στην (A. H. Bari, 2014):

$$g(x, n) = \frac{6}{n} - \frac{6x}{n^2}. \quad (2.14)$$

Ο ρυθμός διάσπασης λόγω ανάδευσης εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$b(x) = k_b \left(\frac{x}{x_0}\right)^\beta, \quad (2.15)$$

όπου:

β =παράμετρος που σχετίζεται με την εξάρτηση της διάσπασης από το μέγεθος των σωματιδίων, εδώ θεωρείται $\beta=1$.

k_b = σταθερά ρυθμού διάσπασης.

x_0 =παράμετρος αδιαστατοποίησης του x , εδώ 10^{-5} m (M. Iggländ, A Population Balance Model for Chiral Resolution via Viedma Ripening, 2011).

2.6 Ρακεμοποίηση

Η ρακεμοποίηση είναι η μετατροπή μέσω θερμότητας ή χημικής αντίδρασης ενός οπτικά ενεργού μίγματος σε ένα οπτικά ανενεργό μίγμα. Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται όταν μόρια του ενός εναντιομερούς μετασχηματίζονται στο άλλο μέχρι να καταλήξει το μίγμα να είναι ρακεμικό, δηλαδή μέχρι τα μόρια των L, D εναντιομερών να βρίσκονται στις ίδιες ποσότητες. Σε πρακτικές εφαρμογές, στη χημική αντίδραση που πραγματοποιείται χρησιμοποιούνται συνήθως καταλύτες όπως το DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene). Η αντίδραση ρακεμοποίησης θεωρείται πρώτης τάξεως ως προς και τις δύο κατευθύνσεις όσον αφορά την συγκέντρωση του καταλύτη και τη συγκέντρωση του σχετικού εναντιομερούς i και μπορεί να συμβολιστεί ως εξής:



Για λόγους συμμετρίας οι αντιδράσεις προς τα δεξιά και η αντίδραση προς τα αριστερά έχουν ίδιες κινητικές σταθερές και άρα ο ρυθμός αντίδρασης διαμορφώνεται ως:

$$r = kc_b c_i = k_r c_i, \quad (2.17)$$

όπου c_b = η συγκέντρωση του καταλύτη

c_i = η συγκέντρωση του i εναντιομερούς

k = η σταθερά δεύτερης τάξης

k_r = η σταθερά ψεύδο-πρώτης τάξης που περιλαμβάνει τη συγκέντρωση του καταλύτη.

Αντίθετα, η απορακεμοποίηση είναι η μετατροπή ενός ρακεμικού μίγματος σε ένα μόνο εναντιομερές με αποτέλεσμα την επίτευξη εναντιοκαθαρότητας που είναι ο στόχος σε πολλές περιπτώσεις. Κατά τη διαδικασία αυτή, το ένα εναντιομερές συνεχώς αυξάνεται στη στερεή φάση καταναλώνοντας μόρια του από το διάλυμα. Η αντίδραση ρακεμοποίησης υποβοηθά την απορακεμοποίηση καθώς τροφοδοτεί συνεχώς με μόρια το εναντιομερές που έχει την μικρότερη συγκέντρωση στην υγρή φάση, δηλαδή αυτό που αναπτύσσεται περισσότερο στην στερεή φάση. Το αποτέλεσμα στο τέλος είναι όλα τα μόρια να έχουν μετατραπεί σε κρυστάλλους της ίδιας εναντιομέρειας (F. Breveglieri, 2019).

2.7 Συσσωμάτωση

Ο μηχανισμός της συσσωμάτωσης περιλαμβάνει τη μεταφορά, τη σύγκρουση και τη σύνδεση σωματιδίων ακολουθούμενη από τη συγκόλληση τους με τη δημιουργία κρυσταλλικής γέφυρας. Όταν ο υπερκορεσμός είναι μηδενικός τότε τα ελαφρά συνδεδεμένα μεταξύ τους σωματίδια αποκολλώνται και δεν δημιουργούνται συσσωματώματα. Συσσωμάτωση υφίσταται κυρίως παρουσία υψηλού υπερκορεσμού (H. J. M. Kramer, 2000), (C. Lindenberg, 2008). Κατά το μηχανισμό αυτό, από δύο κρυστάλλους δημιουργείται ένας με αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των κρυστάλλων και την μείωση του αριθμού τους. Στο συγκεκριμένο μοντέλο θεωρείται ότι μπορούν να συσσωματωθούν μόνο κρύσταλλοι ίδιας εναντιομέρειας, δηλαδή δύο L κρύσταλλοι παράγουν έναν L με μάζα ίση με το άθροισμα των μαζών των αρχικών κρυστάλλων και αντίστοιχα ισχύουν και για D κρυστάλλους. Η συχνότητα συσσωμάτωσης μπορεί να εκφραστεί ως το γινόμενο του εξαρτώμενου από το μέγεθος ρυθμού συγκρούσεων (λαμβάνει υπόψη τις συγκρούσεις που πραγματοποιούνται στη ροή) και του παράγοντα αποτελεσματικότητας των συγκρούσεων αυτών (λαμβάνει υπόψη μόνο τις συγκρούσεις που οδηγούν σε σταθερά συσσωματώματα) (H. J. M. Kramer, 2000), (C. Lindenberg, 2008). Συγκεντρώνοντας όλους τους όρους που είναι ανεξάρτητοι από τη συγκέντρωση των στερεών λαμβάνεται η παρακάτω συνάρτηση συχνότητας συσσωμάτωσης, Ad , η οποία έχει ως μεταβλητές τα μεγέθη των δύο σωματιδίων που συσσωματώνονται:

$$Ad(x_1, x_2) = \left(\frac{x_1+x_2}{2}\right)^3 \frac{\alpha_{1,2}}{1+\alpha_{1,1}X_{eq}(x_1x_2)} \quad (2.18)$$

με:

$$X_{eq}(x_1, x_2) = \frac{(x_1x_2)^2}{x_1^2+x_2^2-x_1x_2}, \quad (2.19)$$

όπου $\alpha_{1,1}, \alpha_{1,2}$ = κινητικές παράμετροι.

Παρόλο που η συσσωμάτωση είναι ένας από τους μηχανισμούς που παίρνουν μέρος κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης, δεν συμπεριλαμβάνεται στην μετέπειτα ανάλυση και στις προσομοιώσεις που ακολουθούν λόγω αριθμητικών δυσκολιών που αντιμετωπίστηκαν στην επίλυση του μοντέλου.

Αφού περιγράφηκαν οι μηχανισμοί που παίρνουν μέρος στην κρυστάλλωση θα ακολουθήσει η ανάλυση κάποιων βασικών μεγεθών που χαρακτηρίζουν τον πληθυσμό των κρυστάλλων (M. Iggländ, A Population Balance Model for Chiral Resolution via Viedma Ripening, 2011).

Κεφάλαιο 3: Χαρακτηριστικά μεγέθη του πληθυσμού κρυστάλλων

Μέσα από τη διαδικασία της κρυστάλλωσης παράγονται κρύσταλλοι σε διαφορετικά μεγέθη. Γι αυτό το λόγο ένας πληθυσμός κρυστάλλων χαρακτηρίζεται από την κατανομή μεγέθους τους, η οποία μπορεί να εκφραστεί με διάφορους τρόπους όπως με τον αριθμό, την μάζα ή τον όγκο των κρυστάλλων. Η κατανομή αυτή είναι πολύ σημαντική για την ποσοτικοποίηση της ποιότητας του προϊόντος που παράγεται και ελέγχεται σε κάθε διεργασία. Η κατανομή των κρυστάλλων αναφερόμενη στον αριθμό τους μπορεί να περιγραφεί ως κατανομή πυκνότητας (number density distribution) ή ως αθροιστική κατανομή (number distribution).

Η κατανομή πυκνότητας $f(x)$ ορίζεται ως :

$$f(x) = \frac{dF(x)}{dx}, \quad (3.1)$$

αντιπροσωπεύει τον αριθμό των κρυστάλλων που βρίσκονται στο διάστημα τιμών χαρακτηριστικού μεγέθους κρυστάλλων μεταξύ του x και του $x + dx$ και οι μονάδες μέτρησης της κατανομής είναι $\frac{\text{αριθμός σωματιδίων}}{\text{μέγεθος σωματιδίων} \cdot \text{όγκος διαλύματος}} = \frac{\text{No.}}{m \cdot m^3}$.

Ο όρος $F(x)$ (αθροιστική κατανομή) αντιστοιχεί στον αριθμό των σωματιδίων που βρίσκονται στο διάστημα τιμών χαρακτηριστικού μεγέθους $[0, x]$ και μπορεί αντίστοιχα να οριστεί ως:

$$F(x) = \int_0^x f(x)dx, \quad (3.2)$$

αποτελεί δηλαδή το ολοκλήρωμα της κατανομής πυκνότητας και έχει μονάδες $\frac{\text{αριθμός σωματιδίων}}{\text{όγκος διαλύματος}} = \frac{\text{No.}}{m^3}$ (A. Chianese, 2012), (Myerson, 2001).

Η ροπή n τάξης της κατανομής σωματιδίων για τη μεταβλητή του μεγέθους των κρυστάλλων, μ_n ορίζεται ως:

$$\mu_n = \int_0^{\infty} x^n f(x)dx \quad (3.3)$$

και χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό διάφορων χρήσιμων μεγεθών. Κάποια από τα χρήσιμα μεγέθη μιας κατανομής κρυστάλλων που υπολογίζονται μέσω των ροπών είναι:

- ο συνολικός αριθμός των κρυστάλλων ανά μονάδα όγκου διαλύματος, N_T , που υπολογίζεται από τη μηδενική ροπή:

$$N_T = \mu_0 = \int_0^{\infty} f(x)dx, \quad (3.4)$$

- η συνολική επιφάνεια των κρυστάλλων ανά μονάδα όγκου διαλύματος, A_T , που υπολογίζεται από τη δεύτερη ροπή:

$$A_T = k_a \mu_2 = \int_0^{\infty} k_a x^2 f(x)dx, \quad (3.5)$$

όπου k_a είναι ο παράγοντας σχήματος επιφάνειας

- ο συνολικός όγκος των κρυστάλλων ανά μονάδα όγκου διαλύματος που περιγράφεται από την τρίτη ροπή (V_T):

$$V_T = k_v \mu_3 = \int_0^{\infty} k_v x^3 f(x)dx, \quad (3.6)$$

- το μέσο μέγεθος των κρυστάλλων (\bar{x}) (A. Chianese, 2012), (Myerson, 2001):

$$\frac{\mu_1}{\mu_0} = \bar{x} = \int_0^{\infty} \frac{xf(x)dx}{\int_0^{\infty} f(x)dx}. \quad (3.7)$$

Η κεντρική ροπή n τάξης της κατανομής σωματιδίων για την μεταβλητή του μεγέθους των κρυστάλλων ως προς το μέσο όρο αυτής της μεταβλητής, m_n ορίζεται ως:

$$m_n = \int_0^{\infty} (x - \bar{x})^n f(x)dx \quad (3.8)$$

και συνεισφέρει επίσης στον υπολογισμό βασικών μεγεθών όπως είναι:

- η διακύμανση σ^2 , που αποτελεί ένα μέτρο της διασποράς των μεγεθών των κρυστάλλων και υπολογίζεται από την:

$$\sigma^2 = \frac{m_2}{\mu_0} = \frac{\int_0^{\infty} (x - \bar{x})^2 f(x)dx}{\int_0^{\infty} f(x)dx}, \quad (3.9)$$

- ο συντελεστής μεταβλητότητας που εκφράζει το εύρος της διασποράς των τιμών κανονικοποιημένης με το μέσο όρο του πληθυσμού και υπολογίζεται ως:

$$Cv = \frac{\sigma^2}{\bar{x}} = \frac{m_2}{\mu_1} = \left(\frac{\mu_3\mu_5}{\mu_4^2} - 1\right)^{1/2}. \quad (3.10)$$

Τα μεγέθη που περιεγράφηκαν σε αυτήν την ενότητα είναι χρήσιμα για την κατανόηση των χαρακτηριστικών της κατανομής του πληθυσμού των κρυστάλλων και της εξέλιξης του φαινομένου. Μέχρι τώρα όμως δεν έχουν περιγραφεί οι βασικές εξισώσεις που το διέπουν και αξιοποιούν τις παραπάνω μεταβλητές. Στην επόμενη ενότητα λοιπόν, περιγράφεται το μαθηματικό μοντέλο που θα χρησιμοποιηθεί και ο τρόπος εξαγωγής του.

Κεφάλαιο 4: Ισοζύγια Πληθυσμών

Τα ισοζύγια πληθυσμών αποτελούν μια εδραιωμένη μέθοδο για τη μοντελοποίηση σωματιδιακών συστημάτων. Μερικές από τις εφαρμογές αυτής της μαθηματικής προσέγγισης είναι ο πολυμερισμός, η ζύμωση, η ανάπτυξη κυτταρικών καλλιεργειών και η κρυστάλλωση. Όλες οι διεργασίες που μοντελοποιούνται με ισοζύγια πληθυσμών χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη μιας συνεχούς φάσης και μιας διεσπαρμένης φάσης που αποτελείται από σωματίδια τα οποία μπορεί να είναι κρύσταλλοι, φυσαλίδες ή ακόμα και κύτταρα. Κάποια χαρακτηριστικά των σωματιδίων αυτών όπως το μέγεθος, η σύσταση, το πορώδες δεν είναι σταθερά αλλά περιγράφονται με κατανομές οι οποίες μεταβάλλονται λόγω διάφορων φυσικών επιρροών. Σε αυτήν την εργασία εξετάζεται η κρυστάλλωση. Πιο συγκεκριμένα εξετάζονται οι κρύσταλλοι που δημιουργούνται και πως μεταβάλλεται η κατανομή μεγέθους τους.

Τα ισοζύγια πληθυσμών χρησιμοποιούν τη συνάρτηση πυκνότητας (number density function), $f(x, t)$ όπου t ο χρόνος και x το μέγεθος των σωματιδίων για να περιγράψουν τον πληθυσμό των σωματιδίων που εξελίσσεται λόγω αλληλεπιδράσεων σωματιδίων με σωματίδια ή σωματιδίων με τη συνεχή φάση. Τα ισοζύγια αυτά αποτελούνται από όρους συσσώρευσης, εισροής και εκροής για τους οποίους ισχύει η ακόλουθη γενική σχέση:

$$\text{Συσσώρευση} = \text{Εισροή} - \text{Εκροή}. \quad (4.1)$$

Το ισοζύγιο εφαρμόζεται σε ένα διάστημα ελέγχου που περιλαμβάνει ένα εύρος μεγεθών σωματιδίων. Ο όρος της συσσώρευσης εκφράζει το ρυθμό μεταβολής του πληθυσμού των κρυστάλλων. Στον όρο της εισροής συμπεριλαμβάνονται οι «μετακινήσεις» σωματιδίων μέσα στον πληθυσμό δηλαδή μέσα στον διάστημα ελέγχου και η δημιουργία νέων κρυστάλλων (στα εξεταζόμενα όρια μεγέθους). Οι μετακινήσεις εντός του πληθυσμού οφείλονται στην ανάπτυξη κρυστάλλων μικρότερου μεγέθους που καταλήγουν να βρίσκονται μέσα στο διάστημα ελέγχου και άρα προσμετρούνται σε αυτόν. Η δημιουργία νέων κρυστάλλων προκύπτει από τη διάσπαση ενός κρυστάλλου μεγαλύτερου μεγέθους και τη συσσωμάτωση κρυστάλλων μικρότερων μεγεθών. Αντίθετα, στον όρο της εκροής περιλαμβάνονται οι απώλειες και οι μετακινήσεις σωματιδίων έξω από το διάστημα ελέγχου. Οι μετακινήσεις εκτός του διαστήματος ελέγχου οφείλονται στην ανάπτυξη κρυστάλλων που ανήκαν στον πληθυσμό όταν το μέγεθός τους γίνεται μεγαλύτερο από το εξεταζόμενο διάστημα. Η απώλεια των κρυστάλλων προκύπτει από τη διάσπαση ενός

κρυστάλλου προς δύο μικρότερους, και τη συσσωμάτωση κρυστάλλων στο διάστημα ελέγχου για τη δημιουργία μεγαλύτερου.

Έστω ένας πληθυσμός κρυστάλλων η κατανομή του οποίου ορίζεται ως προς το μέγεθος τους, x και ο ρυθμός ανάπτυξής τους, $G(x, t)$ εξαρτάται από το μέγεθός τους και το χρόνο. Θεωρείται επίσης το διάστημα ελέγχου $[x, x + dx]$ στο οποίο εφαρμόζεται το ισοζύγιο του πληθυσμού των κρυστάλλων. Ο αριθμός τους στο διάστημα αυτό μπορεί να αλλάξει με την εισαγωγή νέων κρυστάλλων ή την έξοδο υπαρχόντων από τα άκρα του διαστήματος $x, x + dx$. Νέοι κρύσταλλοι μικρότεροι από το x αναπτύσσονται και εισέρχονται στο διάστημα ενώ κρύσταλλοι που ανήκουν στο διάστημα μεγαλώνουν περισσότερο σε μέγεθος από το $x + dx$ και εξέρχονται από αυτό. Τότε ο ρυθμός μεταβολής του αριθμού των κρυστάλλων στο διάστημα $[x, x + dx]$ είναι:

$$G(x, t)f(x, t) - G(x + dx, t)f(x + dx, t) \quad (4.2)$$

Και επομένως το ισοζύγιο μπορεί να γραφτεί ως:

$$\frac{d}{dt} \int_x^{x+dx} f(x', t) dx' = G(x, t)f(x, t) - G(x + dx, t)f(x + dx, t) \quad (4.3)$$

και ως:

$$\int_x^{x+dx} \left(\frac{\partial f(x', t)}{\partial t} + \frac{\partial [G(x', t)f(x', t)]}{\partial n} \right) dx' = 0. \quad (4.4)$$

Οι συναρτήσεις, f, G είναι συνεχείς συνεπώς από την (4.4) προκύπτει η:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial [G(x, t)f(x, t)]}{\partial x} = 0. \quad (4.5)$$

Στην παραπάνω ανάλυση όμως δεν λαμβάνεται υπόψη η καταστροφή και δημιουργία κρυστάλλων στο διάστημα $[x, x + dx]$ λόγω των διεργασιών της διάσπασης και της συσσωμάτωσης. Θεωρείται λοιπόν ένας καθαρός ρυθμός παραγωγής κρυστάλλων $h(x, t)$ που ισούται με τη διαφορά του ρυθμού καταστροφής, $h^-(x, t)$, από το ρυθμό δημιουργίας, $h^+(x, t)$. Με αυτόν τον τρόπο η εξίσωση (4.5) μετατρέπεται στην :

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial [G(x, t)f(x, t)]}{\partial x} = h(x, t) = h^+(x, t) - h^-(x, t). \quad (4.6)$$

Σε αυτό το σημείο υπενθυμίζεται ότι κατά τη διάσπαση και συσσωμάτωση δημιουργούνται και καταναλώνονται κρύσταλλοι. Στη διάσπαση χάνεται ένας μεγαλύτερος κρύσταλλος καθώς παράγονται τουλάχιστον δύο μικρότεροι ενώ στη συσσωμάτωση χάνονται δύο ή παραπάνω μικρότεροι για να δημιουργήσουν ένα μεγαλύτερο.

Για τη συσσωμάτωση ο όρος των γεννήσεων κρυστάλλων μεγέθους x εκφράζεται ως:

$$h_{ag}^+(x, t) = \frac{1}{2} \int_0^x Ad(x - x', x') f(x - x', t) f(x', t) dx', \quad (4.7)$$

όπου

$Ad(x - x', x')$ = η συχνότητα συσσωμάτωσης για σωματίδια μεγέθους $x - x'$ και x'

$f(x - x', t)$ = η συνάρτηση πυκνότητας σωματιδίων μεγέθους $x - x'$

$f(x', t)$ = η συνάρτηση πυκνότητας σωματιδίων μεγέθους x'

Κρύσταλλος με μέγεθος x μπορεί να προκύψει από όλα τα ζευγάρια κρυστάλλων με μεγέθη $x - x'$ και x' με $0 < x' < x$ οπότε για να ληφθούν όλες οι πιθανές περιπτώσεις γίνεται ολοκλήρωση στο διάστημα $[0, x]$. Επίσης στην εξίσωση (4.7) το x' μεταβάλλεται από 0 μέχρι x αλλά το ίδιο κάνει και το $x - x'$ με αποτέλεσμα κάθε ζεύγος τους να μετρίεται δύο φορές και γι αυτόν το λόγο τοποθετείται το $\frac{1}{2}$ μπροστά από το ολοκλήρωμα. Αν είναι επιθυμητό η εξίσωση (4.7) να έχει ως μεταβλητή το χαρακτηριστικό μέγεθος των κρυστάλλων τότε διαμορφώνεται ως:

$$h_{ag}^+(x, t) = \frac{1}{2} \int_0^x \frac{Ad(\sqrt[3]{x^3 - (x')^3}, x')}{(x^3 - (x')^3)^{\frac{2}{3}}} f(\sqrt[3]{x^3 - (x')^3}, t) f(x', t) dx', \quad (4.8)$$

Ο τελικός κρύσταλλος που προκύπτει θεωρώντας πως είναι σφαιρικού σχήματος με χαρακτηριστικό μέγεθος την ακτίνα του, έχει όγκο $V = \frac{\pi x^3}{6}$. Ο πρώτος κρύσταλλος ακτίνας L' που τον σχηματίζει έχει όγκο $V' = \frac{\pi (x')^3}{6}$ και για να ισχύει: $V = V' + V_2$ πρέπει ο δεύτερος κρύσταλλος να έχει μέγεθος $\sqrt[3]{x^3 - (x')^3}$. Με αυτήν την μετατροπή προκύπτει η εξίσωση (4.8) από την (4.7).

Αντίστοιχα ο όρος της καταστροφής κρυστάλλων x λόγω της συσσωμάτωσης με κρυστάλλους μάζας x' είναι (Ramkrishna, 2000), (C. Lindenberg, 2008):

$$h_{ag}^{-}(x, t) = f(x, t) \int_0^{\infty} Ad(x, x') f(x', t) dx'. \quad (4.9)$$

Ο κρύσταλλος μεγέθους x μπορεί να μετατοπιστεί από το διάστημα $[x, x + dx]$ όταν συσσωματωθεί με κρύσταλλο οποιουδήποτε μεγέθους. Γι αυτόν το λόγο, για να συμπεριληφθούν όλα τα πιθανά ενδεχόμενα, η κατανομή του x πολλαπλασιάζεται με το ολοκλήρωμα της συχνότητας συσσωμάτωσης και της κατανομής του άλλου κρυστάλλου x' όπου $0 \leq x' \leq \infty$.

Για τη διάσπαση ο όρος της καταστροφής κρυστάλλων x περιγράφεται από την:

$$h_{br}^{-}(x, t) = b(x)f(x, t), \quad (4.10)$$

όπου $b(x)$ = η συχνότητα διάσπασης που αντιπροσωπεύει το κλάσμα κρυστάλλων μεγέθους x που διασπάται ανά μονάδα χρόνου.

Αντίστοιχα ο όρος της δημιουργίας κρυστάλλων x λόγω διάσπασης μεγαλύτερων κρυστάλλων είναι:

$$h_{br}^{+}(x, t) = \int_x^{\infty} v(x') b(x') P(x|x') f(x', t), \quad (4.11)$$

όπου: $v(x')$ =ο μέσος αριθμός κρυστάλλων που δημιουργούνται από την διάσπαση ενός κρυστάλλου μάζας x' που στη συγκεκριμένη εργασία θεωρείται ίσος με δύο και $P(x|x')$ =η κατανομή μεγέθους για τα σωματίδια που δημιουργήθηκαν.

Το διάστημα ολοκλήρωσης είναι το $[x, \infty]$, καθώς για τη δημιουργία κρυστάλλου μεγέθους x απαιτείται η διάσπαση ενός μεγαλύτερου κρυστάλλου (Ramkrishna, 2000).

Στην εργασία, οι μηχανισμοί που λαμβάνονται υπόψη για τη διεργασία της κρυστάλλωσης:

- η ανάπτυξη
- η διαλυτοποίηση
- η ρακεμοποίηση
- η διάσπαση
- η συσσωμάτωση

Το ισοζύγιο πληθυσμών που αποτελεί μία από τις κεντρικές εξισώσεις περιγράφει τους μηχανισμούς που αναφέρθηκαν και παίρνει την ακόλουθη μορφή με χρήση των αδιάστατων μεταβλητών y, τ :

$$\frac{\partial f_i(y, \tau)}{\partial \tau} + \frac{\partial(G_i^*(y) \cdot f_i(y, \tau))}{\partial y} = k_{bg} * \left(\int_y^\infty f_i(\varepsilon, \tau) \varepsilon^\beta g(y, \varepsilon) d\varepsilon - y^\beta f_i(y, \tau) \right) + \frac{y^2}{2} \left(\int_0^y \frac{Ad(\sqrt[3]{y^3 - y_a^3}, y_a)}{(y^3 - y_a^3)^{\frac{2}{3}}} f_i(\sqrt[3]{y^3 - y_a^3}, \tau) f_i(y_a, \tau) dy_a - f_i(y, \tau) \int_0^\infty Ad(y, y_a) f_i(y_a, \tau) dy_a \right) \quad (4.12)$$

όπου $\tau = \frac{t}{t_0}$, ο αδιαστατοποιημένος χρόνος με $t_0 = \frac{x_0}{k_g}$

$y = \frac{x}{x_0}$ το αδιαστατοποιημένο μέγεθος των σωματιδίων με $y = \frac{x}{x_0}$

$f_i =$ η κατανομή μεγέθους των κρυστάλλων του πληθυσμού $i=D,L$

$k_{bg} = \frac{k_b x_0}{k_g}$ αδιαστατοποιημένη σταθερά του ρυθμού διάσπασης

και οι όροι του ισοζυγίου αναλύονται παρακάτω:

- $\frac{\partial f_i(y, t)}{\partial t} =$ ο ρυθμός μεταβολής της κατανομής του μεγέθους των κρυστάλλων
- $\frac{\partial(G_i^*(y) \cdot f_i(y, t))}{\partial y} =$ ο ρυθμός μεταβολής του αριθμού των κρυστάλλων μεγέθους y λόγω της ανάπτυξης και της διαλυτοποίησης
- $\int_y^\infty f_i(\varepsilon, t) \varepsilon^\beta g(y, \varepsilon) d\varepsilon =$ ο αριθμός των κρυστάλλων μεγέθους y που δημιουργούνται λόγω διάσπασης ενός μεγαλύτερου σωματιδίου
- $y^\beta f_i(y, t) =$ ο αριθμός των κρυστάλλων μεγέθους y που χάνονται λόγω διάσπασης του σε μικρότερους κρυστάλλους
- $\frac{y^2}{2} \left(\int_0^y \frac{Ad(\sqrt[3]{y^3 - y_a^3}, y_a)}{(y^3 - y_a^3)^{\frac{2}{3}}} f_i(\sqrt[3]{y^3 - y_a^3}, \tau) f_i(y_a, \tau) dy_a - f_i(y, \tau) \int_0^\infty Ad(y, y_a) f_i(y_a, \tau) dy_a \right) =$ ο αριθμός των κρυστάλλων μεγέθους y που δημιουργούνται λόγω συσσωμάτωσης δύο μικρότερων κρυστάλλων μεγέθους y_a και $\sqrt[3]{y^3 - y_a^3}$
- $f_i(y, t) \int_0^\infty Ad(y, y_a) f_i(y_a, t) dy_a =$ ο αριθμός των κρυστάλλων μεγέθους y που χάνονται λόγω συσσωμάτωσης με κρυστάλλους μεγέθους y_a

Τα ισοζύγια μάζας του διαλύματος για τα δύο εναντιομερή που επηρεάζονται από τους μηχανισμούς της ανάπτυξης, της διαλυτοποίησης και της απορακεμοποίησης παίρνουν τη μορφή:

$$\frac{ds_D}{d\tau} = -v \frac{d\mu_{3,i}}{d\tau} + k_{rg}(s_L - s_D), \quad (4.13)$$

$$\frac{ds_L}{d\tau} = -v \frac{d\mu_{3,i}}{d\tau} + k_{rg}(s_D - s_L), \quad (4.14)$$

όπου:

$\mu_{3,i}$ = η τρίτη ροπή της κατανομής f_i του εναντιομερούς $i=D,L$ που αντιστοιχεί στον όγκο των κρυστάλλων του εναντιομερούς αυτού.

s_i = ο υπερκορεσμός του εναντιομερούς $i=D,L$.

$v = \frac{k_v \rho}{c_\infty}$, το κλάσμα της πυκνότητας της ένωσης στην στερεή φάση ως προς την πυκνότητά της στην υγρή φάση με ρ την πυκνότητα στη στερεή φάση όπου k_v ο παράγοντας σχήματος όγκου και c_∞ η διαλυτότητα ενός απείρως μεγάλου σε μέγεθος κρυστάλλου.

$k_{rg} = \frac{k_r x_0}{k_g}$, η αδιαστατοποιημένη σταθερά ρακεμοποίησης.

Ο ρυθμός μεταβολής της τρίτης ροπής μπορεί να βρεθεί με την παρακάτω σχέση:

$$\frac{d\mu_{3,i}}{d\tau} = 3x_0^3 \cdot \int_0^\infty y^2 G_i^*(y) f_i(y, \tau) dy. \quad (4.15)$$

Η αρχική (Mazzott, 2013) και οι συνοριακές συνθήκες είναι οι ακόλουθες:

$$f_i(y = 0, \tau) = 0, \quad (4.16)$$

$$f_i(y \rightarrow \infty, \tau) = 0, \quad (4.17)$$

$$f_i(y, \tau = 0) = f_i^0(y) = \frac{m_i^0 y_i^0 [(y_i^0)^2 + 3(\sigma_i^0)^2]}{x_0^3 \sqrt{\sigma_i^0} 2\pi} \exp\left(\frac{-(y - y_i^0)^2}{2(\sigma_i^0)^2}\right), \quad (4.18)$$

$$S_i(\tau = 0) = 1, \quad (4.19)$$

$$\mu_{3,i}(\tau = 0) = \mu_{3,i}^0 = x_0^3 \int_0^\infty y^3 f_i^0(y) dy, \quad (4.20)$$

όπου $\mu_{3,i}^0$ = η αρχική ροπή τρίτης τάξης για το $i=D,L$ εναντιομερές.

σ_i^0 = η αρχική τιμή της τυπικής απόκλισης για το $i=D,L$ εναντιομερές.

y_i^0 = το μέσο αρχικό αδιαστατοποιημένο μέγεθος των σωματιδίων για το εναντιομερές $i=D,L$ αντίστοιχα. Σημαντικό να αναφερθεί ότι το $y_D^0 = 1$ λόγω των τιμών x_0, t_0 που επιλέχθηκαν (Mazzott, 2013), (M. Iggländ, A Population Balance Model for Chiral Resolution via Viedma Ripening, 2011).

m_i^0 = παράμετρος ρύθμισης της κατανομής ώστε να επιτυγχάνεται ο επιθυμητός αρχικός όγκος.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, από τα ισοζύγια πληθυσμών προκύπτει ένα σύστημα διαφορικών εξισώσεων με συνοριακές και αρχικές συνθήκες. Το σύστημα αυτό όμως, δεν επιδέχεται αναλυτικής λύσης. Για αυτό τον λόγο χρησιμοποιούνται αριθμητικές μέθοδοι για την επίλυσή του, οι οποίες παρουσιάζονται στην επόμενη ενότητα.

Κεφάλαιο 5: Αριθμητική επίλυση ισοζυγίων πληθυσμών κρυστάλλων

Στο προηγούμενο κεφάλαιο παρουσιάστηκε αναλυτικά το μοντέλο που περιγράφει τη δυναμική εξέλιξη των κατανομών μεγεθών κρυστάλλων δύο εναντιομερών κατά την κρυσταλλοποίηση, λαμβάνοντας υπόψη επιμέρους μηχανισμούς όπως είναι η ανάπτυξη, η συσσωμάτωση και η διάσπαση. Η τελική έκφραση, το ισοζύγιο πληθυσμών των κρυστάλλων, περιγράφει τη μεταβολή της κατανομής των μεγεθών $f_i(y, \tau)$ με τον χρόνο και ως συνάρτηση του μεγέθους των κρυστάλλων.

5.1 Επίλυση συστήματος διαφορικών εξισώσεων

Για τον υπολογισμό των f_i πρέπει να λυθεί το σύστημα των εξισώσεων (4.12) - (4.15), με αρχικές συνθήκες (4.18)-(4.20) και συνοριακές συνθήκες (4.16)- (4.17). Η αναλυτική επίλυση του συστήματος αυτού είναι αδύνατη και για το λόγο αυτό καταφεύγουμε στη χρήση αριθμητικών μεθόδων επίλυσης. Συγκεκριμένα, από το ισοζύγιο πληθυσμών λαμβάνεται η εξίσωση (4.12) η οποία περιέχει την χρονική παράγωγο της f_i για κάθε πληθυσμό. Η εξίσωση αυτή μπορεί να γραφτεί γενικά ως:

$$\frac{\partial f_i(y, \tau)}{\partial \tau} = R1(y, \tau). \quad (5.1)$$

Πρέπει να αναφερθεί πως η f_i καθώς είναι συνάρτηση του μεγέθους των κρυστάλλων διακριτοποιείται στο χώρο των y (περισσότερες πληροφορίες παρατίθενται στην συνέχεια) και με αυτόν τον τρόπο εκφράζεται ως διάλυμα σε σύγκριση με όλες τις υπόλοιπες μεταβλητές που είναι βαθμωτές. Με παρόμοιο τρόπο μπορούν να μετασχηματιστούν και οι εξισώσεις (4.13)-(4.15), αντίστοιχα:

$$\frac{d\mu_{3,i}}{d\tau} = R2(\tau), \quad (5.2)$$

$$\frac{ds_D}{d\tau} = R3(\tau), \quad (5.3)$$

$$\frac{ds_L}{d\tau} = R4(\tau). \quad (5.4)$$

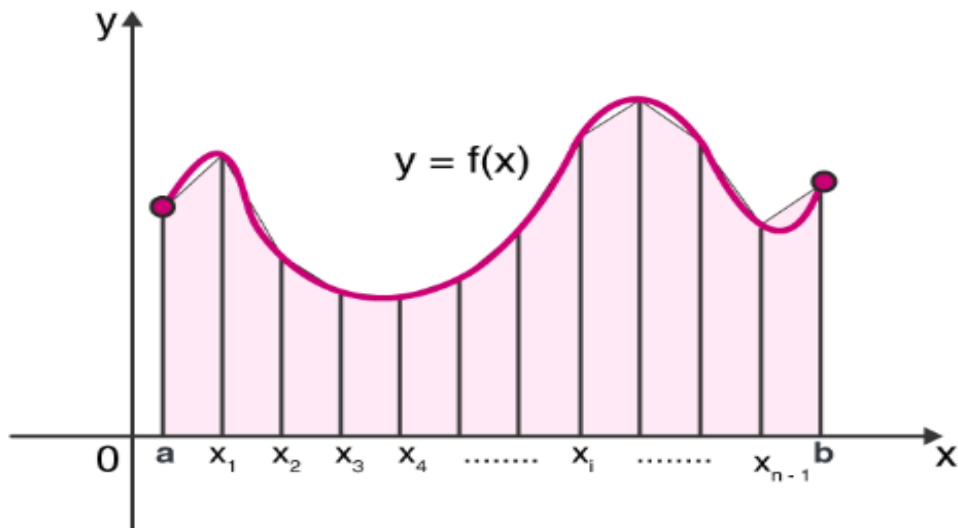
Οι έξι άγνωστοι μπορούν να γραφτούν σε διανυσματική μορφή, ως εξής:

$$\vec{Q} = [\vec{f}_L \vec{f}_d S_L S_D \mu_{3,L} \mu_{3,D}], \quad (5.5)$$

και άρα το σύστημα τελικά γράφεται:

$$\frac{\partial \vec{Q}}{\partial \tau} = \vec{R}(y, \tau). \quad (5.6)$$

Η επίλυση του συστήματος διαφορικών εξισώσεων (5.6) πραγματοποιείται στο Matlab με την χρήση επιλυτών διαφορικών εξισώσεων (ode solvers). Οι επιλύτες αυτοί ολοκληρώνουν την εξίσωση (5.6) από τη χρονική στιγμή μηδέν μέχρι εκείνη που θα διαλέξει ο χρήστης χρησιμοποιώντας τις αρχικές συνθήκες που έχουν δοθεί. Πιο συγκεκριμένα, στην εργασία χρησιμοποιήθηκε ο επιλύτης ode23t λόγω της ταχύτητας επίλυσης του μοντέλου και της σταθερότητας των λύσεων που έδινε. Η ode23t ολοκληρώνει την σχέση (5.6) και χρησιμοποιεί τον κανόνα του τραπεζίου για την εύρεση του δεξιού μέλους (Kierzenka, 2020). Με τον κανόνα του τραπεζίου, η περιοχή ολοκλήρωσης χωρίζεται σε έναν αριθμό διακριτών μερών, εύκολα υπολογίσιμων που το άθροισμα τους θεωρείται πως ισούται με το ολοκλήρωμα της συνάρτησης. Η προσέγγιση της συνάρτησης σε κάθε μέρος πραγματοποιείται με ένα πολυώνυμο πρώτου βαθμού το οποίο αναπαριστά μια ευθεία που ταυτίζεται με την συνάρτηση σε δύο σημεία x_i, x_{i+1} . Η αναπαράσταση της προσέγγισης απεικονίζεται στο Σχήμα 5.1



Σχήμα 5.1: Αναπαράσταση της προσέγγισης του ολοκληρώματος της συνάρτησης στο διάστημα $[a, b]$

Το ολοκλήρωμα του πολυωνύμου για το διάστημα $[a, b]$ θα είναι το άθροισμα των εμβαδών όλων των τραπεζιών (Πιστούλης, 2015). Οπότε για κάθε μέρος το ολοκλήρωμα της συνάρτησης $R(y, \tau)$ θεωρείται πως είναι:

$$Q(x_{i+1}) = Q(x_i) + \int_{x_i}^{x_{i+1}} R(y, \tau) d\tau = \frac{(x_{i+1} - x_i)}{2} (R(y, x_{i+1}) + R(y, x_i)). \quad (5.7)$$

5.2 Μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων

Όμως όπως αναφέρθηκε, η κατανομή μεγεθών είναι συνάρτηση του αδιαστατοποιημένου μεγέθους των σωματιδίων. Για να μπορεί να λυθεί το πρόβλημα πρέπει να πραγματοποιηθεί διακριτοποίηση ως προς την μεταβλητή αυτή. Για αυτόν τον λόγο γίνεται χρήση της μεθόδου πεπερασμένων στοιχείων. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή το χωρίο D του προβλήματος υποδιαιρείται σε επάλληλα υποχωρία πεπερασμένου πλήθους που ονομάζονται στοιχεία, δηλαδή διακριτοποιείται η γεωμετρία με τη δημιουργία πλέγματος. Το χωρίο D περιέχει κρυστάλλους με μέγεθος από το μηδέν μέχρι το μεγαλύτερο μέγεθος κρυστάλλων. Στις προσομοιώσεις το άνω όριο του μεγέθους ορίζεται εκ των προτέρων αρκετά μεγάλο έτσι ώστε να περιλαμβάνει όλα τα μεγέθη κρυστάλλων. Τα σημεία στα όρια των στοιχείων και στο εσωτερικό τους που θα υπολογιστεί η λύση ονομάζονται κόμβοι και είναι N στο πλήθος. Η κατανομή μεγεθους των σωματιδίων f προσεγγίζεται από μία σειρά συναρτήσεων:

$$f = \sum_{j=1}^N f_j \varphi^j(y), \quad (5.8)$$

όπου:

f_j =οι τιμές της f στους κόμβους

φ^j = οι συναρτήσεις βάσεις

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιούνται πολυώνυμα πρώτου και δεύτερου βαθμού ως συναρτήσεις βάσης. Στο στοιχείο αναφοράς που είναι το μοναδιαίο διάνυσμα $[0,1]$ οι γραμμικές συναρτήσεις βάσεις είναι:

$$\varphi_1 = 1 - \xi \quad (5.9) \quad \text{και} \quad \varphi_2 = \xi \quad (5.10)$$

με ξ την χωρική μεταβλητή.

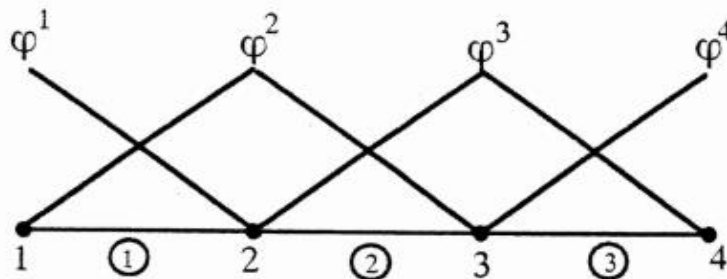
Οι διωνυμικές συναρτήσεις βάσεις αντίστοιχα εκφράζονται:

$$\varphi_1 = 1 - 3\xi + 2\xi^2, \quad (5.11)$$

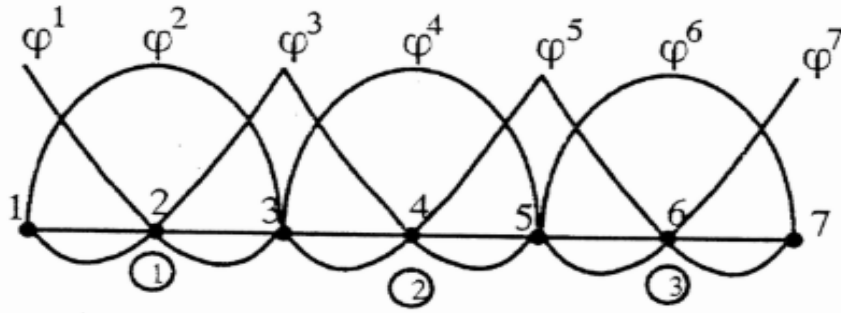
$$\varphi_2 = 4\xi - 4\xi^2, \quad (5.12)$$

$$\varphi_3 = -\xi + 2\xi^2, \quad (5.13)$$

Στα Σχήματα 5.2 και 5.3 απεικονίζονται οι γραμμικές και οι διωνυμικές συναρτήσεις βάσης σε μονοδιάστατο χώρο. Πλέγματα με γραμμικές συναρτήσεις (βλ. Σχήμα 5.2) διαθέτουν 2 κόμβους ανά στοιχείο ενώ με διωνυμικές (βλ. Σχήμα 5.3) 3 κόμβους ανά στοιχείο:



Σχήμα 5.2: Αναπαράσταση των γραμμικών συναρτήσεων βάσης (Μπουντουβής, 1992)



Σχήμα 5.3: Αναπαράσταση των διωνυμικών συναρτήσεων βάσης (Μπουντουβής, 1992)

Πρέπει να σημειωθεί πως παρόλο που παραπάνω ορίστηκε το μοναδιαίο στοιχείο δεν χρησιμοποιείται αυτούσιο στην ανάλυση. Οι συναρτήσεις βάσεις είναι απαραίτητο να ορισθούν στα στοιχεία του πλέγματος τα οποία δεν ταυτίζονται με το στοιχείο αναφοράς. Ο μετασχηματισμός του στοιχείου αναφοράς στα στοιχεία του πλέγματος πραγματοποιείται με την διαδικασία της ισοπαραμετρικής απεικόνισης. Η αλλαγή από την $\vec{\xi}$ χωρική μεταβλητή του μοναδιαίου στοιχείου στην \vec{x} που είναι το διάνυσμα θέσης στο στοιχείο αναφοράς γίνεται μέσω της σχέσης που ακολουθεί:

$$\vec{x} = \sum_{i=1}^N \bar{x}_i \varphi_i(\vec{\xi}). \quad (5.14)$$

Στη συνέχεια υπολογίζονται τα υπόλοιπα της διαφορικής εξίσωσης (4.12) σε κάθε κόμβο με την μέθοδο Galerkin. Η μέθοδος προσεγγίζει τη λύση του συστήματος μηδενίζοντας τα υπόλοιπα που αναφέρθηκαν, δηλαδή τις εξισώσεις:

$$R_i = 0 \quad \mu\epsilon \quad i = 1:N. \quad (5.15)$$

Παρακάτω φαίνεται η συνεισφορά κάθε μηχανισμού και το συνολικό υπόλοιπο Galerkin που προκύπτει:

- Μηχανισμός ανάπτυξης $R_{growth} = \int_D \varphi^k \frac{\partial(G_i^*(y) \cdot f_i(y, \tau))}{\partial y} dy,$

- Μηχανισμός διάσπασης $= R_{attr} = \int_D \varphi^k (Kbg * \left(\int_y^\infty f_i(\varepsilon, \tau) \varepsilon^\beta g(y, \varepsilon) d\varepsilon - y^\beta f_i(y, \tau) \right) dy,$

- Μηχανισμός συσσωμάτωσης $= R_{aggl} = \int_D \varphi^k \left(\frac{y^2}{2} \left(\int_0^y \frac{Ad \left(\sqrt[3]{y^3 - y_a^3}, y_a \right)}{(y^3 - y_a^3)^{\frac{2}{3}}} f_i(\sqrt[3]{y^3 - y_a^3}, \tau) f_i(y_a, \tau) dy_a \right) dy - \int_D \varphi^k (f_i(y, \tau) \int_0^\infty Ad(y, y_a) f_i(y_a, \tau) dy_a) dy,$

- Συνολικό υπόλοιπο Galerkin $= R_k = \int_D \varphi^k \left(\frac{\partial f_i(y, \tau)}{\partial \tau} \right) dy + R_{growth} - R_{attr} - R_{aggl} = 0 \quad (5.16)$

με $i=D,L$ και $k = 2: N - 1$.

Στις συναρτήσεις βάσης, όταν χρησιμοποιείται εκθέτης γίνεται λόγος για ολικές συναρτήσεις βάσης (global) ενώ όταν χρησιμοποιείται δείκτης γίνεται λόγος για τοπικές συναρτήσεις βάσης (local) που είναι ορισμένες σε κάθε στοιχείο.

Για $y = 0, y = y_{end}$ ισχύουν Dirichlet συνοριακές συνθήκες και πιο συγκεκριμένα ισχύει:

$$f(y = 0) = 0 \quad (5.17) \quad \text{και} \quad f(y = y_{end}) = 0. \quad (5.18)$$

Συνέπεια της ύπαρξης σταθερών τιμών στα άκρα του χωρίου είναι η δημιουργία των ακόλουθων συνθηκών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τα υπόλοιπα στον πρώτο και τελευταίο κόμβο:

$$\left(\frac{df_{j=1}}{d\tau} \right)_i = 0 \quad (5.19) \quad \text{και} \quad \left(\frac{df_{j=N}}{d\tau} \right)_i = 0 \quad (5.20)$$

άρα $R_k = \left(\frac{df_k}{d\tau} \right)_i = 0 \quad (5.21)$ για $k=1, N$ και $i=D, L$.

Αντικαθιστώντας την f από την εξίσωση (5.8) δημιουργείται ένα σύστημα $N \times N$ της μορφής το οποίο χρησιμοποιείται στην θέση της εξίσωσης (5.1):

$$\alpha_{k,j} \left(\frac{df_j}{d\tau} \right)_i = b_k, \quad (5.22)$$

όπου:

$\frac{df_j}{dt}$ = άγνωστη συνάρτηση που υπολογίζεται σε κάθε κόμβο j

$\alpha_{k,j}$ = συντελεστές των αγνώστων (mass matrix)

b_k = δεξιό μέλος το οποίο περιέχει όλες τις γνωστές εκφράσεις της εξίσωσης.

Σύμφωνα με τις συνοριακές:

$$\begin{aligned}\alpha_{1,1} &= 1, \alpha_{1,j} = 0 \text{ για } j \neq 1, b_1 = 0 \\ \alpha_{N,N} &= 1, \alpha_{N,j} = 0 \text{ για } j \neq N, b_N = 0\end{aligned}$$

Από την (5.14) προκύπτει:

$$\alpha_{k,j} = \int_D \varphi^k \varphi^j dy \quad \text{για } k=2:N-1$$

$$b_k = -R_{growth} + R_{attr} + R_{aggl}. \quad (5.23) \quad (\text{Μπουντουβής, 1992})$$

5.3 Υπολογισμός ολοκληρωμάτων

Στην συνέχεια ακολουθεί ο τρόπος επεξεργασίας κάποιων όρων στο Matlab που εμφανίζονται στην εξίσωση (4.12). Για το ολοκλήρωμα $\int_y^\infty f_i(\varepsilon, t) \varepsilon^\beta g(y, \varepsilon) d\varepsilon$ ισχύει:

$$\int_y^\infty f_i(\varepsilon, t) \varepsilon^\beta g(y, \varepsilon) d\varepsilon = \int_y^\infty f_i(\varepsilon, t) \varepsilon^\beta \frac{6y^2}{\varepsilon^3} d\varepsilon = y^2 \int_y^\infty f_i(\varepsilon, t) \varepsilon^{\beta-3} d\varepsilon = K(y, t) \quad (5.24)$$

Υπολογίζεται αριθμητικά με τη συνάρτηση trapz της Matlab για τιμές του y που αντιστοιχούν σε κάθε κόμβο του πλέγματος. Με τον ίδιο τρόπο υπολογίζεται και το ολοκλήρωμα:

$$\int_0^\infty Ad(y, y_a) f_i(y_a, t) dy_a = L(y, t)$$

Το ολοκλήρωμα $\int_0^y \left(\frac{Ad\left(\sqrt[3]{y^3 - y_a^3}, y_a\right)}{(y^3 - y_a^3)^{\frac{2}{3}}} f_i\left(\sqrt[3]{y^3 - y_a^3}, t\right) f_i(y_a, t) dy_a \right) dy = M(y, t)$ υπολογίζεται

με χρήση της συνάρτησης interp1 η οποία πραγματοποιεί παρεμβολή για την εύρεση της f στο $\sqrt[3]{y^3 - y_a^3}$ χρησιμοποιώντας τις τιμές της f για το y.

Για τη διευκόλυνση χρηστών που δεν έχουν εμπειρία στην ανάπτυξη υπολογιστικών μεθόδων και αλγορίθμων, αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσης διπλωματικής ένα γραφικό περιβάλλον. Στο περιβάλλον αυτό δίνεται η δυνατότητα στο χρήστη να ενεργοποιεί ή να ανενεργοποιεί όρους που αντιστοιχούν σε κάποιους επιμέρους μηχανισμούς, να αλλάζει εύκολα παραμέτρους που επηρεάζουν την προσομοίωση της κρυστάλλωσης, αλλά και να παράγει γραφικά αποτελέσματα που διευκολύνουν στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων. Η κατασκευή του και οι δυνατότητές του αναλύονται στο επόμενο κεφάλαιο.

Κεφάλαιο 6: Δημιουργία του Graphical User Interface(GUI)

Το γραφικό περιβάλλον χρήστη είναι ένα σύνολο γραφικών στοιχείων τα οποία έχουν ως στόχο την εύκολη και γρήγορη αλληλεπίδραση του χρήστη με το μοντέλο επίλυσης του ισοζύγιου πληθυσμών κρυστάλλων. Το GUI μπορεί να περιλαμβάνει μενού, εικονίδια, γραφικές παραστάσεις, κουμπιά ή άλλα εργαλεία που περιέχουν πληροφορίες και αντιπροσωπεύουν συγκεκριμένες ενέργειες. Ο χρήστης με απλές κινήσεις μπορεί να εκτελέσει τις εργασίες που επιθυμεί εισάγοντας εύκολα παραμέτρους που υπεισέρχονται στο μοντέλο και επιλέγοντας τον τρόπο απεικόνισης των αποτελεσμάτων. Ο σκοπός της δημιουργίας του GUI σε αυτήν την εργασία είναι η δυνατότητα χρήσης του προγράμματος χωρίς την ανάγκη κατανόησης του κώδικα ή ακόμα και χωρίς γνώσεις προγραμματισμού.

6.1 Δεδομένα εισόδου και εκτέλεση κώδικα

Το πρώτο βήμα για την αξιοποίηση του GUI είναι η εισαγωγή δεδομένων από τον χρήστη. Τα δεδομένα που πρέπει να εισαχθούν στο GUI είναι:

1. Δεδομένα διακριτοποίησης;
 - ο αριθμός των κόμβων
 - οι συναρτήσεις βάσεις με επιλογές γραμμικές ή διωνυμικές (5.9)-(5.13)
2. Δεδομένα αρχικών συνθηκών:
 - το αρχικό αδιστατοποιημένο μέγεθος των D και L κρυστάλλων y_{L0}, y_{D0}
 - η αρχική τιμή της ροπής τρίτης τάξης της μεταβλητής y m_{3L}^0, m_{3D}^0
 - η αρχική τιμή της απόκλισης της κατανομής σ_{0L}, σ_{0D}
3. Δεδομένα μηχανισμού διάσπασης και ανάπτυξης:
 - η σταθερά ρυθμού διάσπασης k_{bg}
 - το αργό στάδιο στον μηχανισμό της ανάπτυξης (2.8),(2.9)
4. Γενικά δεδομένα συστήματος
 - η κινητική σταθερά της απορακεμοποίησης k_{rg}
 - η παράμετρος ν (, το κλάσμα της πυκνότητας της ένωσης στην στερεή φάση ως προς την πυκνότητα της στην υγρή φάση με ρ την πυκνότητα στην στερεή φάση)

- οι μηχανισμοί που θα συμμετέχουν στο μοντέλο με επιλογές την ανάπτυξη και την διάσπαση
 - ο τελικός αδιαστατοποιημένος χρόνος μέχρι τον οποίο θα τρέχει ο κώδικας
5. Το είδος της γραφικής που θα αναπαριστάται με επιλογές:
- την κατανομή μεγέθους και των δύο εναντιομερών σε όλους τους χρόνους που χρησιμοποιήθηκαν για το τρέξιμο του κώδικα
 - το βαθμό υπερκορεσμού των δύο εναντιομερών συναρτήσει του χρόνου
 - το βαθμό εναντιομέρειας των δύο εναντιομερών συναρτήσει του χρόνου
 - την τρίτη ροπή των δύο εναντιομερών συναρτήσει του χρόνου
 - την κατανομή μεγέθους των δύο εναντιομερών σε συγκεκριμένο χρόνο.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα κελιά που δέχονται αριθμητικές τιμές είναι ήδη συμπληρωμένα με ενδεικτικές (default) τιμές, τις οποίες μπορεί να αλλάξει ο χρήστης. Η αλληλεπίδραση με το GUI και η εισαγωγή των δεδομένων γίνεται μέσα από εργαλεία του προγράμματος όπως είναι το edit text, check box, και radio button που θα αναλυθούν σε μετέπειτα παραγράφους. Μόλις εισαχθούν όλα τα δεδομένα ο χρήστης πατάει το κουμπί με την λέξη start ώστε να αρχίσει η εκτέλεση του κώδικα.

6.2 Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Το γραφικό περιβάλλον δίνει επίσης διαφορετικές επιλογίες για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχει η δυνατότητα να αλλάξει η εμφανιζόμενη γραφική και να εξαχθούν τα δεδομένα στο excel. Μόλις τερματίσει επιτυχώς ο κώδικας εμφανίζεται η γραφική που είχε επιλεγεί. Για να αλλάξει η εμφανιζόμενη γραφική μετά το τρέξιμο του προγράμματος πρέπει να μεταβληθεί η ενεργή γραφική ή/και το κελί που αφορά τη χρονική στιγμή που εμφανίζονται τα αποτελέσματα. Για να γίνει αυτό πρέπει να αλλάξουν τα radio buttons που ελέγχουν την γραφική ή/και το edit text που ελέγχει το κελί του χρόνου, εργαλεία τα οποία αναλύονται στην συνέχεια για τον τρόπο λειτουργίας τους. Για να ολοκληρωθεί η αλλαγή πρέπει να πατηθεί επίσης το κουμπί (push button) change graph που είναι εκείνο που μεταβάλλει την προβαλλόμενη εικόνα. Τέλος είναι δυνατόν ο χρήστης να εξάγει τα δεδομένα από το Matlab με το κουμπί export data. Τα δεδομένα μεταφέρονται σε excel από όπου μπορεί μετά να τα επεξεργαστεί. Το πρώτο φύλλο περιέχει όλα τα αποτελέσματα ενώ τα μετέπειτα φύλλα περιέχουν ξεχωριστά κάθε μεταβλητή με τον χρόνο.

6.3 Επιμέρους στοιχεία του GUI

Μερικά από τα εργαλεία του GUI που χρησιμοποιήθηκαν όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι τα static text, edit text, push button, check box, axes και radio button. Η χρήση του καθενός αναλύεται παρακάτω ενώ περισσότερες πληροφορίες για τον τρόπο λειτουργίας τους μπορεί κανείς να βρει στην βιβλιογραφία (Mathworks, 2015).

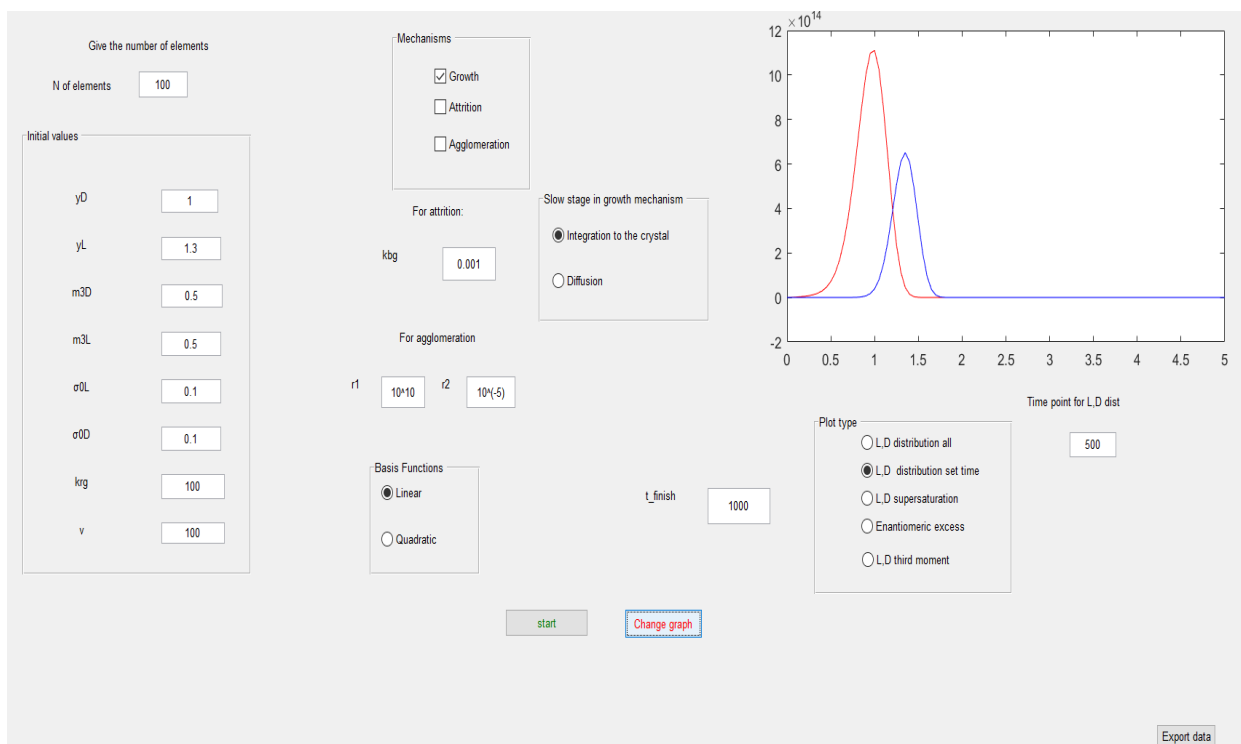
Το εργαλείο static text χρησιμοποιήθηκε για την προβολή κειμένου που δίνει πληροφορίες στο χρήστη αναφορικά με την μεταβλητή στην οποία αντιστοιχεί το διπλανό κελί. Το στοιχείο edit text χρησιμοποιήθηκε για την εισαγωγή δεδομένων από τον χρήστη ο οποίος τοποθετεί μία αριθμητική τιμή στο καθένα. Η τιμή αυτή παρόλο που είναι αριθμός διαβάζεται από το Matlab ως μία αλφαριθμητική μεταβλητή (string) και μετατρέπεται στον αντίστοιχο αριθμό με την συνάρτηση str2double που βρίσκεται στον κώδικα πίσω από το GUI. Οι αριθμοί αποθηκεύονται σε handles για τη μετέπειτα χρήση τους.

Το checkbox χρησιμοποιείται για την επιλογή των μηχανισμών που θα συμμετέχουν στο μοντέλο. Κάθε ένας από τους τρεις μηχανισμοί προς επιλογή διαθέτει δικό του checkbox το οποίο αν πατηθεί από τον χρήστη δίνει σήμα ώστε η τιμή του να γίνει μέγιστη (ένα) από την ελάχιστη (μηδέν) που είναι αν βρίσκεται απενεργοποιημένο. Η παραπάνω τιμή είναι εκείνη που χρησιμοποιείται στον κώδικα για να ελεγχθεί η κατάσταση των checkboxes. Το radio button είναι υπεύθυνο στο συγκεκριμένο GUI για την επιλογή των συναρτήσεων βάσης, του αργού σταδίου της ανάπτυξης και της γραφικής που θα απεικονίζεται. Τόσο τα checkboxes όσο και τα radio buttons τοποθετούνται μέσα σε Button groups με στόχο την ομαδοποίηση ή/και συσχέτιση τους. Σε αντίθεση με τα πρώτα όμως τα οποία επιτρέπουν την ταυτόχρονη επιλογή πολλών σε κάθε Button Group, με τα radio buttons επιλέγεται αποκλειστικά ένα. Με το άνοιγμα του GUI υπάρχουν ήδη και σε αυτά default ενδείξεις που έχουν τοποθετηθεί από τη συνάρτηση έναρξης (OpeningFcn, βλ. Παράρτημα 2) του κώδικα. Μόλις πατήσει ο χρήστης κάποιο άλλο κουμπί ενεργοποιείται η συνάρτηση αλλαγής επιλογής (SelectionChangedFcn, βλ. Παράρτημα 2) του Button Group η οποία εξετάζει ποιό κουμπί ενεργοποιήθηκε με βάση το Tag του (το όνομα που του έχει δοθεί).

Το εργαλείο push button χρησιμοποιήθηκε για την έναρξη της εκτέλεσης του κώδικα, την αλλαγή της απεικονιζόμενης γραφικής και την εξαγωγή των δεδομένων σε excel. Μέσα στην συνάρτηση που καλείται κατά το πάτημα του push button 'start', εισάγονται όλες οι μεταβλητές που καθορίστηκαν από το χρήστη. Αυτές στην συνέχεια, εισάγονται στη συνάρτηση που αποτελεί το κύριο μέρος της επίλυσης του μοντέλου (officialfunc, βλ. Παράρτημα 2). Η τελευταία έχει ως

έξοδο την κατανομή μεγεθών, τον βαθμό υπερκορεσμού, την τρίτη ροπή και το βαθμό εναντιομέρειας για τα δύο εναντιομερή συναρτήσει του χρόνου. Στη συνέχεια, με το στοιχείο axes απεικονίζονται γραφικά τα δεδομένα που επέλεξε ο χρήστης με χρήση της συνάρτησης plot. Μέσα στην συνάρτηση που καλείται κατά το πάτημα του push button Export Data υπάρχουν όλα τα δεδομένα που αποτελούν τα δεδομένα εξόδου του κύριου μέρους του κώδικα που αναφέρθηκε παραπάνω. Αυτά γράφονται όλα με την χρήση της συνάρτησης xlswrite στο πρώτο φύλλο excel του αρχείου και στα επόμενα φύλλα απομονώνεται η κάθε μεταβλητή και ο χρόνος για πιο εύκολη επεξεργασία.

Στην Εικόνα 6.1 που ακολουθεί φαίνεται η μορφή του user interface που βλέπει ο χρήστης ενώ στην συνέχεια παρουσιάζονται συγκεκριμένα σημεία του (Εικόνες 6.2, 6.3 και 6.4) για την καλύτερη κατανόηση της λειτουργίας του.



Εικόνα 6.1: Η μορφή του user interface που βλέπει ο χρήστης για την επίλυση των ισοζυγίων πληθυσμών κρυστάλλων.

Plot type

- L,D distribution all
- L,D distribution set time
- L,D supersaturation
- Enantiomeric excess
- L,D third moment

Εικόνα 6.2: Το μέρος του user interface που αφορά την επιλογή του είδους της γραφικής που θα απεικονιστεί

yD	<input type="text" value="1"/>
yL	<input type="text" value="1.3"/>
m3D	<input type="text" value="0.5"/>
m3L	<input type="text" value="0.5"/>
σ_{0L}	<input type="text" value="0.1"/>
σ_{0D}	<input type="text" value="0.1"/>
krg	<input type="text" value="100"/>
v	<input type="text" value="100"/>

Εικόνα 6.3: Το μέρος του user interface που αφορά την εισαγωγή των αρχικών συνθηκών και των μεταβλητών k_{rg} , v



Εικόνα 6.4: Το μέρος του user interface που αφορά την επιλογή των μηχανισμών που θα συμμετέχουν στην προσομοίωση

Κεφάλαιο 7: Αποτελέσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο θα εξεταστούν διάφορες παράμετροι που επηρεάζουν το σύστημα καθώς και η συμβολή των μηχανισμών που περιλαμβάνονται. Η εξέταση θα πραγματοποιηθεί μέσα από μια σειρά προσομοιώσεων που παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 1 και από την διεξαγωγή ανάλυσης ευαισθησίας σε κάθε περίπτωση για την ασφαλέστερη εξαγωγή αποτελεσμάτων.

Πίνακας 1: Σύνοψη των παραμέτρων όλων των προσομοιώσεων

Sim.	k_{rg}	k_{bg}	$\mu_{3,D}^0$	$\mu_{3,L}^0$	ee^0	y_D^0	y_L^0	σ_D^0	σ_L^0	a/x_0	v
1)	100	0	0.5	0.5	0	1	1.2	0.1	0.1	10^{-3}	100
2)	100	0	0.5	0.5	0	1	1.6	0.1	0.1	10^{-3}	100
3)	100	0	0.5	0.5	0	1	1	0.1	0.15	10^{-3}	100
4)	100	0	0.5	0.5	0	1	1	0.1	0.3	10^{-3}	100
5)	100	0	0.05	0.05	0	1	1.5	0.1	0.1	10^{-3}	100
6)	100	0	5	5	0	1	1.5	0.1	0.1	10^{-3}	100
7)	100	0	0.05	0.15	-0.5	1	1	0.1	0.1	10^{-3}	100
8)	100	0	0.5	1.5	-0.5	1	1	0.1	0.1	10^{-3}	100
9)	100	0	0.5	0.5	0	1	1.3	0.1	0.1	10^{-3}	1
10)	100	0	0.5	0.5	0	1	1.3	0.1	0.1	10^{-3}	1000
11)	100	0	0.05	0.05	0	1	1.3	0.1	0.1	10^{-2}	100
12)	100	0	0.05	0.05	0	1	1.3	0.1	0.1	10^{-4}	100
13)	0	0	0.5	0.5	0	1	1.6	0.1	0.1	10^{-3}	100
14)	100	10^{-2}	0.5	0.5	0	1	1.6	0.1	0.1	10^{-3}	100
15)	100	0	0.5	0.5	0	1	1.3	0.1	0.1	10^{-3}	1

Πριν την παρουσίαση όμως των αποτελεσμάτων θεωρείται σκόπιμο να διερευνηθεί και το υπολογιστικό κόστος του μοντέλου. Σε γενικές γραμμές έχει παρατηρηθεί πως ο απαιτούμενος χρόνος για την ολοκλήρωση της κάθε προσομοίωσης κυμαίνεται από κάποια δευτερόλεπτα μέχρι μερικά λεπτά. Κρίσιμοι παράγοντες για τον καθορισμό του είναι ο αριθμός των στοιχείων που θα επιλεγούν καθώς και ο αδιαστατοποιημένος χρόνος μέχρι τον οποίο θα τρέχει η προσομοίωση που στην συγκεκριμένη εργασία έχει επιλεγεί να είναι 50.000. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται ενδεικτικές τιμές του χρόνου για επιλεγμένες προσομοιώσεις.

Πίνακας 2: Τιμές του απαιτούμενου χρόνου για την ολοκλήρωση της προσομοίωσης

Simulation	t_{END}	Number of elements	Time needed
1	50.000	200	14,97 sec
1	50.000	100	5,39 sec
5	50.000	200	11,40 sec
5	50.000	300	35,53 sec
14	50.000	200	76,84 sec
14	10.000	200	54,51 sec
14	50.000	300	119,97 sec

7.1 Επίδραση του αρχικού μέσου μεγέθους των κρυστάλλων

Η επίδραση του αρχικού μέσου μεγέθους των κρυστάλλων στην έκβαση του φαινομένου θα αναλυθεί μέσω της μελέτης και σύγκρισης δύο προσομοιώσεων. Οι προσομοιώσεις αυτές είναι οι 1 και 2 οι οποίες περιλαμβάνουν τους μηχανισμούς της ανάπτυξης, της διαλυτοποίησης και της ρακεμοποίησης. Σε αυτές και σε όλες τις προσομοιώσεις που θα ακολουθήσουν χρησιμοποιείται ο ρυθμός ανάπτυξης της εξίσωσης (2.8) εκτός και αν αναφέρεται ρητά άλλη εξίσωση. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές συνοψίζονται στον Πίνακα 3 που ακολουθεί.

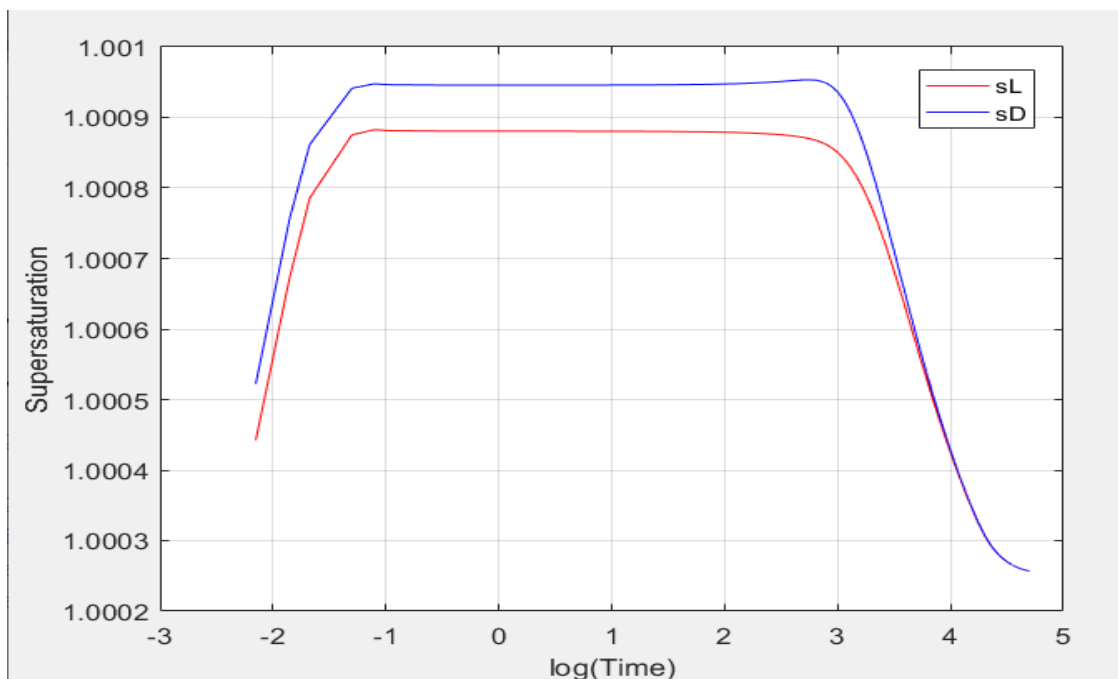
Πίνακας 3: Παράμετροι για τις προσομοιώσεις 1,2

Sim.	k_{rg}	k_{bg}	$\mu_{3,D}^0$	$\mu_{3,L}^0$	ee^0	γ_D^0	γ_L^0	σ_D^0	σ_L^0	a/x_0	v
1)	100	0	0.5	0.5	0	1	1.2	0.1	0.1	10^{-3}	100
2)	100	0	0.5	0.5	0	1	1.6	0.1	0.1	10^{-3}	100

Σε κάθε μία από τις δύο προσομοιώσεις εισάγονται δύο πληθυσμοί κρυστάλλων που αντιστοιχούν στα δύο εναντιομερή L, D. Οι πληθυσμοί ακολουθούν τη μετατοπισμένη κανονική κατανομή που εμφανίζεται στην εξίσωση (4.18) και έχουν ίσες τυπικές αποκλίσεις, ίσους αρχικούς όγκους αλλά διαφορετικά μέσα αρχικά μεγέθη. Το αρχικό μέσο μέγεθος της κατανομής των D κρυστάλλων για όλες τις προσομοιώσεις που περιγράφονται στη συνέχεια είναι ίσο με 1 όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4. Η προσομοίωση 1 χρησιμοποιείται για τη μελέτη των αποτελεσμάτων όταν οι δύο κατανομές έχουν μικρή διαφορά στο αρχικό μέσο μέγεθος και σε αυτήν θεωρείται πως $\gamma_L^0 = 1.2$ ενώ η 2 χρησιμοποιείται για την μελέτη των αποτελεσμάτων όταν αυτή η διαφορά είναι μεγαλύτερη. Ενδεικτικά λαμβάνεται η τιμή $\gamma_L^0 = 1.6$.

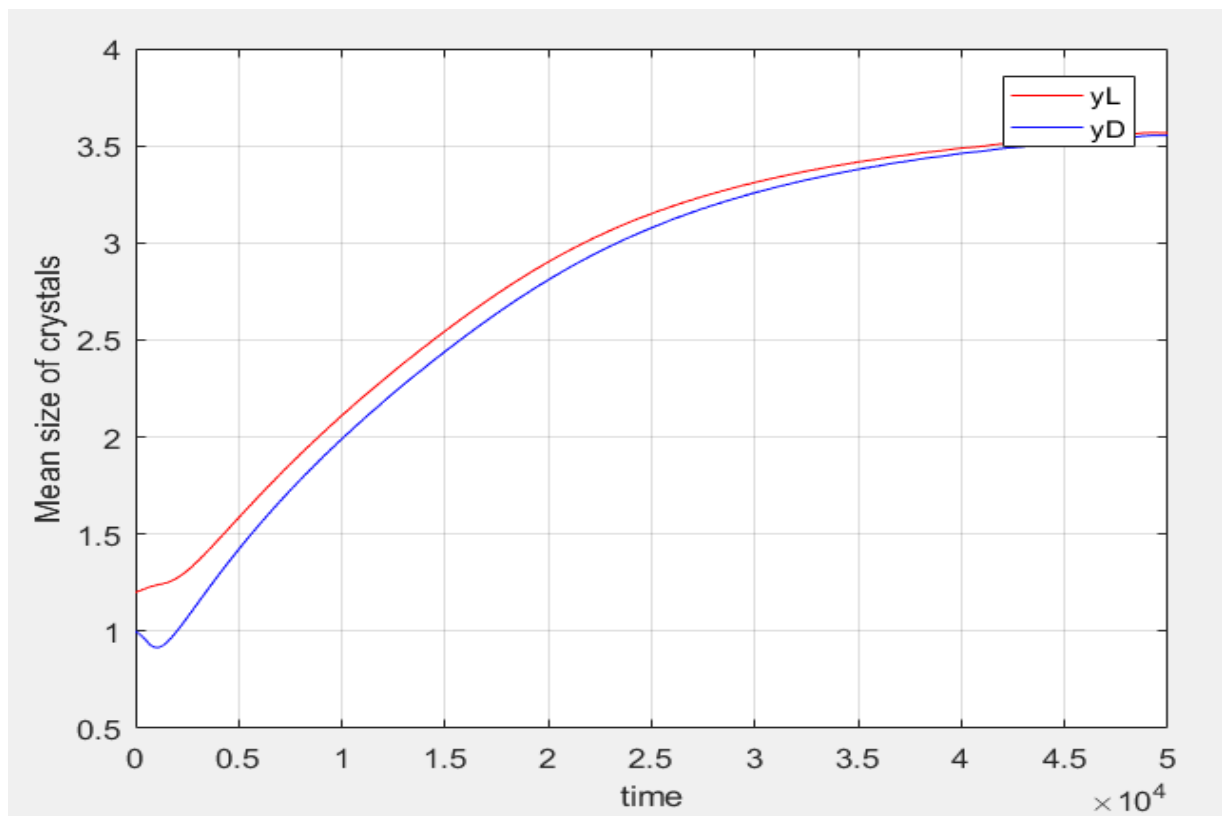
Για την προσομοίωση 1 ο υπερκορεσμός ως συνάρτηση του αδιαστατοποιημένου χρόνου σε λογαριθμική κλίμακα παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.1. Οι κρύσταλλοι και των δύο πληθυσμών

αρχίζουν να διαλυτοποιούνται καθώς ο αρχικός υπερκορεσμός είναι ίσος με 1 και συνεπώς από την εξίσωση (2.5) το κρίσιμο μέγεθος των κρυστάλλων απειρίζεται. Σύμφωνα με το φαινόμενο της ωρίμανσης Ostwald και την εξίσωση Gibbs-Thomson (2.6) οι κρύσταλλοι με μικρότερο μέγεθος διαλυτοποιούνται πιο γρήγορα από αυτούς με μεγαλύτερο μέγεθος. Το παραπάνω γεγονός συνάδει με τα αποτελέσματα αφού οι D κρύσταλλοι φαίνονται να διαλυτοποιούνται λίγο πιο γρήγορα, δηλαδή ο υπερκορεσμός τους αυξάνεται γρηγορότερα από τον υπερκορεσμό των L κρυστάλλων. Η αύξηση όμως αυτής της παραμέτρου των δύο πληθυσμών σταματάει μετά από ένα διάστημα καθώς η συγκέντρωση τους στο διάλυμα επιτρέπει την ανάπτυξη των κρυστάλλων. Αυτό συμβαίνει γιατί ο υπερκορεσμός είναι σε μια τέτοια τιμή όπου το κρίσιμο μέγεθος των κρυστάλλων είναι μικρότερο από το μέγεθος που έχουν στο διάλυμα. Κατά συνέπεια δομικές μονάδες από την υγρή φάση μεταφέρονται στη στερεή φάση και η συγκέντρωση στο διάλυμα μειώνεται. Η ύπαρξη του μηχανισμού της ανάπτυξης μπορεί να παρατηρηθεί από τη γραφική του μέσου μεγέθους των πληθυσμών ως συνάρτηση του χρόνου που παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.2. Από το Σχήμα 7.2 φαίνεται πως μετά το στάδιο της αρχικής διαλυτοποίησης το μέσο μέγεθος των πληθυσμών συνεχώς αυξάνει.

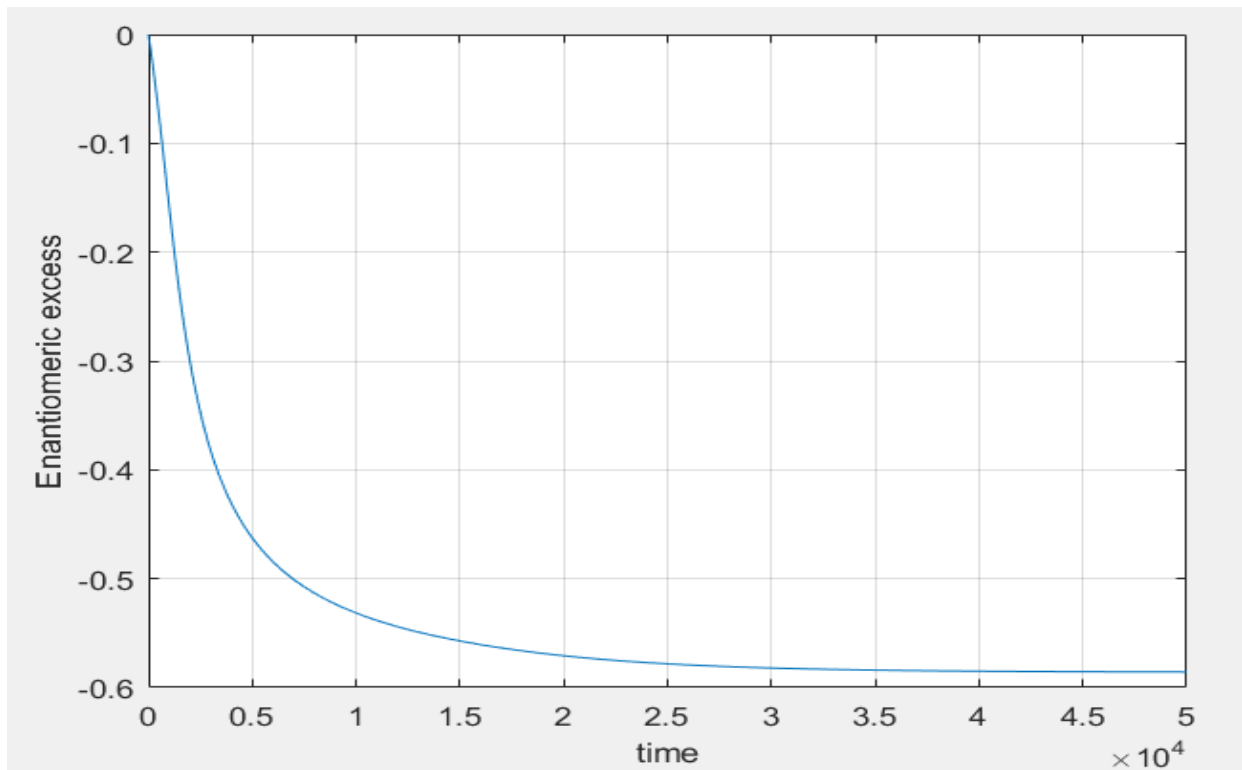


Σχήμα 7.1: Ο υπερκορεσμός των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου σε λογαριθμική κλίμακα για την προσομοίωση 1

Η φάση της ανάπτυξη των κρυστάλλων και των δύο πληθυσμών ξεκινάει περίπου την ίδια χρονική στιγμή και σταματάει όταν οι πληθυσμοί φτάσουν την φάση ασυμπτωτικής ανάπτυξης η οποία είναι ανεξάρτητη από τις αρχικές συνθήκες. Η φάση ασυμπτωτικής ανάπτυξης έχει προβλεφθεί από την θεωρία Lifshitz–Slyozov–Wagner (LSW) (Mazzott, 2013), (I.M.Lifshitz, 1961). Σύμφωνα με αυτήν, η μάζα των κρυστάλλων μένει σταθερή σε αυτό το στάδιο με αποτέλεσμα να μην συνεχίζει η απορακεμοποίηση και ο βαθμός εναντιομέρειας να αλλάζει ελάχιστα όπως μπορεί να φανεί και από το Σχήμα 7.3.

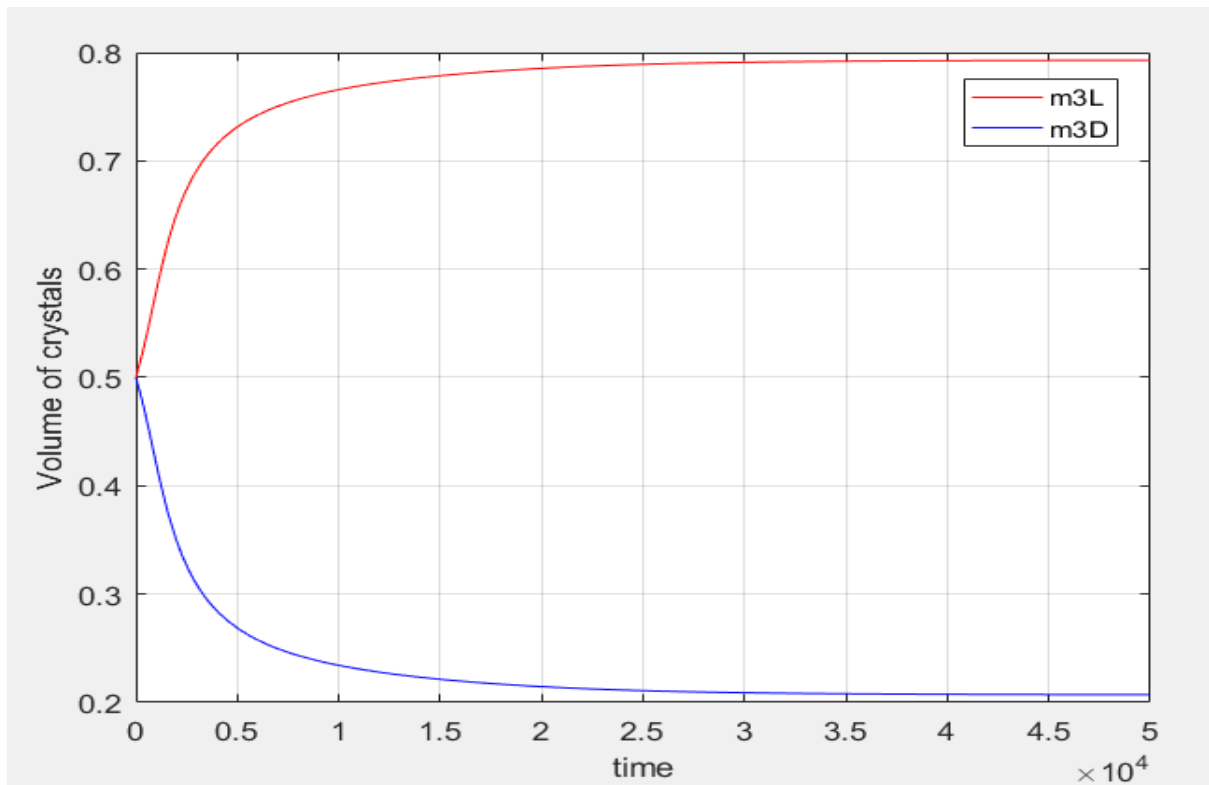


Σχήμα 7.2: Το μέσο μέγεθος των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου για την προσομοίωση 1.



Σχήμα 7.3: Ο βαθμός εναντιομέρειας της στερεής φάσης συναρτήσει του χρόνου για την προσομοίωση 1

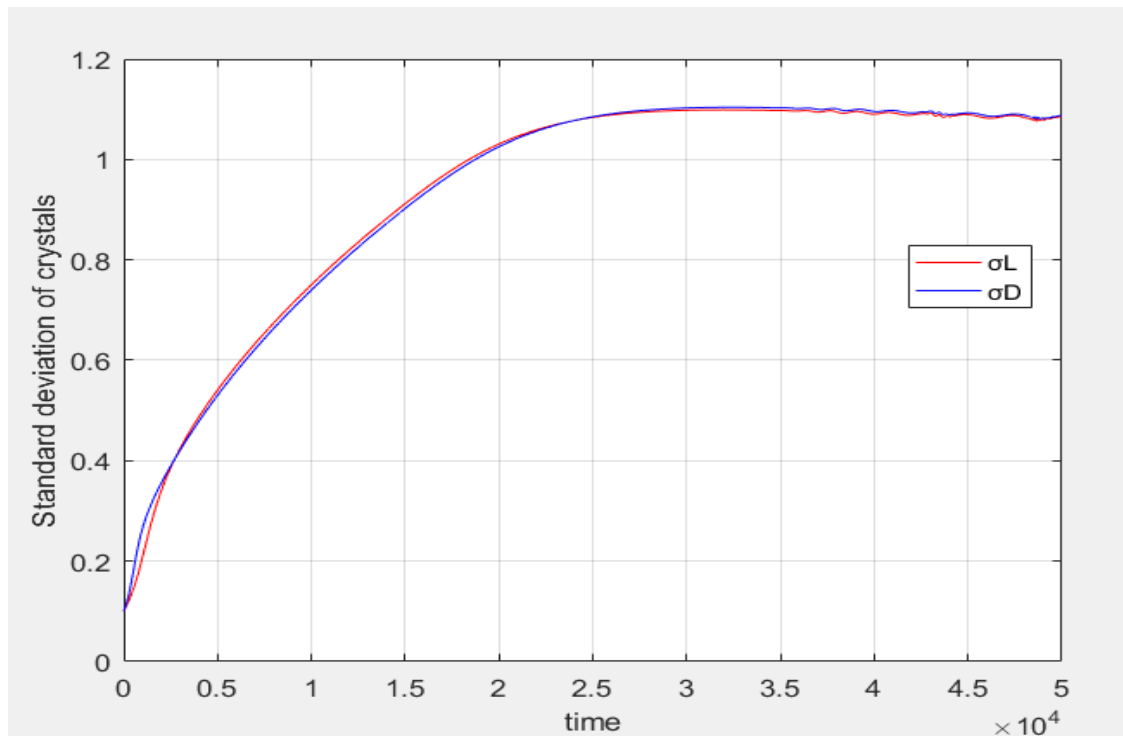
Στον αδιάστατο χρόνο μηδέν, οι δύο πληθυσμοί έχουν τον ίδιο συνολικό όγκο κρυστάλλων σύμφωνα με τις αρχικές συνθήκες της προσομοίωσης. Κατά συνέπεια από την εξίσωση (1.3) παρατηρείται πως ο αρχικός βαθμός εναντιομέρειας της στερεής φάσης είναι μηδέν, δηλαδή το διάλυμα είναι ρακεμικό. Όσο προχωράει ο χρόνος οι κρύσταλλοι L αναπτύσσονται πιο γρήγορα από τους κρυστάλλους D λόγω του ότι στην ωρίμανση Ostwald οι κρύσταλλοι με μεγαλύτερο μέγεθος έχουν πλεονέκτημα (οι μεγάλοι κρύσταλλοι μεγαλώνουν σε βάρος των μικρότερων). Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι ο βαθμός εναντιομέρειας συνεχώς να μειώνεται μέχρι να φτάσει η διεργασία στο στάδιο της ασυμπτωματικής ανάπτυξης όπου φαίνεται να παραμένει σχετικά σταθερός κοντά στο -0.55. Η συμπεριφορά που περιγράφηκε μπορεί να παρατηρηθεί και από την γραφική των τρίτων ροπών που αντιπροσωπεύουν τους όγκους των δύο πληθυσμών και παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.4.



Σχήμα 7.4: Ο συνολικός όγκος των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου για την προσομοίωση 1.

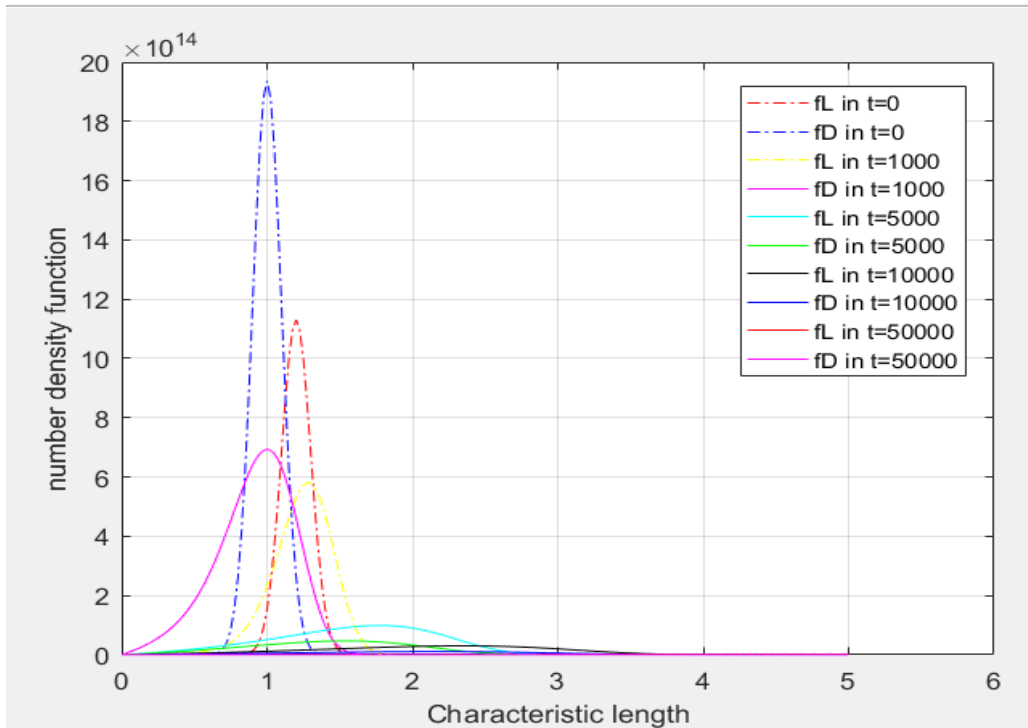
Συμπερασματικά, στην προσομοίωση 1 για μικρές διαφορές στα μέσα αρχικά μεγέθη δεν επιτυγχάνεται πλήρης απορακεμοποίηση καθώς το σύστημα φτάνει στην φάση αυμπτωματικής ανάπτυξης πριν εξαφανιστούν όλοι οι D κρύσταλλοι από την στερεή φάση. Η προσομοίωση 1 αποτελεί παράδειγμα αργής χειρόμορφης ωρίμανσης.

Στο Σχήμα 7.5 παρουσιάζεται η εξέλιξη της τυπικής απόκλισης στον χρόνο. Όπως μπορεί να φανεί οι τυπικές αποκλίσεις και των δύο πληθυσμών συνεχώς αυξάνονται. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο καθώς σύμφωνα με την ωρίμανση Ostwald οι μεγάλοι κρύσταλλοι γίνονται μεγαλύτεροι σε βάρος των μικρότερων όπως έχει περιγραφεί και παραπάνω. Το αποτέλεσμα είναι οι κατανομές να διευρύνονται συνεχώς κατά την διάρκεια του φαινομένου



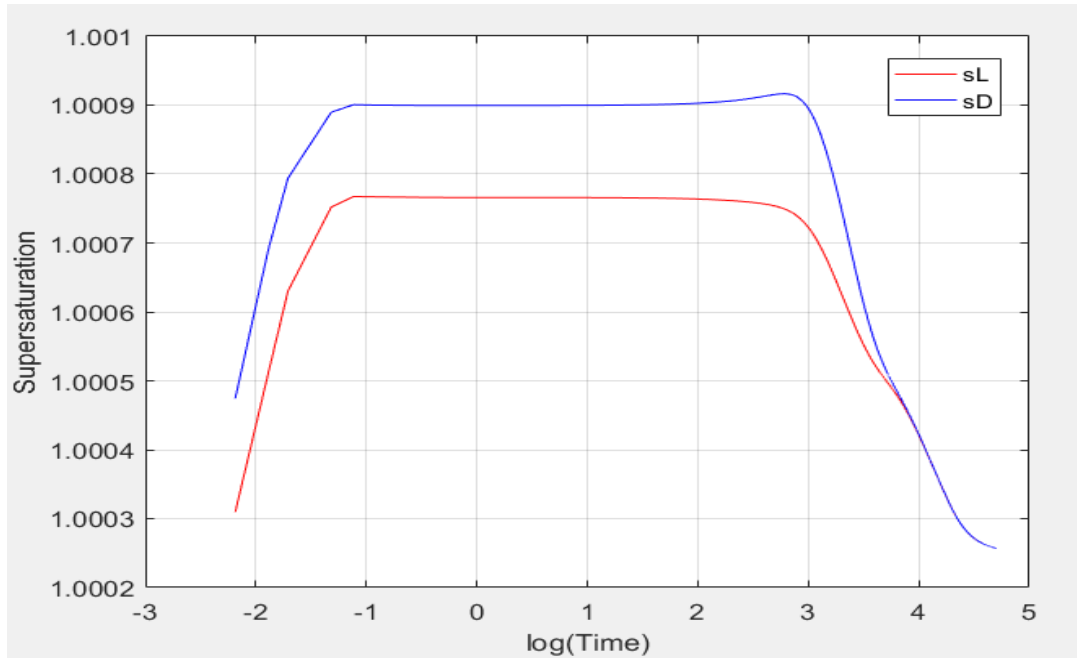
Σχήμα 7.5: Οι τυπικές αποκλίσεις των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου για την προσομοίωση 1

Στο Σχήμα 7.6 παρουσιάζονται στιγμιότυπα των κατανομών των κρυστάλλων των δύο πληθυσμών συναρτήσει του αδιάστατου χαρακτηριστικού μεγέθους στο ίδιο γράφημα για πιο εύκολη σύγκριση. Οι κρύσταλλοι D έχουν σαφώς μικρότερο μέγεθος κατά μέσο όρο όπως υποδεικνύουν οι αρχικές συνθήκες όμως είναι περισσότεροι σε αριθμό αρχικά για να επιτευχθούν ίσοι αρχικοί όγκοι. Από την εξίσωση (3.4) μπορεί να υπολογιστεί πως για αδιάστατο χρόνο μηδέν ο αριθμός των D κρυστάλλων είναι 4.9×10^{14} ενώ ο αριθμός των L κρυστάλλων είναι 2.8×10^{14} . Στο τέλος της διεργασίας όμως οι D κρύσταλλοι αριθμούν μόνο 6.8×10^{12} ενώ οι L κρύσταλλοι είναι 2.3×10^{13} .



Σχήμα 7.6: Οι κατανομές των δύο πληθυσμών ως συνάρτηση του αδιάστατου χαρακτηριστικού μήκους για την προσομοίωση 1.

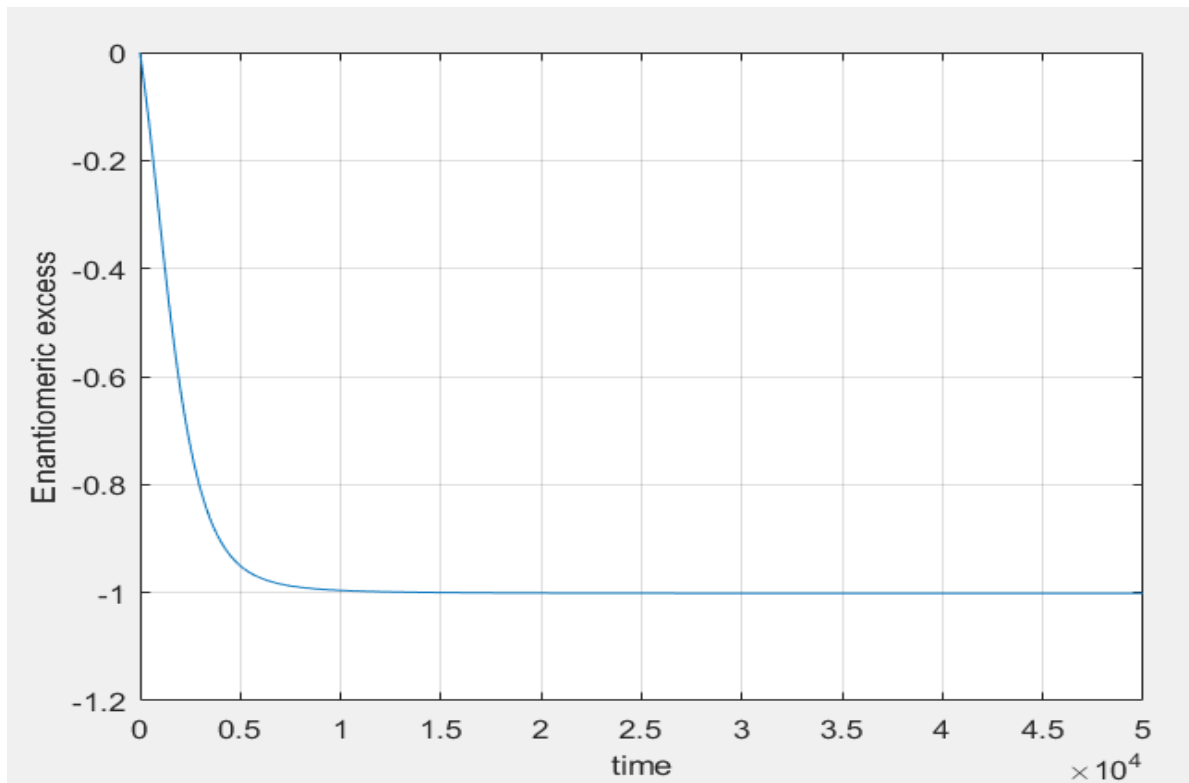
Στην προσομοίωση 2 όπου η διαφορά στα αρχικά μέσα μεγέθη είναι αρκετά μεγαλύτερη, η διαφορά στις διαλυτότητες των δύο πληθυσμών είναι ακόμα πιο αισθητή. Οι δύο πληθυσμοί αρχίζουν και σε αυτήν την προσομοίωση με αρχικό υπερκορεσμό ίσο με ένα όμως στην διαλυτοποίηση που ακολουθεί παρατηρείται από το Σχήμα 7.7 σε σύγκριση με την Σχήμα 7.1 ότι οι κρύσταλλοι του L εναντιομερούς διαλυτοποιούνται σε μικρότερο βαθμό από ότι στην προσομοίωση 1. Το ακόμα μεγαλύτερο τους μέγεθος σε σύγκριση με τους D κρυστάλλους οδηγεί σε γρηγορότερη ανάπτυξή τους και γρηγορότερη μείωση των D κρυστάλλων στο διάλυμα. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι η επίτευξη εναντιοκαθαρότητας πριν επέλθει η φάση ασυμπτωματικής ανάπτυξης.



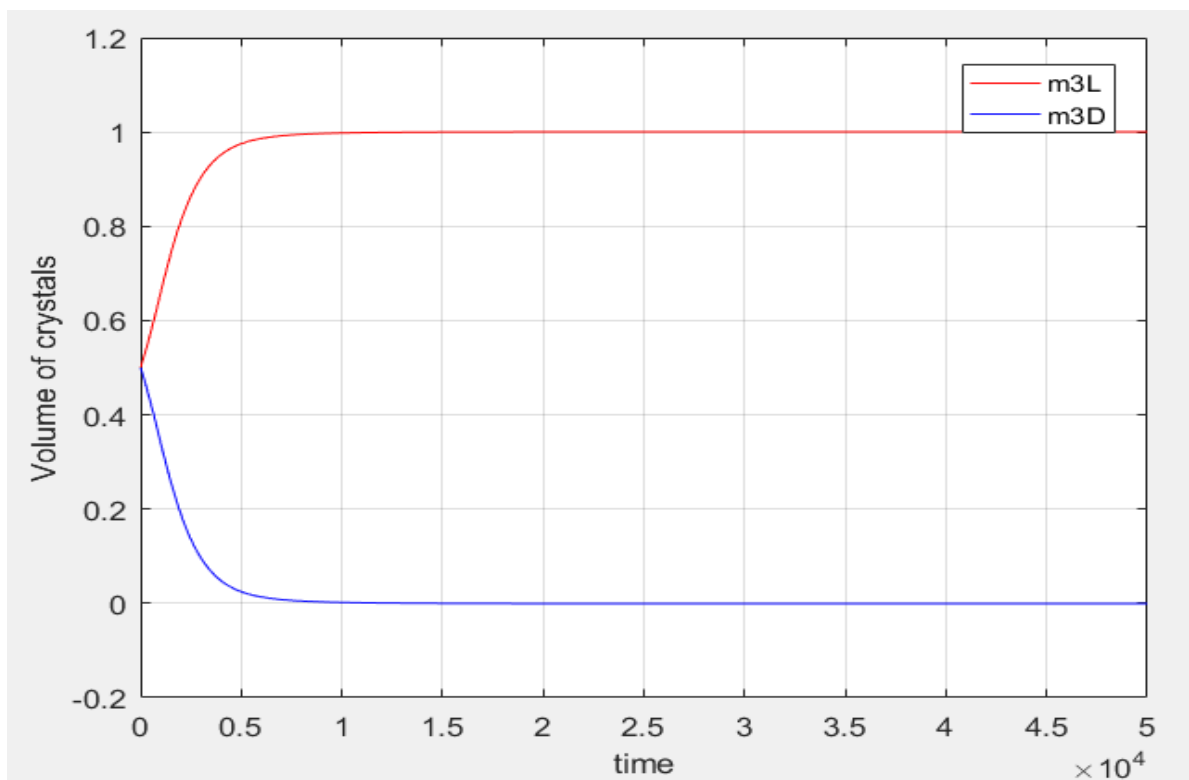
Σχήμα 7.7: Ο υπερκορεσμός των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου σε λογαριθμική κλίμακα για την προσομοίωση 2

Η μεταβολή του βαθμού εναντιομέρειας συναρτήσει του χρόνου για την προσομοίωση 2 μπορεί να παρατηρηθεί στο Σχήμα 7.8. Από το γράφημα αυτό φαίνεται πως κοντά στον αδιάστατο χρόνο 10000 επιτυγχάνεται εναντιοκαθαρότητα, δηλαδή $ee \rightarrow -1$. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από την Εικόνα 7.9 η οποία παρουσιάζει τους όγκους των κρυστάλλων των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου όπου παρατηρείται πως ο συνολικός όγκος των κρυστάλλων D είναι μηδέν

Συμπερασματικά, στην προσομοίωση 2 για μεγάλες διαφορές στα μέσα αρχικά μεγέθη επιτυγχάνεται πλήρης απορακεμοποίηση καθώς το σύστημα φτάνει στη φάση ασυμπτωματικής ανάπτυξης αφότου έχουν εξαφανιστεί όλοι οι D κρύσταλλοι από την στερεή φάση. Η προσομοίωση 2 αποτελεί παράδειγμα γρήγορης χειρόμορφης ωρίμανσης.



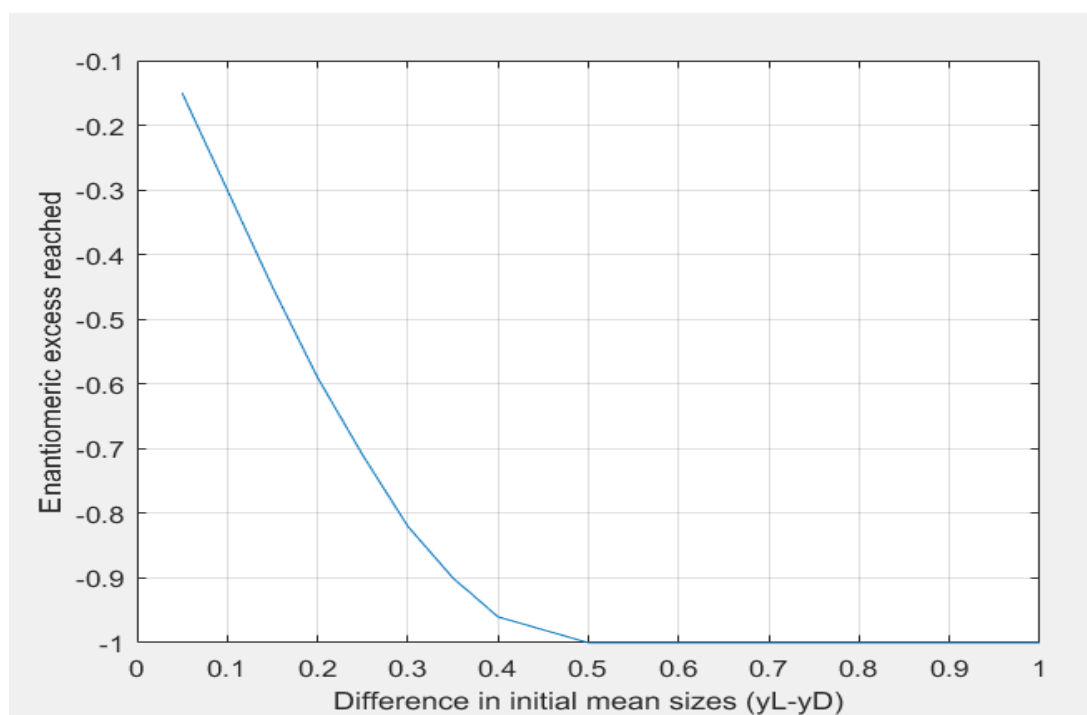
Σχήμα 7.8: Ο βαθμός εναντιομέρειας της στερεής φάσης συναρτῆσει του χρόνου για την προσομοίωση 2



Σχήμα 7.9: Ο συνολικός όγκος των δύο πληθυσμών συναρτῆσει του χρόνου για την προσομοίωση 2

Για να κατανοηθεί περισσότερο όμως η επίδραση της παραμέτρου του μεγέθους στον βαθμό εναντιομέρειας που μπορεί να επιτευχθεί στο Σχήμα 7.10 παρουσιάζεται το διάγραμμα του τελικού επιτυγχάνομενου βαθμού εναντιομέρειας συναρτήσει της διαφοράς μεγέθους μεταξύ των δύο πληθυσμών. Παρατηρείται πως το σύστημα φτάνει σε πλήρη εναντιοκαθαρότητα αν η διαφορά αυτή είναι πάνω από 0.5 σε σύστημα που όλες οι αρχικές συνθήκες εκτός των μεγεθών είναι ίδιες με αυτές στις προσομοιώσεις 1 και 2.

Το συμπέρασμα από την σύγκριση των δύο προσομοιώσεων και το Σχήμα 7.10 είναι πως ο πληθυσμός που ξεκινάει με κρυστάλλους που έχουν μεγαλύτερο μέσο μέγεθος θα είναι και αυτός που θα υπερισχύσει κατά την διάρκεια του φαινομένου. Η τιμή του τελικού βαθμού εναντιομέρειας καθώς και η χρονική στιγμή που θα επιτευχθεί εξαρτάται από τη διαφορά μεγέθους των δύο πληθυσμών. Όσο μεγαλύτερη η διαφορά μεγέθους τόσο μεγαλύτερος ο τελικός απόλυτος βαθμός εναντιομέρειας (μέχρι να φτάσει στο 1) και όταν είναι δυνατή η επίτευξη εναντιοκαθαρότητας τόσο πιο γρήγορα θα μετατραπεί το σύστημα στο ένα εναντιομερές. Επισημαίνεται στο σημείο αυτό ότι τα παραπάνω συμπεράσματα συνάδουν με την σχετική βιβλιογραφία (Mazzott, 2013), (M. Iggländ, Population Balance Modeling with Size-Dependent Solubility: Ostwald Ripening, 2012), (M. Iggländ, A Population Balance Model for Chiral Resolution via Viedma Ripening, 2011).



Σχήμα 7.10: Ο επιτυγχάνομενος βαθμός εναντιομέρειας συναρτήσει της διαφοράς μεγέθους μεταξύ των δύο πληθυσμών.

7.2 Επίδραση της αρχικής τυπικής απόκλισης

Μια ακόμα παράμετρος που θα εξεταστεί είναι η επίδραση των αρχικών τυπικών αποκλίσεων των κατανομών των κρυστάλλων στην έκβαση του φαινομένου που θα αναλυθεί αρχικά μέσω της μελέτης και σύγκρισης δύο προσομοιώσεων. Οι προσομοιώσεις αυτές είναι οι 3 και 4 οι οποίες περιλαμβάνουν τους μηχανισμούς της ανάπτυξης, της διαλυτοποίησης και της ρακεμοποίησης. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές συνοψίζονται στον Πίνακα 4 που ακολουθεί.

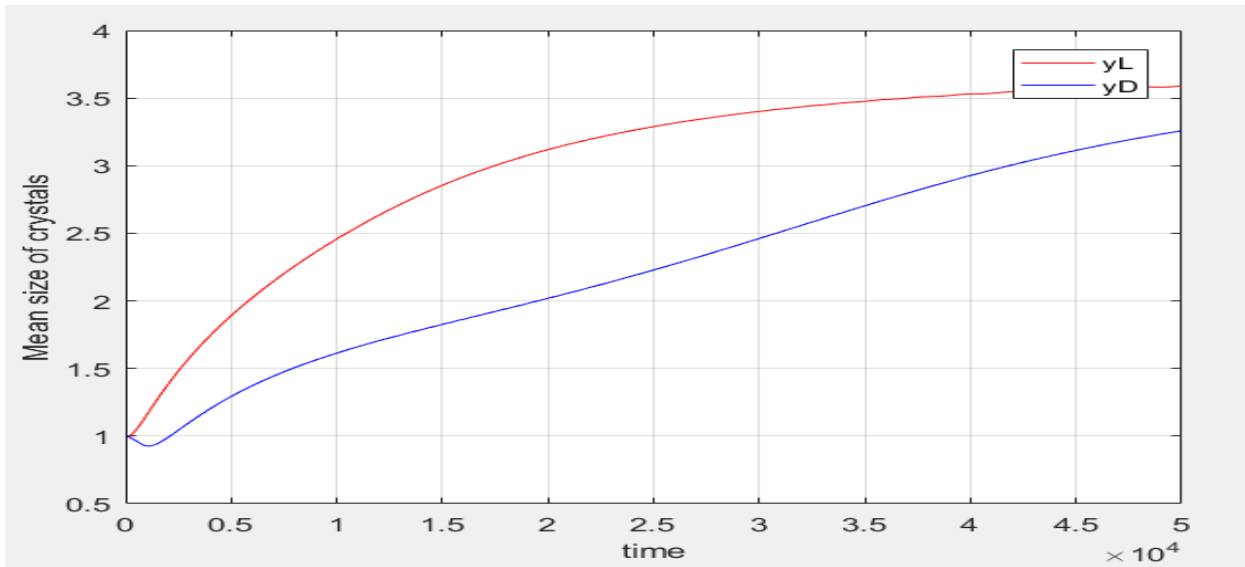
Πίνακας 4: Παράμετροι για τις προσομοιώσεις 3,4

Sim.	k_{rg}	k_{bg}	$\mu_{3,D}^0$	$\mu_{3,L}^0$	ee^0	y_D^0	y_L^0	σ_D^0	σ_L^0	a/x_0	v
3)	100	0	0.5	0.5	0	1	1	0.1	0.15	10^{-3}	100
4)	100	0	0.5	0.5	0	1	1	0.1	0.3	10^{-3}	100

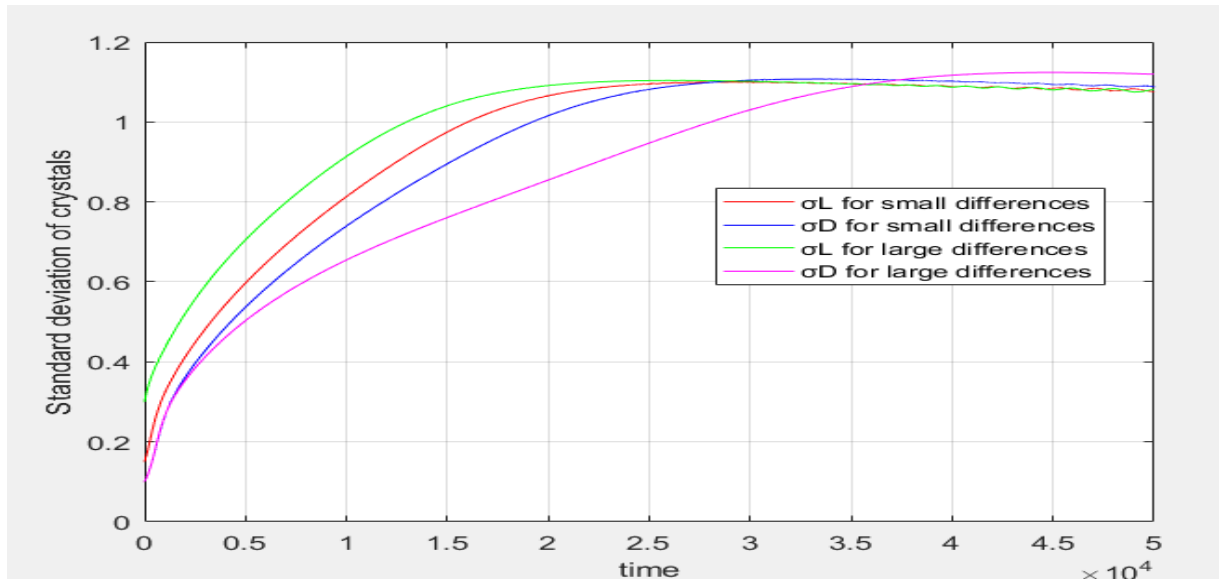
Στις δύο προσομοιώσεις εισάγονται πληθυσμοί με ίσα μέσα αρχικά μεγέθη και ίσους αρχικούς όγκους όμως διαφορετικές τυπικές αποκλίσεις. Η προσομοίωση 3 αντιπροσωπεύει περιπτώσεις με μικρή διαφορά στις αρχικές αποκλίσεις ενώ η προσομοίωση 4 αντιπροσωπεύει περιπτώσεις με μεγαλύτερη διαφορά.

Στο Σχήμα 7.11 απεικονίζεται η εξέλιξη των μέσων μεγεθών των δύο πληθυσμών για την προσομοίωση 4. Από το γράφημα φαίνεται πως παρόλο που οι δύο πληθυσμοί ξεκινάνε από ίσα αρχικά μέσα μεγέθη, οι κρύσταλλοι του πληθυσμού L αρχίζουν σχεδόν αμέσως να αναπτύσσονται με πιο γρήγορο ρυθμό από ότι οι κρύσταλλοι του πληθυσμού D. Αιτία της παραπάνω παρατήρησης είναι πως μεγαλύτερες τυπικές αποκλίσεις δημιουργούν περισσότερα σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο του κρίσιμου. Συνεπώς, τα σωματίδια της κατανομής με την μεγαλύτερη τυπική απόκλιση αναπτύσσονται πιο γρήγορα αφού χρειάζονται μικρότερες τιμές υπερκορεσμού για αυτό το στάδιο. Αφότου κάποιο ποσοστό κρυστάλλων L έχει αρχίσει να αναπτύσσεται πριν αρχίσουν οι κρύσταλλοι D, η κατανομή L αποκτά γρήγορα μεγαλύτερο μέσο μέγεθος και το φαινόμενο συνεχίζει με παρόμοιο τρόπο όπως στην προσομοίωση 1 και 2. Οι τυπικές αποκλίσεις και σε αυτήν την περίπτωση αυξάνονται συνεχώς λόγω του φαινομένου της ωρίμανσης Ostwald. Η εξέλιξή τους για μεγάλες και μικρές αρχικές διαφορές απεικονίζεται στο Σχήμα 7.12. Όπως στις δύο προηγούμενες προσομοιώσεις όπου εξετάζεται η παράμετρος του μέσου μεγέθους έτσι και σε αυτήν την περίπτωση μόνο μεγάλες διαφορές στις τυπικές αποκλίσεις οδηγούν σε εναντιοκαθαρότητα. Στο Σχήμα 7.13 απεικονίζεται ο βαθμός εναντιομέρειας για τις προσομοιώσεις 3 και 4. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από το γράφημα η περίπτωση με την μικρή διαφορά στην τυπική απόκλιση έχει φτάσει στο σημείο της ασυμπτωτικής ανάπτυξης πριν την

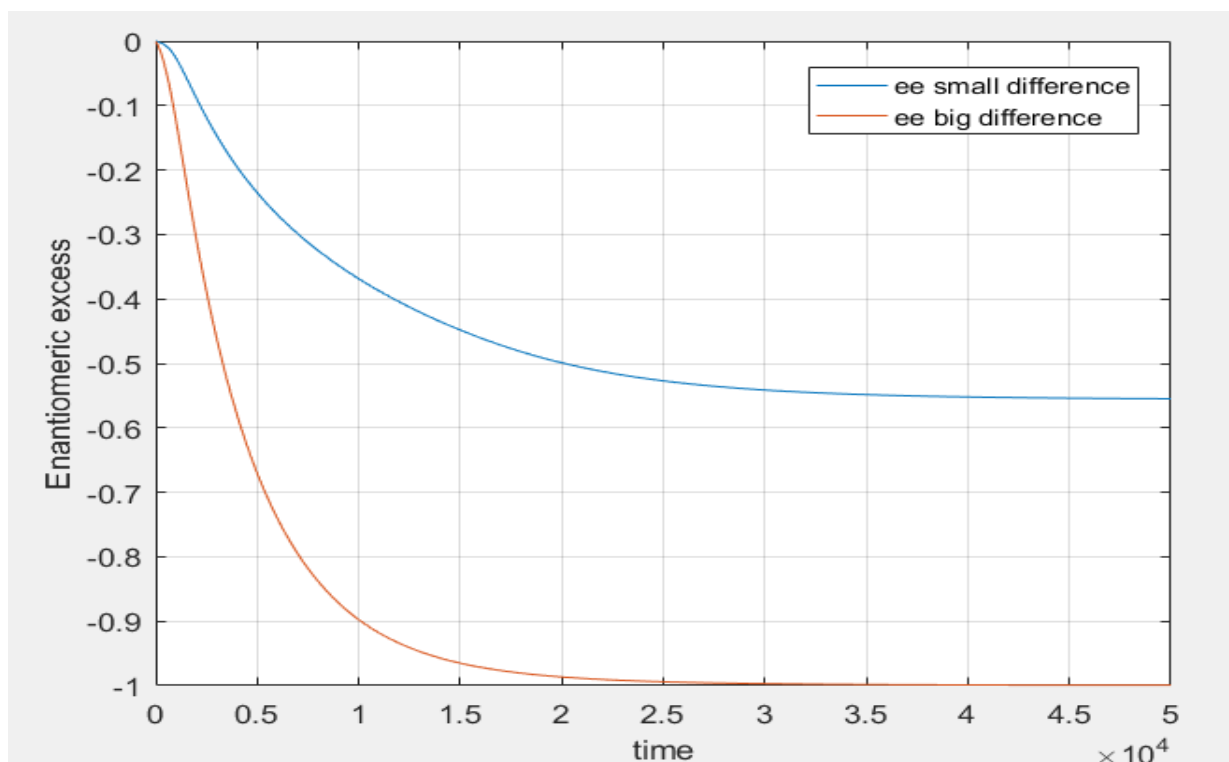
εξάλειψη των D κρυστάλλων από την στερεή φάση ενώ στην περίπτωση με την μεγαλύτερη διαφορά ο βαθμός εναντιομέρειας φτάνει στον στόχο που είναι το -1.



Σχήμα 7.11: Το μέσο μέγεθος των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου για την προσομοίωση 4

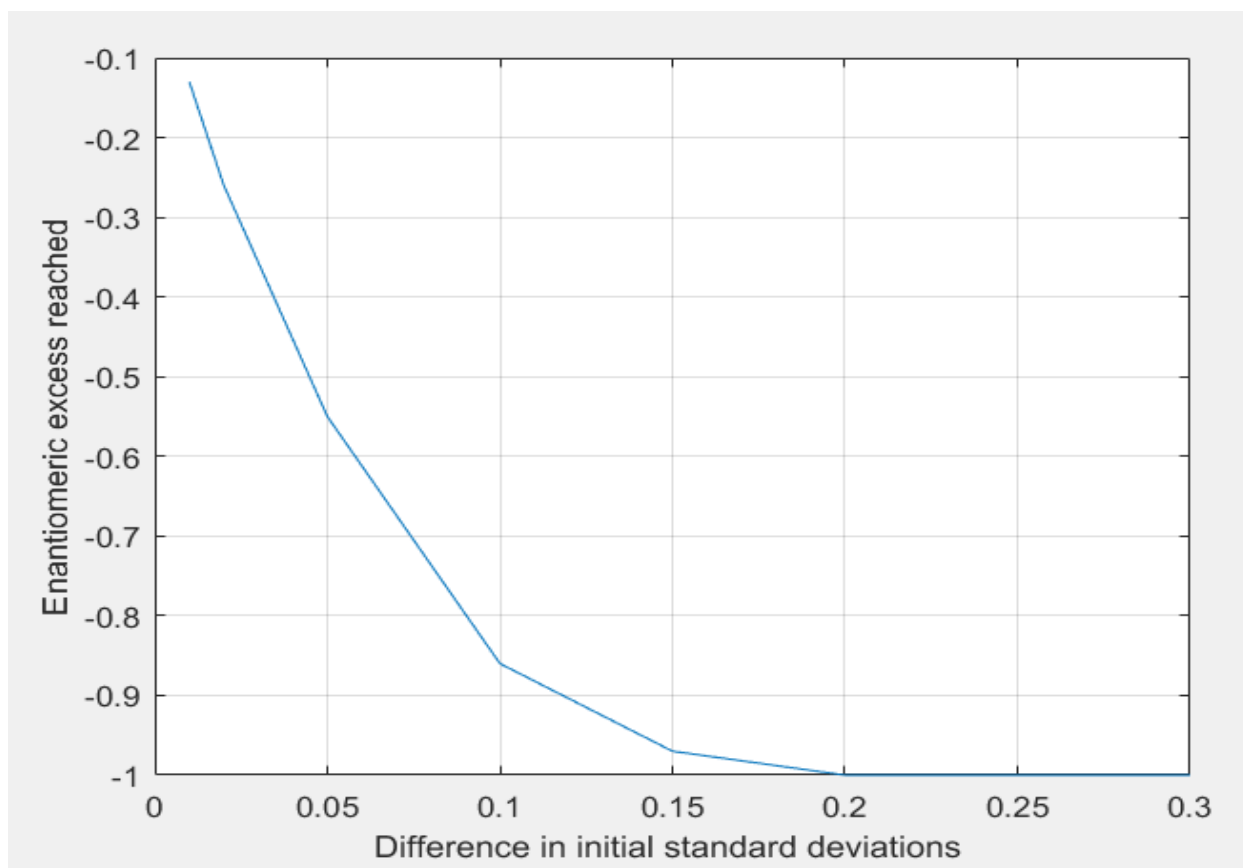


Σχήμα 7.12: Οι τυπικές αποκλίσεις των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου για τις προσομοιώσεις 3,4



Σχήμα 7.13: Ο βαθμός εναντιομέρειας της στερεής φάσης συναρτήσει του χρόνου για την προσομοίωση 3 και 4

Για να καθοριστούν τα όρια πέραν των οποίων επιτυγχάνεται εναντιοκαθαρότητα μεταβάλλεται η παράμετρος σ_L^0 ενώ όλες οι υπόλοιπες παράμετροι διατηρούνται σταθερές όπως είναι στην προσομοίωση 3. Από το Σχήμα 7.14 παρατηρείται πως η απόλυτη τιμή του τελικού βαθμού εναντιομέρειας αυξάνεται, αυξάνοντας τη διαφορά των αρχικών τυπικών αποκλίσεων γεγονός που ταυτίζεται με ότι καθορίζει η βιβλιογραφία (M. Iggländ, A Population Balance Model for Chiral Resolution via Viedma Ripening, 2011), (M. Iggländ, Population Balance Modeling with Size-Dependent Solubility: Ostwald Ripening, 2012), (Mazzott, 2013). Πλήρης διαχωρισμός των εναντιομερών συμβαίνει μόνο για διαφορές τυπικών αποκλίσεων πάνω από 0.2 με το σετ των υπόλοιπων παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν.



Σχήμα 7.14: Ο επιτυγχανόμενος βαθμός εναντιομέρειας συναρτήσει της διαφοράς των τυπικών αποκλίσεων μεταξύ των δύο πληθυσμών

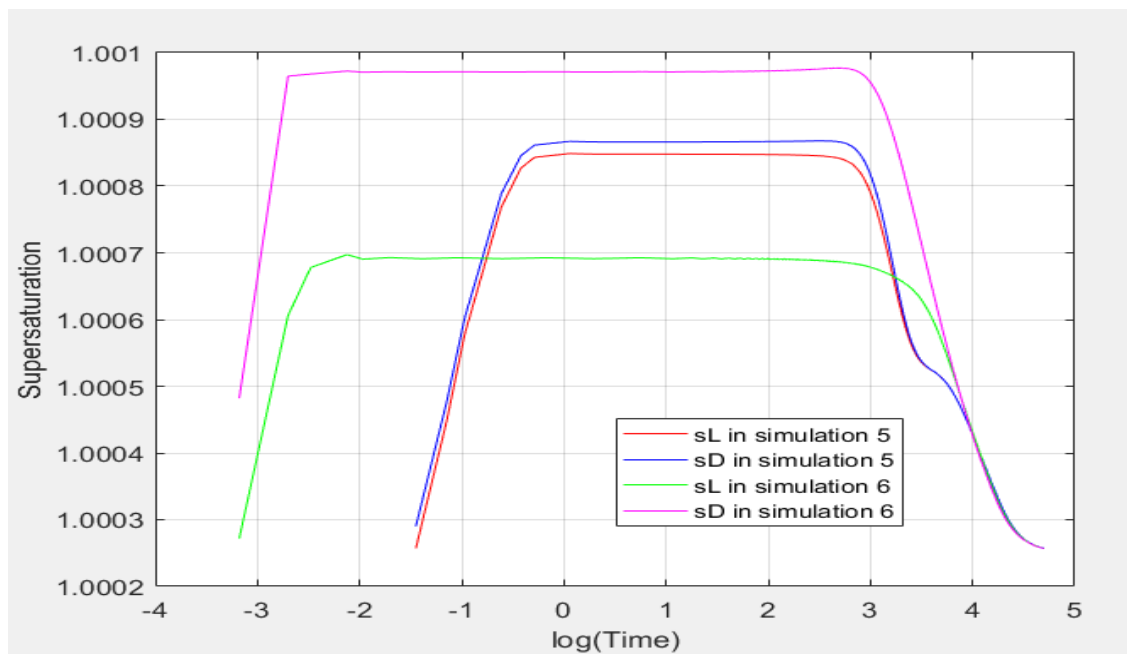
7.3 Επίδραση του αρχικού όγκου των κρυστάλλων

Θεωρείται σκόπιμο να διερευνηθεί κατά πόσο τα μεγέθη των κρυστάλλων επηρεάζουν την εξέλιξη του φαινομένου της κρυστάλλωσης. Για αυτό τον λόγο θα χρησιμοποιηθούν δύο προσομοιώσεις, οι αρχικές συνθήκες των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Παράμετροι για τις προσομοιώσεις 5,6

Sim.	k_{rg}	k_{bg}	$\mu_{3,D}^0$	$\mu_{3,L}^0$	ee^0	y_D^0	y_L^0	σ_D^0	σ_L^0	a/x_0	v
5)	100	0	0.05	0.05	0	1	1.5	0.1	0.1	10^{-3}	100
6)	100	0	5	5	0	1	1.5	0.1	0.1	10^{-3}	100

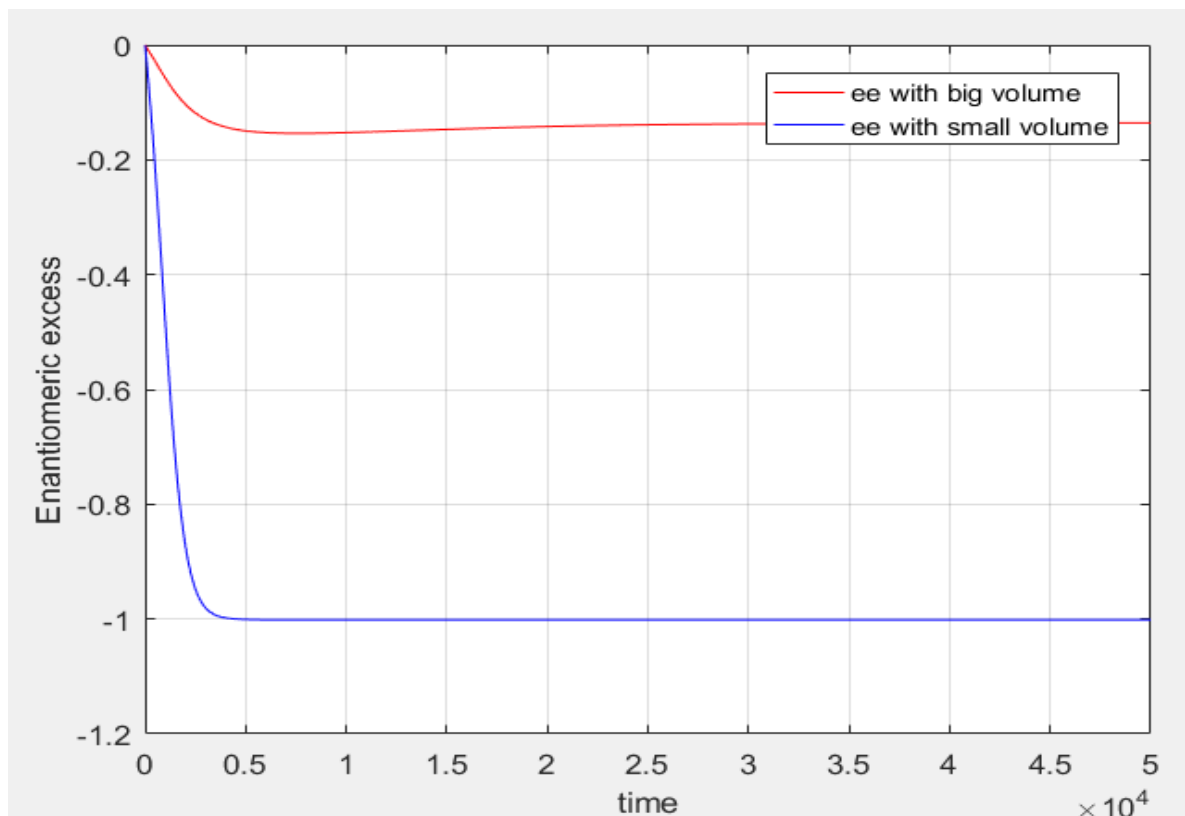
Στις προσομοιώσεις αυτές όπως και σε όλες τις προηγούμενες λαμβάνονται υπόψη οι μηχανισμοί της ανάπτυξης, της διαλυτοποίησης και της ρακεμοποίησης. Για τη συγκεκριμένη σύγκριση εισάγονται πληθυσμοί με ίσους αρχικούς όγκους κρυστάλλων, ίσες τυπικές αποκλίσεις και μεγάλη διαφορά στα μέσα αρχικά μεγέθη. Στην προσομοίωση 5 μελετάται η εξέλιξη της κρυστάλλωσης με μικρό συνολικό αρχικό όγκο κρυστάλλων ενώ στην προσομοίωση 6 ο συνολικός όγκος είναι αρκετά μεγαλύτερος.



Σχήμα 7.15: Ο υπερκορεσμός των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου σε λογαριθμική κλίμακα για την προσομοίωση 5 και 6

Στο Σχήμα 7.15 παρουσιάζεται ο υπερκορεσμός των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου για την προσομοίωση 5 και 6. Από το γράφημα παρατηρείται πως στην προσομοίωση 6 διαλυτοποιείται στην αρχή μεγαλύτερη ποσότητα από τους D κρυστάλλους και μικρότερη από τους L σε σχέση με την προσομοίωση 5 όπου οι δύο πληθυσμοί βρίσκονται κοντά σε νούμερα. Το παραπάνω συμβαίνει γιατί στην προσομοίωση 6 υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα D κρυστάλλων και άρα περισσότεροι μικροί κρύσταλλοι D που είναι εύκολο να διαλυτοποιηθούν λόγω της διαφοράς μεγέθους των δύο πληθυσμών και της σχέσης του μεγέθους με την διαλυτότητα. Καθώς υπάρχουν περισσότεροι κρύσταλλοι D στο διάλυμα, αυτό μπορεί να δεχτεί μικρότερο αριθμό L κρυστάλλων πριν η συγκέντρωση του φτάσει σε τέτοια τιμή που επιτρέπει την ανάπτυξη, έτσι λιγότεροι L κρύσταλλοι καταλήγουν να έχουν διαλυτοποιηθεί. Παρατηρείται επίσης πως στην

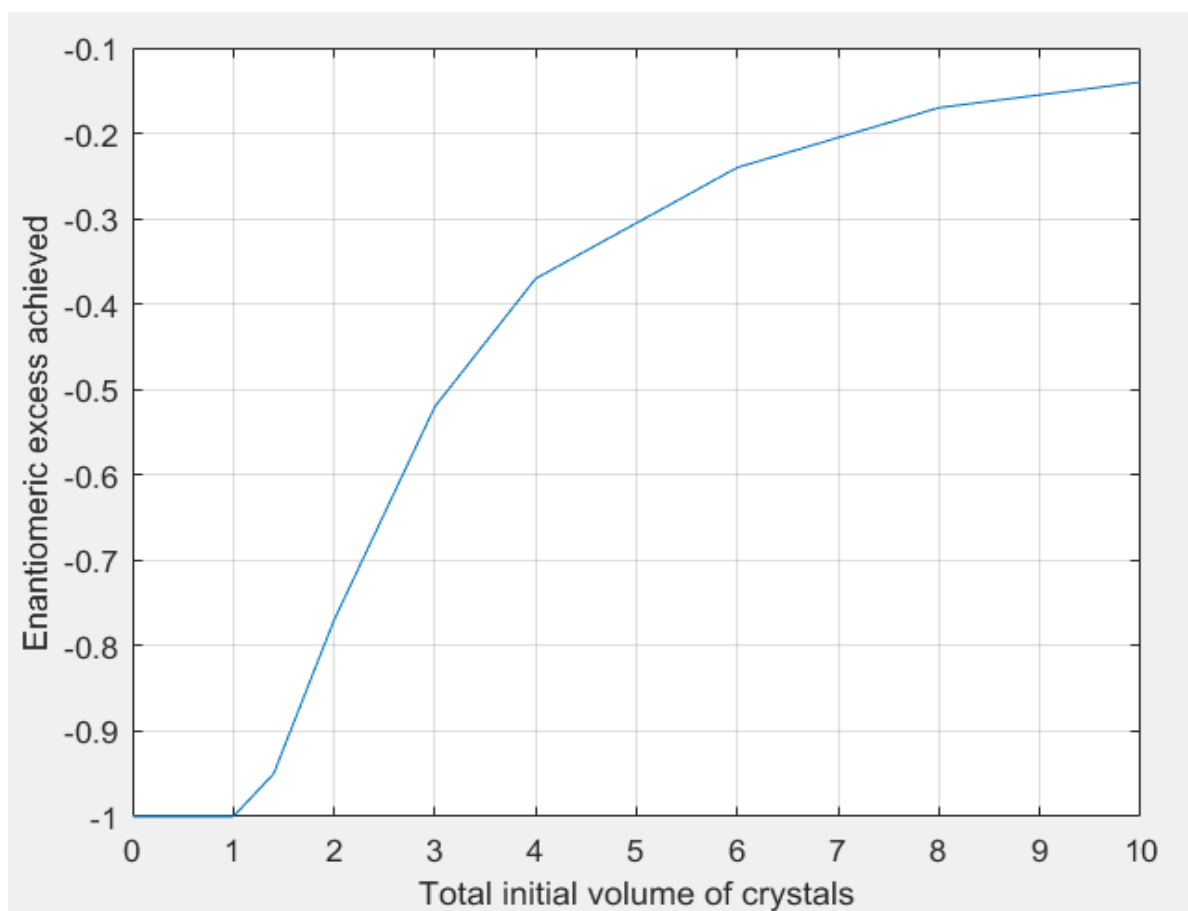
προσομοίωση 5 οι υπερκορεσμοί των δύο πληθυσμών μειώνονται πολύ πιο γρήγορα από ότι στην προσομοίωση 6, δηλαδή η ανάπτυξη των κρυστάλλων συμβαίνει με γρηγορότερο ρυθμό. Καθώς στην πρώτη περίπτωση η διεργασία εξελίσσεται πολύ πιο γρήγορα, η εναντιοκαθαρότητα έχει επιτευχθεί πριν το σημείο της ασυμπτωτικής ανάπτυξης ενώ στη δεύτερη περίπτωση ο βαθμός εναντιομέρειας μένει σταθερός σε μικρές τιμές όπως φαίνεται και από το Σχήμα 7.16.



Σχήμα 7.16: Ο βαθμός εναντιομέρειας της στερεής φάσης συναρτήσει του χρόνου για την προσομοίωση 5 και 6

Χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους της προσομοίωσης 5 και μεταβάλλοντας τους αρχικούς όγκους των κρυστάλλων των δύο πληθυσμών λαμβάνεται το Σχήμα 7.17 όπου απεικονίζεται ο επιτυγχάνομενος βαθμός εναντιομέρειας συναρτήσει του συνολικού αρχικού όγκου των κρυστάλλων ($\mu_{3,all}^0 = \mu_{3,L}^0 + \mu_{3,D}^0$) για περιπτώσεις που το αρχικό διάλυμα είναι ρακεμικό. Όπως φαίνεται από την γραφική παράσταση όσο αυξάνεται ο όγκος των κρυστάλλων τόσο μειώνεται η απόλυτη τιμή του τελικού βαθμού εναντιομέρειας ενώ πλήρης απορακεμοποίηση επιτυγχάνεται για τιμές συνολικού αρχικού όγκου και των δύο πληθυσμών πάνω από . Το συμπέρασμα από τις προσομοιώσεις 5,6 και από την ανάλυση ευαισθησίας του Σχήματος 7.17 είναι πως μικρότεροι

συνολικοί αρχικοί όγκοι και άρα μικρότερη μάζα κρυστάλλων βοηθούν στον πλήρη διαχωρισμό των κρυστάλλων.



Σχήμα 7.17: Ο επιτυγχάνομενος βαθμός εναντιομέρειας συναρτήσει της συνολικού αρχικού όγκου των κρυστάλλων των δύο πληθυσμών

7.4 Επίδραση του αρχικού βαθμού εναντιομέρειας

Σημαντικός παράγοντας για την έκβαση της διεργασίας είναι και ο αρχικός βαθμός εναντιομέρειας. Μέχρι τώρα όλες οι προσομοιώσεις συμπεριλάμβανανε ρακεμικά διαλύματα, σε αυτήν την υποενότητα όμως θα εξεταστούν τα αποτελέσματα όταν ο ένας πληθυσμός κατέχει μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας των κρυστάλλων στη στερεή φάση.

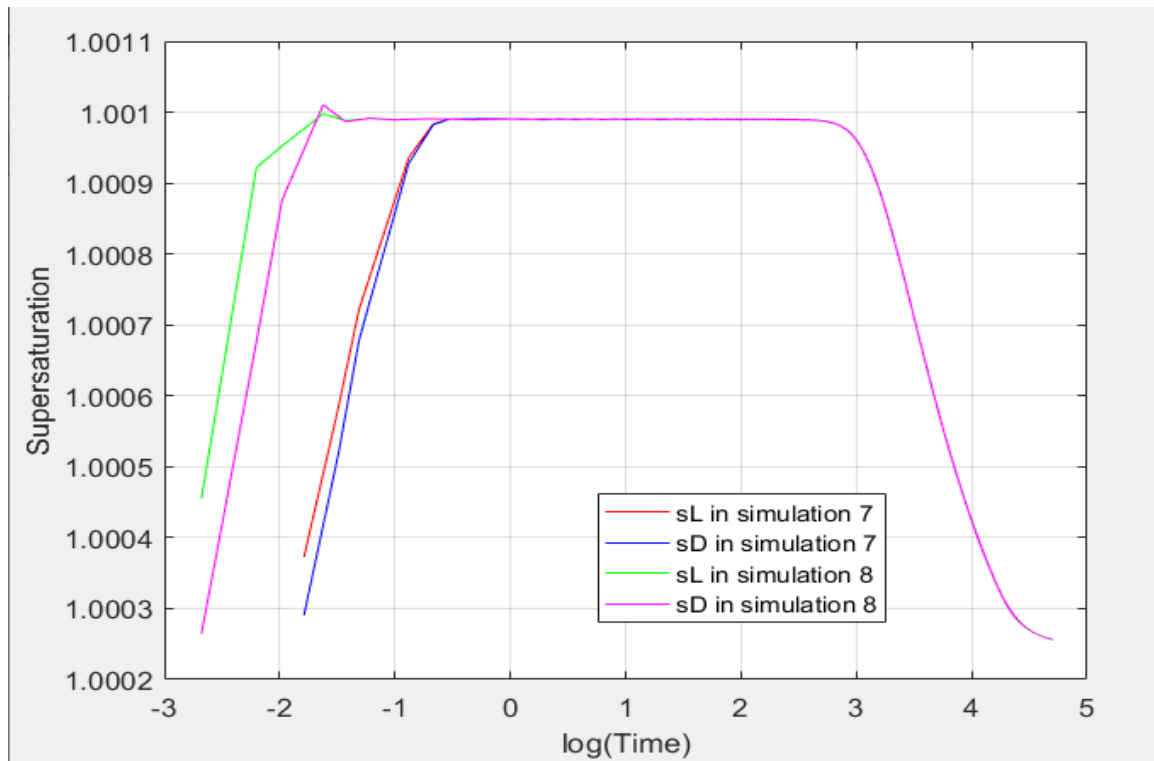
Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται οι προσομοιώσεις 7 και 8, οι παράμετροι των οποίων βρίσκονται στον Πίνακα 6

Πίνακας 6: Παράμετροι για τις προσομοιώσεις 7,8

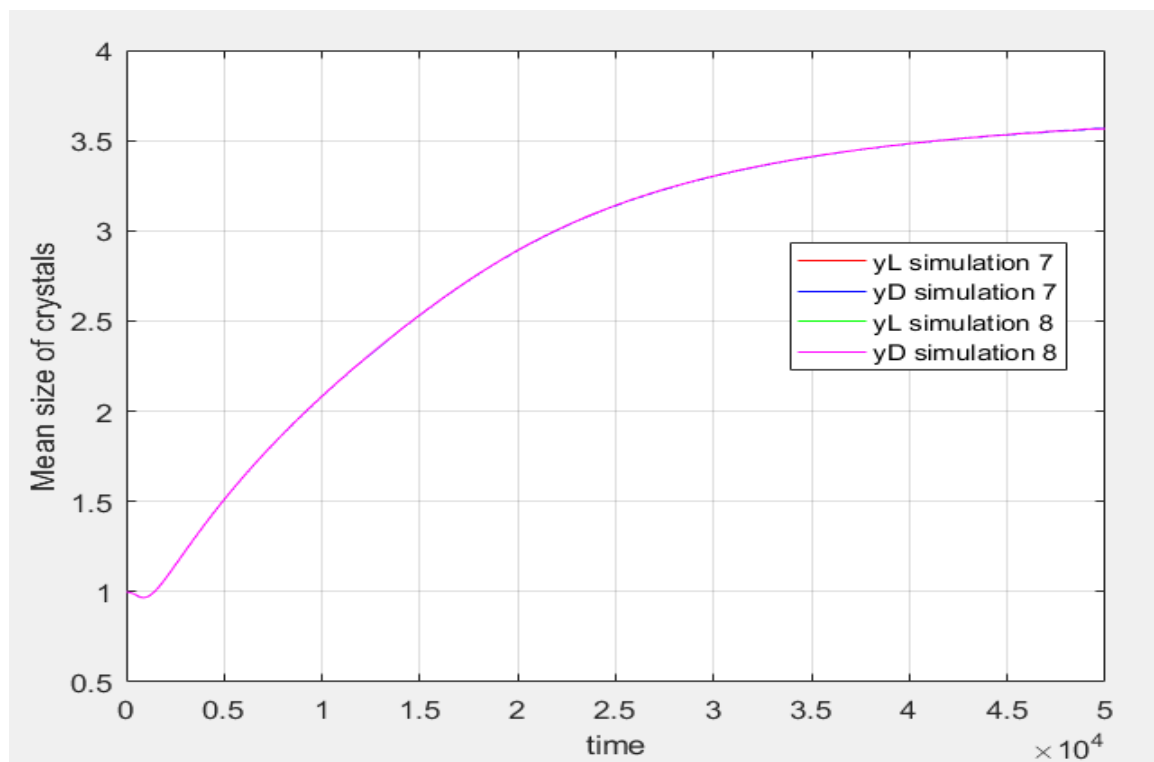
Sim.	k_{rg}	k_{bg}	$\mu_{3,D}^0$	$\mu_{3,L}^0$	ee^0	y_D^0	y_L^0	σ_D^0	σ_L^0	a/x_0	v
7)	100	0	0.05	0.15	-0.5	1	1	0.1	0.1	10^{-3}	100
8)	100	0	0.5	1.5	-0.5	1	1	0.1	0.1	10^{-3}	100

Στις προσομοιώσεις αυτές εισάγονται δύο πληθυσμοί με ίσα αρχικά μέσα μεγέθη και τυπικές αποκλίσεις όμως διαφορετικούς αρχικούς όγκους ώστε να επιτευχθεί βαθμός εναντιομέρειας διάφορος του μηδενός. Πιο συγκεκριμένα και στις δύο περιπτώσεις επιλέγεται να υπάρχει $ee = -0.5$.

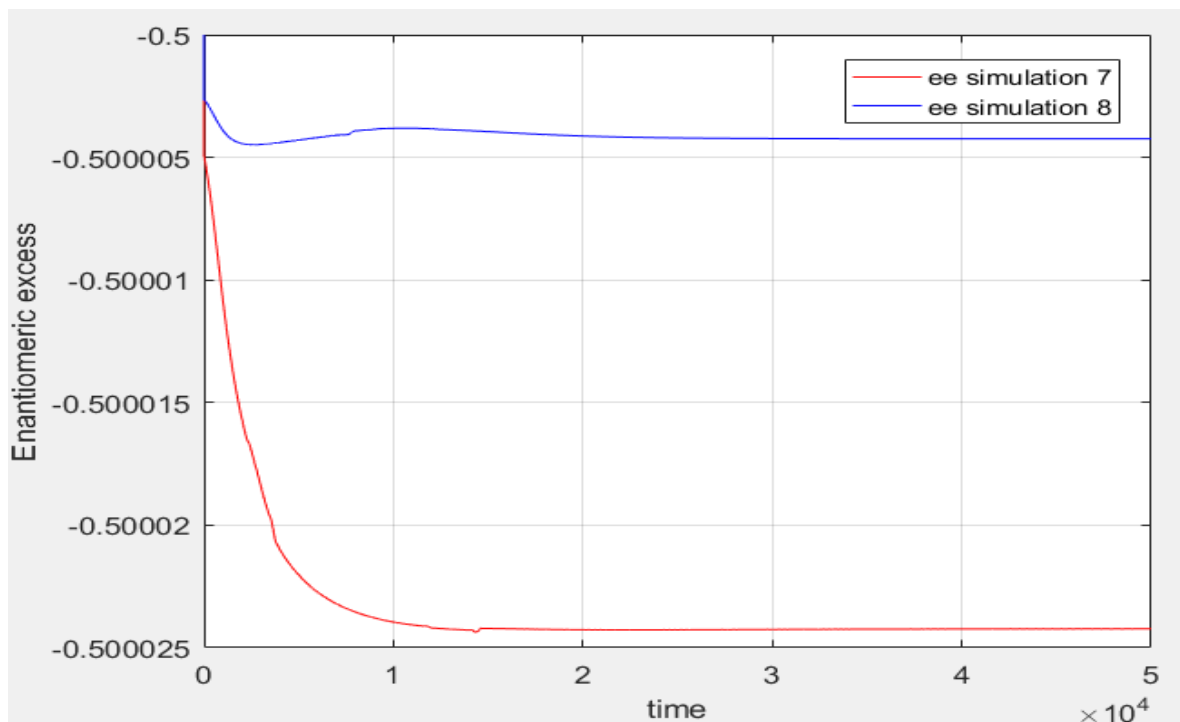
Από το Σχήμα 7.18 που παρουσιάζει τον υπερκορεσμό συναρτήσει του χρόνου για την προσομοίωση 7 και 8 φαίνεται πως οι δύο πληθυσμοί διαλυτοποιούνται και αναπτύσσονται με τον ίδιο ρυθμό και στις δύο προσομοιώσεις. Το συμπέρασμά αυτό επιβεβαιώνεται και από το Σχήμα 7.19 που απεικονίζει το μέσο μέγεθος συναρτήσει του χρόνου και από την οποία φαίνεται πως η παράμετρος του μεγέθους μεταβάλλεται με τον ίδιο τρόπο σε όλους τους μελετώμενους πληθυσμούς. Οι τέσσερις γραφικές των Σχημάτων 7.18 και 7.19 ταυτίζονται σχεδόν από την αρχή μέχρι το τέλος της διεργασίας γεγονός που δείχνει πως η διαφορά στους αρχικούς όγκους μεταξύ των προσομοιώσεων δεν επηρέασε το φαινόμενο. Η αρχική μεγαλύτερη ποσότητα του πληθυσμού D δεν του έδωσε κάποιο πλεονέκτημα καθώς ενώ η αρχή της διαλυτοποίησης του γίνεται θεωρητικά με γρηγορότερο ρυθμό, αυτή η διαφορά είναι ελάχιστη και δεν κρίνει το αποτέλεσμα. Τα επόμενα στάδια επίσης δεν επηρεάζονται από τη διαφορά στους όγκους με αποτέλεσμα το φαινόμενο της κρυστάλλωσης να συνεχίζει με τον ίδιο τρόπο για τις δύο κατανομές.



Σχήμα 7.18: Ο υπερκορεσμός των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου σε λογαριθμική κλίμακα για την προσομοίωση 7 και 8



Σχήμα 7.19: Το μέσο μέγεθος των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου για την προσομοίωση 7 και 8



Σχήμα 7.20: Ο βαθμός εναντιομέρειας της στερεής φάσης συναρτήσει του χρόνου για την προσομοίωση 7 και 8

Κατά συνέπεια ο βαθμός εναντιομέρειας και των δύο προσομοιώσεων δεν μεταβάλλεται σχεδόν καθόλου με τον χρόνο, γεγονός που φαίνεται και από το Σχήμα 7.20.

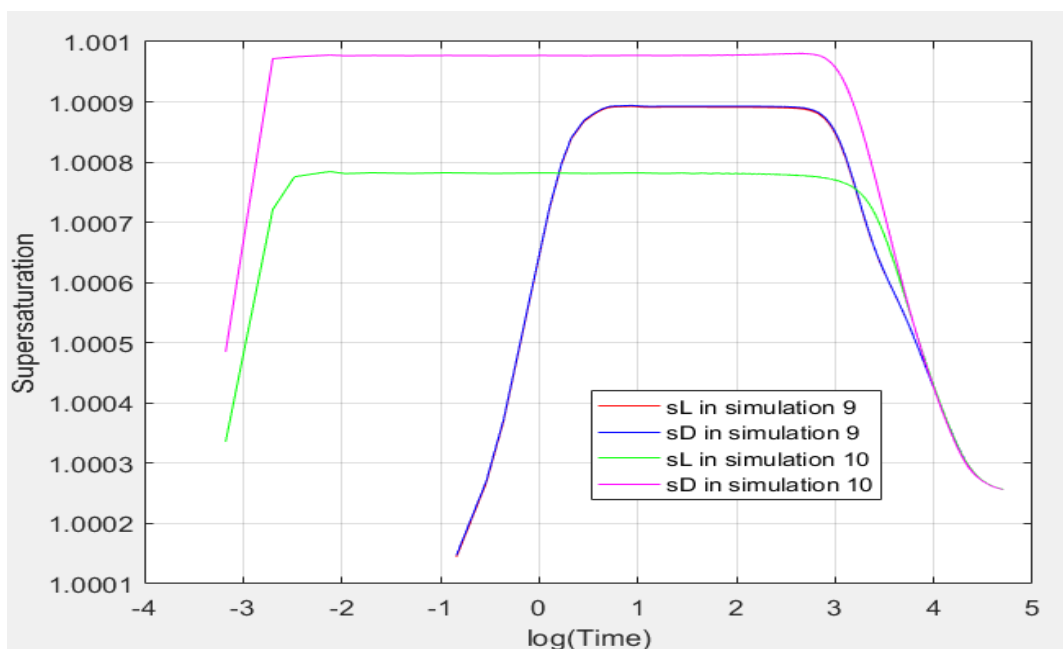
7.5 Επίδραση της διαλυτότητας

Σε αυτήν την παράγραφο μελετάται η επίδραση της διαλυτότητας στο φαινόμενο. Πρακτικά δεν μπορεί να απομονωθεί η διαλυτότητα από την παράμετρο του ρυθμού ρακεμοποίησης όμως υπολογιστικά οι μεταβλητές μπορούν να μεταβληθούν ανεξάρτητα. Η παράμετρος που συνδέεται με την διαλυτότητα στο μοντέλο είναι η μεταβλητή ν η οποία ορίζεται ως $\nu = \frac{k\nu\rho}{c_\infty}$. Μεγάλες τιμές της μεταβλητής αντιστοιχούν σε διαλύματα με μεγάλη αρχική συγκέντρωση σωματιδίων, δηλαδή μικρή διαλυτότητα και μικρές τιμές αντιστοιχούν σε διαλύματα με χαμηλή συγκέντρωση σωματιδίων και υψηλή διαλυτότητα. Για την διερεύνηση της επίδρασης αυτής της παραμέτρου αρχικά εξετάζονται δύο προσομοιώσεις (9,10) στις οποίες συμμετέχουν μόνο οι μηχανισμοί της ανάπτυξης, της διαλυτοποίησης και της ρακεμοποίησης και οι παράμετροι των οποίων βρίσκονται στον Πίνακα 7.

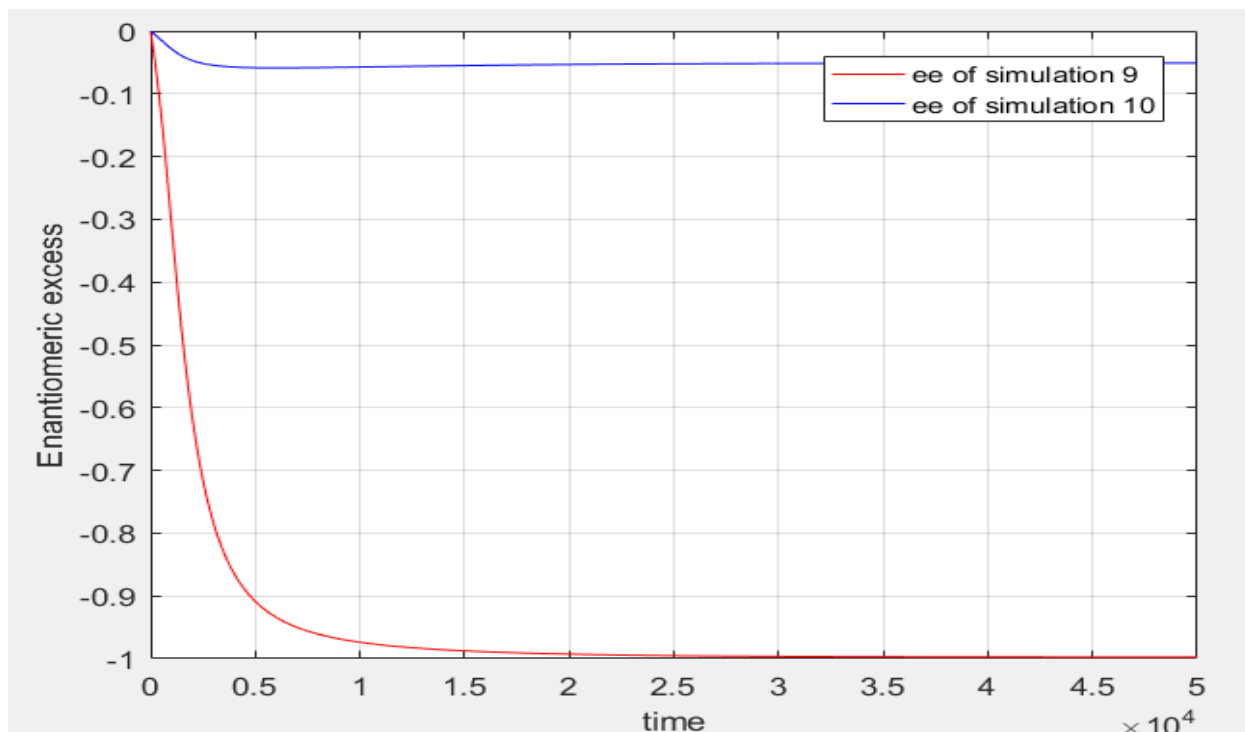
Πίνακας 7: Παράμετροι για τις προσομοιώσεις 9,10

Sim.	k_{rg}	k_{bg}	$\mu_{3,D}^0$	$\mu_{3,L}^0$	ee^0	y_D^0	y_L^0	σ_D^0	σ_L^0	ν	a/x_0
9)	100	0	0.5	0.5	0	1	1.3	0.1	0.1	1	10^{-3}
10)	100	0	0.5	0.5	0	1	1.3	0.1	0.1	1000	10^{-3}

Από ότι φαίνεται από τον Πίνακα 7 στις προσομοιώσεις εισάγονται πληθυσμοί με ίσο αρχικό όγκο κρυστάλλων και ίσες τυπικές αποκλίσεις ενώ οι κατανομές διαφέρουν ως προς το αρχικό μέγεθος όπου ο πληθυσμός L απαρτίζεται από λίγο μεγαλύτερα σωματίδια. Στο Σχήμα 7.21 παρουσιάζεται ο υπερκορεσμός για τις προσομοιώσεις 9 και 10. Από ότι φαίνεται από τη γραφική παράσταση, στην προσομοίωση 9 παρόλο που υπάρχει μια μικρή διαφορά μεγέθους ο ρυθμός με τον οποίο διαλυτοποιούνται οι δύο πληθυσμοί είναι σχεδόν ο ίδιος καθώς οι καμπύλες τους ταυτίζονται. Η μεγαλύτερη διαλυτότητα δίνει την δυνατότητα σε περισσότερα σωματίδια να διαλυθούν πριν ανέβει σε τέτοιο σημείο ο υπερκορεσμός και αρχίσει το στάδιο της ανάπτυξης και έτσι μεγαλύτερη ποσότητα L κρυστάλλων καταλήγει στο διάλυμα. Στην προσομοίωση 10 αντίθετα, υπάρχει μια μεγάλη διαφορά στην συγκέντρωση των ουσιών στο διάλυμα. Το διάλυμα μπορεί να δεχθεί μόνο έναν μικρό αριθμό σωματιδίων πριν το στάδιο της ανάπτυξης και αυτά τα σωματίδια είναι κυρίως από τον πληθυσμό D. Αξίζει να σημειωθεί πως η διαφορά στις συγκεντρώσεις στην προσομοίωση 10 είναι μεγαλύτερη από τη διαφορά που υφίσταται στην προσομοίωση 1 η οποία έχει ακριβώς τις ίδιες παραμέτρους αλλά μικρότερο ν .

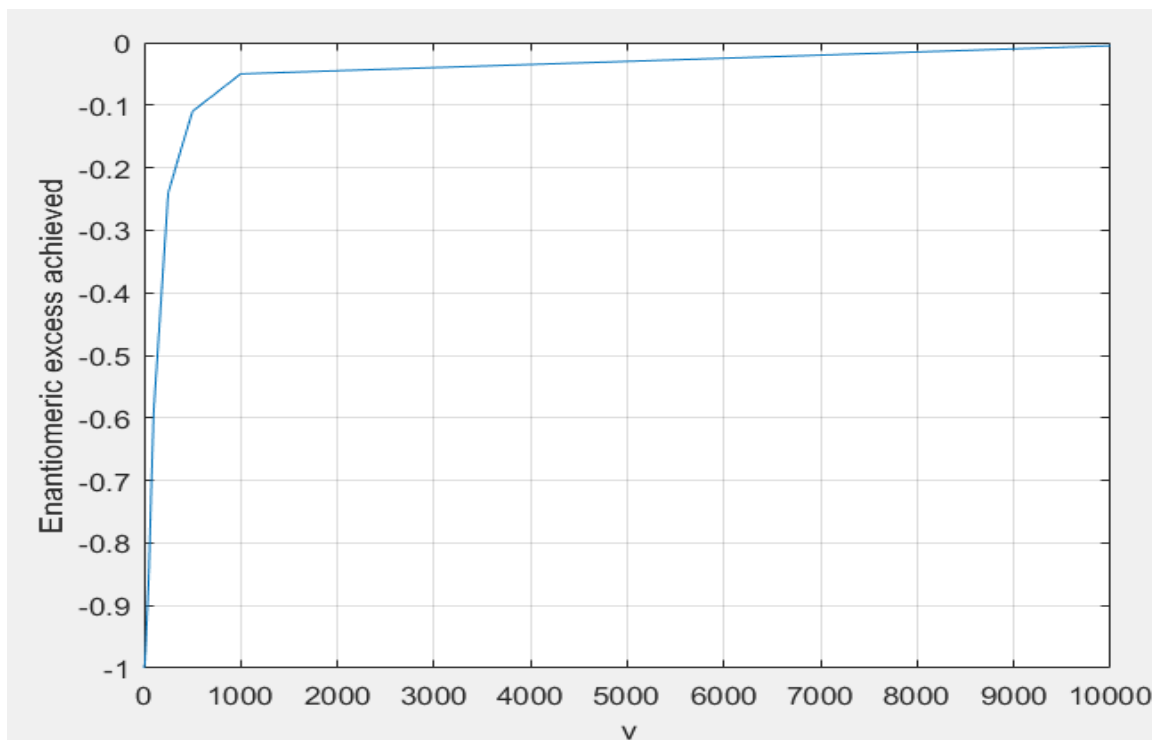
**Σχήμα 7.21:** Ο υπερκορεσμός των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου σε λογαριθμική κλίμακα για την προσομοίωση 9 και 10

Στο Σχήμα 7.22 απεικονίζεται ο βαθμός εναντιομέρειας στη στερεή φάση. Όπως παρατηρείται, στην προσομοίωση 10 με την αρκετά μικρή διαλυτότητα μειώνεται ελάχιστα ο βαθμός εναντιομέρειας ενώ στην προσομοίωση 9 με την μεγάλη διαλυτότητα επέρχεται πλήρης απορακεμοποίηση.



Σχήμα 7.22: Ο βαθμός εναντιομέρειας της στερεής φάσης συναρτήσει του χρόνου για την προσομοίωση 9 και 10

Για να εξαχθούν γενικότερα συμπεράσματα διενεργείται ανάλυση ευαισθησίας. Διατηρούνται όλες οι παράμετροι της προσομοίωσης 9 εκτός από το ν που μεταβάλλεται από 0.1 μέχρι 10^4 ώστε να μελετηθεί η επίδραση αυτής της παραμέτρου σε ένα ευρύ φάσμα τιμών. Από το Σχήμα 7.23 που απεικονίζει τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής, φαίνεται πως όσο μεγαλύτερη είναι η διαλυτότητα τόσο πιο μεγάλος κατά απόλυτη τιμή είναι ο επιτυγχανόμενος βαθμός εναντιομέρειας. Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι επίσης σύμφωνα με την βιβλιογραφία (M. Iggländ, Population Balance Modeling with Size-Dependent Solubility: Ostwald Ripening, 2012).



Σχήμα7.23: Ο επιτυγχανόμενος βαθμός εναντιομέρειας συναρτήσει της παραμέτρου ν

7.6 Επίδραση της παραμέτρου α (χαρακτηριστικό μήκος λόγω τριχοειδών φαινομένων)

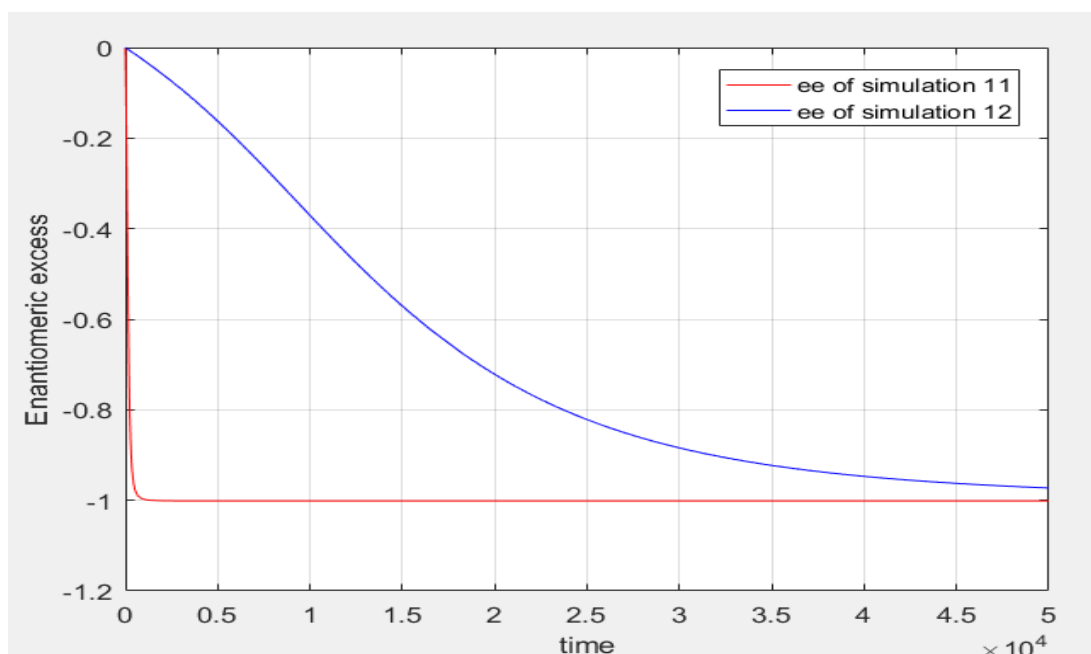
Οι μηχανισμοί της ανάπτυξης και της διαλυτοποίησης επηρεάζονται από την παράμετρο α η οποία όπως παρουσιάστηκε σε παραπάνω κεφάλαια περιέχει φυσικές παραμέτρους του κρυστάλλου. Από την εξίσωση 2.5 και 2.6 φαίνεται πως το α καθορίζει το κρίσιμο μέγεθος και την διαλυτότητα των κρυστάλλων. Σύμφωνα με αυτές τις εξισώσεις, όσο μικρότερο είναι το α τόσο μικρότερο είναι το κρίσιμο μέγεθος σε δεδομένες τιμές υπερκορεσμού με αποτέλεσμα να μπορούν να αναπτυχθούν κρύσταλλοι μικρότερου μεγέθους και να περιορίζεται η διαλυτοποίηση. Θεωρητικά, στην περίπτωση που το α είναι μηδέν, το κρίσιμο μέγεθος είναι μηδέν και τότε δεν υπάρχει εξάρτηση της διαλυτότητας από το μέγεθος. Στην αντίθετη περίπτωση που το α παίρνει μεγάλες τιμές, το κρίσιμο μέγεθος είναι μεγάλο ακόμα και σε υψηλές τιμές υπερκορεσμού.

Για να διερευνηθεί αν το μοντέλο έχει την αναμενόμενη συμπεριφορά για μεταβολή της παραμέτρου α εξετάζονται δύο προσομοιώσεις (11,12). Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Παράμετροι για τις προσομοιώσεις 11,12

Sim.	k_{rg}	k_{bg}	$\mu_{3,D}^0$	$\mu_{3,L}^0$	ee^0	y_D^0	y_L^0	σ_D^0	σ_L^0	v	a/x_0
11)	100	0	0.05	0.05	0	1	1.3	0.1	0.1	100	10^{-2}
12)	100	0	0.05	0.05	0	1	1.3	0.1	0.1	100	10^{-4}

Στο Σχήμα 7.24 παρουσιάζεται ο βαθμός εναντιομέρειας της στερεής φάσης για τις προσομοιώσεις 11 και 12. Όπως παρατηρείται, στη στερεή φάση της προσομοίωσης 11 επιτεύχθηκε σχεδόν αμέσως εναντιοκαθαρότητα. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της διαλυτοποίησης των κρυστάλλων λόγω του μεγάλου κρίσιμου μεγέθους που οδήγησε στην επιτάχυνση της διαδικασίας. Αντίθετα, ο βαθμός εναντιομέρειας της προσομοίωσης 12 μεταβάλλεται με αρκετά πιο αργό ρυθμό. Εναντιοκαθαρότητα στους κρυστάλλους επιτυγχάνεται αλλά μετά από πολύ μεγάλο χρόνο. Η μικρή τιμή της παραμέτρου a δυσχεραίνει την διαλυτοποίηση με αποτέλεσμα όλη η διαδικασία να προχωρήσει πιο αργά.



Σχήμα 7.24: Ο βαθμός εναντιομέρειας της στερεής φάσης συναρτήσει του χρόνου για τις προσομοιώσεις 11 και 12

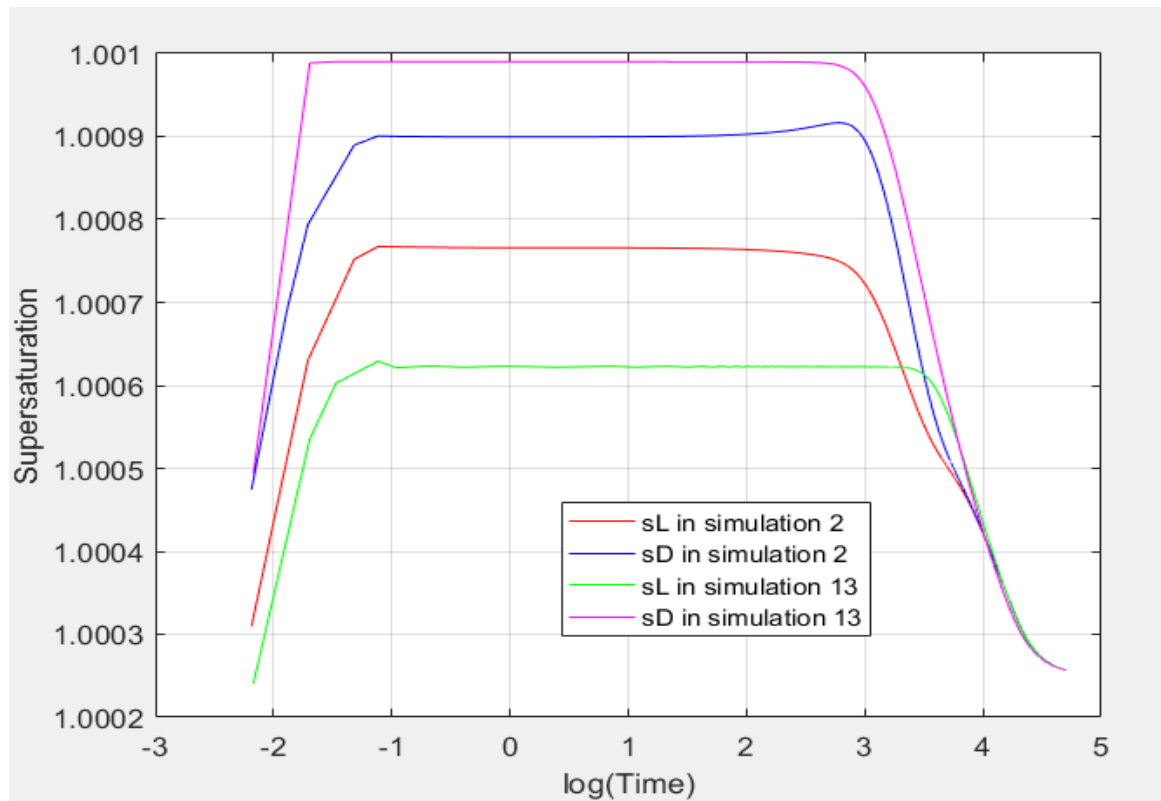
7.7 Επίδραση της ύπαρξης του μηχανισμού ρακεμοποίησης και της σταθεράς του

Θεωρείται σκόπιμο να μελετηθεί κατά πόσο ο μηχανισμός της ρακεμοποίησης είναι απαραίτητος για την επίτευξη εναντιοκαθαρότητας των κρυστάλλων καθώς και τι επίδραση έχει στην εξέλιξη του φαινομένου. Για αυτόν τον λόγο θα συγκριθούν δύο προσομοιώσεις. Η πρώτη είναι η προσομοίωση 2 που παρουσιάστηκε σε παραπάνω υποενότητα και στην οποία επιτεύχθηκε πλήρης απορακεμοποίηση στην στερεή φάση. Η δεύτερη έχει ίδιες όλες τις παραμέτρους της προσομοίωσης 2 εκτός από την σταθερά ρακεμοποίησης που είναι μηδέν και επομένως δεν έχει ενεργό τον μηχανισμό αυτό. Ο Πίνακας 9 συνοψίζει τις τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν.

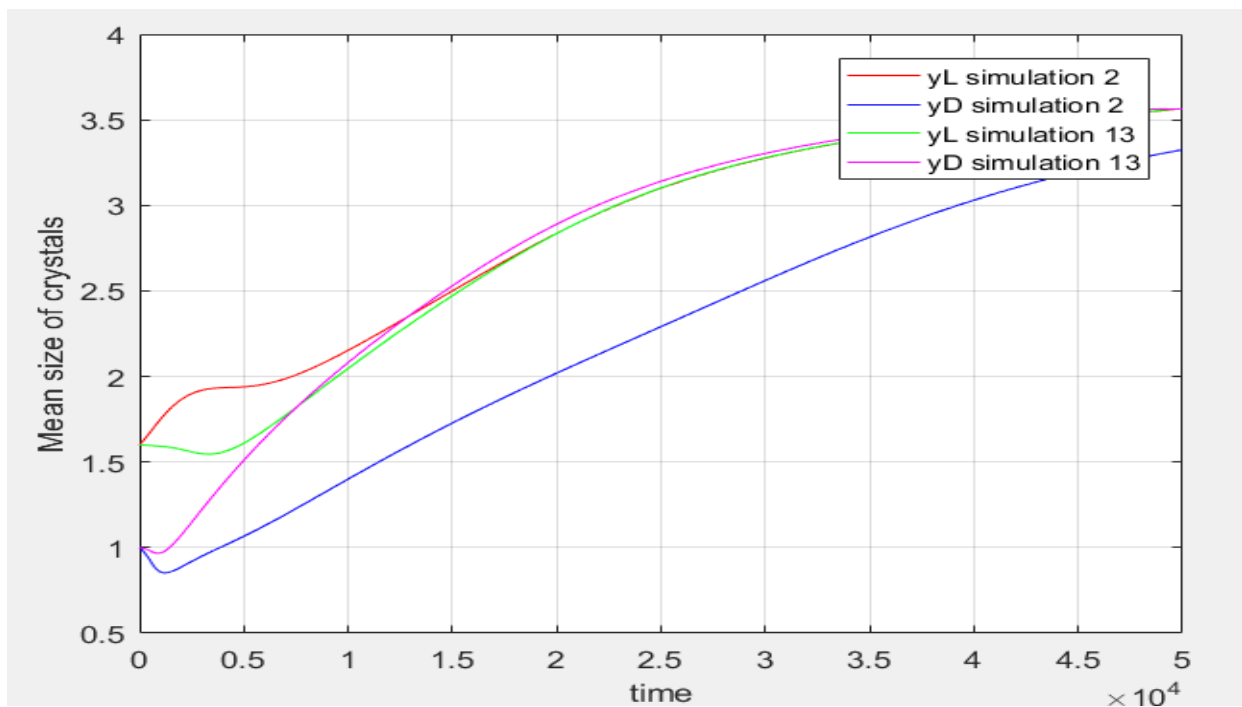
Πίνακας 9: Παράμετροι για τις προσομοιώσεις 2,13

Sim.	k_{rg}	k_{bg}	$\mu_{3,D}^0$	$\mu_{3,L}^0$	ee^0	y_D^0	y_L^0	σ_D^0	σ_L^0	a/x_0	ν
2)	100	0	0.5	0.5	0	1	1.6	0.1	0.1	10^{-3}	100
13)	0	0	0.5	0.5	0	1	1.6	0.1	0.1	10^{-3}	100

Στο Σχήμα 7.25 παρουσιάζεται ο υπερκορεσμός των πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου για τις δύο προσομοιώσεις. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, στην περίπτωση χωρίς τον μηχανισμό της ρακεμοποίησης η συγκέντρωση του πληθυσμού L στο διάλυμα είναι πολύ μικρότερη ενώ αντίθετα η συγκέντρωση του πληθυσμού D είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με την προσομοίωση που ο μηχανισμός είναι ενεργός. Χωρίς ρακεμοποίηση οι δύο πληθυσμοί εξελίσσονται ανεξάρτητα μεταξύ τους ενώ με ρακεμοποίηση συνδέονται. Με ενεργό τον μηχανισμό αυτό, μερικοί από τους D κρυστάλλους μετατρέπονται σε L ώστε να εξισορροπηθεί η αντίδραση (2.16) και για αυτόν τον λόγο είναι μειωμένοι στο διάλυμα. Αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι ότι ο L πληθυσμός τροφοδοτείται συνέχεια με δομικές μονάδες που οδηγεί σε ενίσχυση της ανάπτυξης των κρυστάλλων του και της διαλυτοποίησης του πληθυσμού D. Αντίθετα χωρίς την αντίδραση ρακεμοποίησης η μετατροπή δεν λαμβάνει χώρα, συσσωρεύονται D κρύσταλλοι και μειώνεται η ανάπτυξη του L πληθυσμού, γεγονός που μπορεί να παρατηρηθεί και από το μικρότερο μέσο μέγεθος τους σε σχέση με την προσομοίωση 2 που παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.26. Από την εικόνα αυτή φαίνεται επίσης πως χωρίς ρακεμοποίηση οι δύο πληθυσμοί καταλήγουν να έχουν το ίδιο μέσο μέγεθος παρόλο που ξεκίνησαν με μεγάλη διαφορά μεταξύ τους.

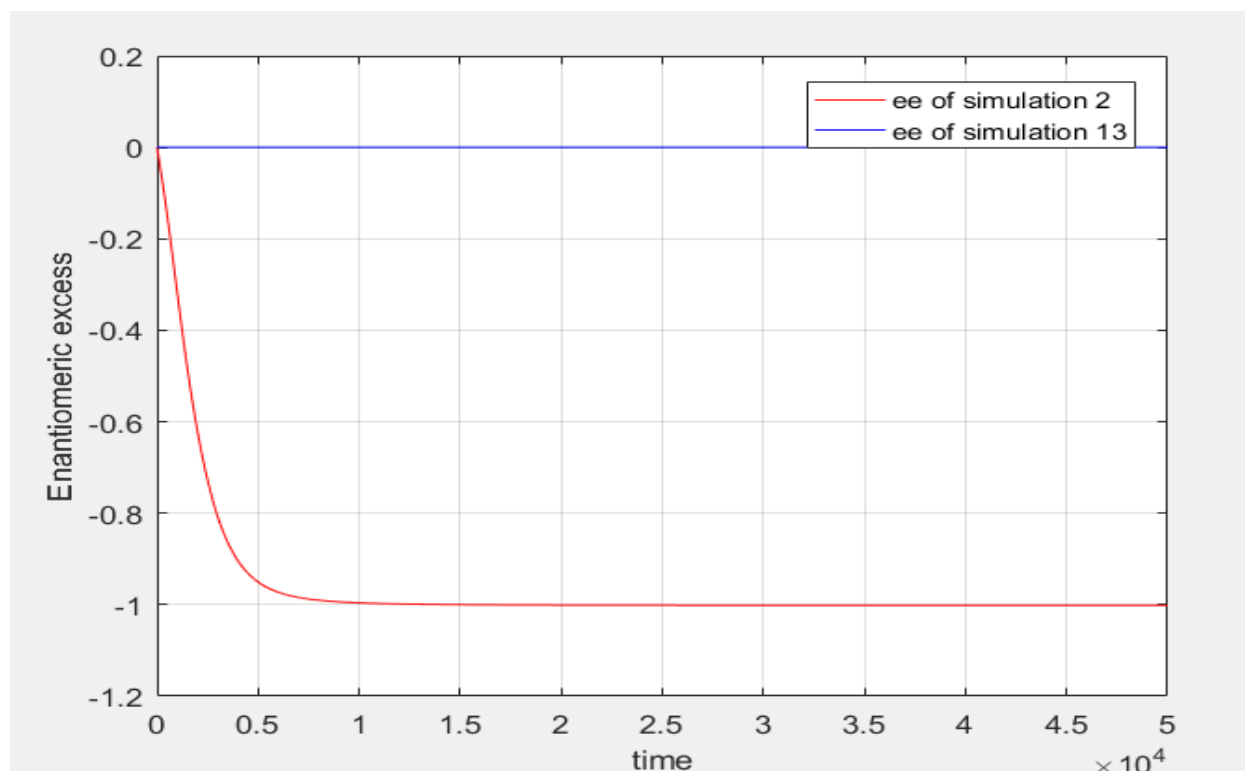


Σχήμα 7.25: Ο υπερκορεσμός των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου σε λογαριθμική κλίμακα για την προσομοίωση 2 και 13



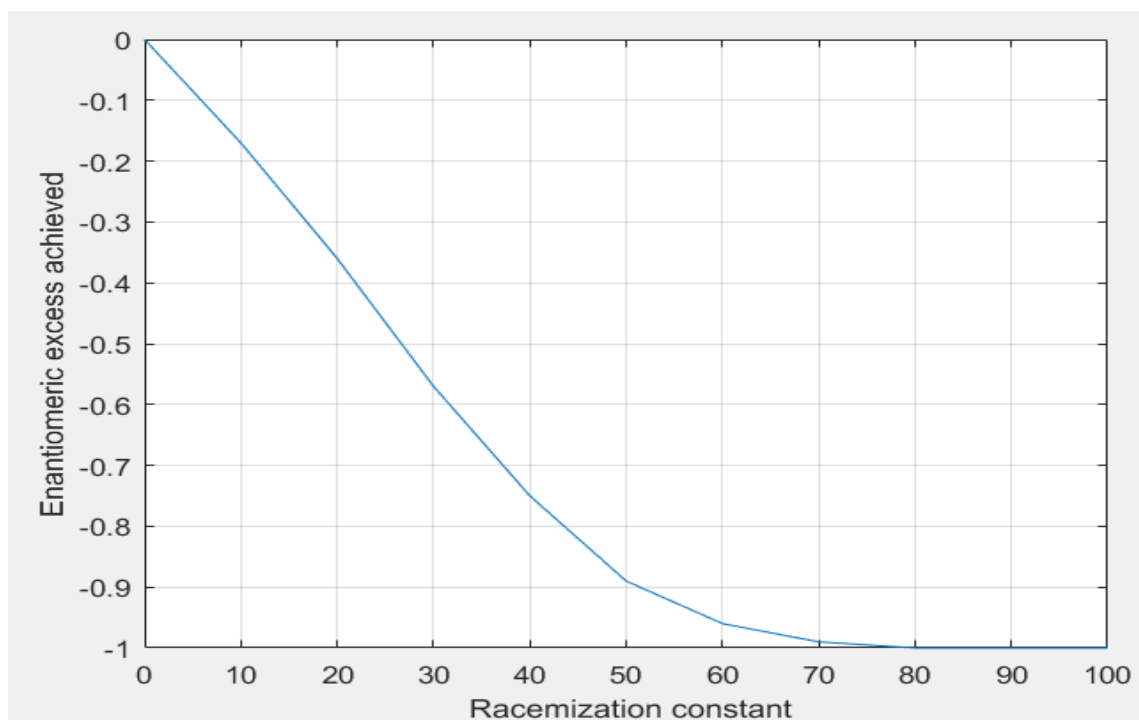
Σχήμα 7.26: Το μέσο μέγεθος των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου για την προσομοίωση 2 και 13

Από το Σχήμα 7.27 που παρουσιάζει τον βαθμό εναντιομέρειας συναρτήσει του χρόνου για τους δύο πληθυσμούς φαίνεται πως η αντίδραση ρακεμοποίησης είναι απαραίτητη για την επίτευξη εναντιοκαθαρότητας των κρυστάλλων. Στην προσομοίωση 13 ο βαθμός εναντιομέρειας έχει μείνει σταθερός στο μηδέν καθόλη την διάρκεια του φαινομένου ενώ στην προσομοίωση 2 που διαφέρει μόνο στην ύπαρξη του μηχανισμού όλοι οι κρύσταλλοι έχουν μετατραπεί σε L.



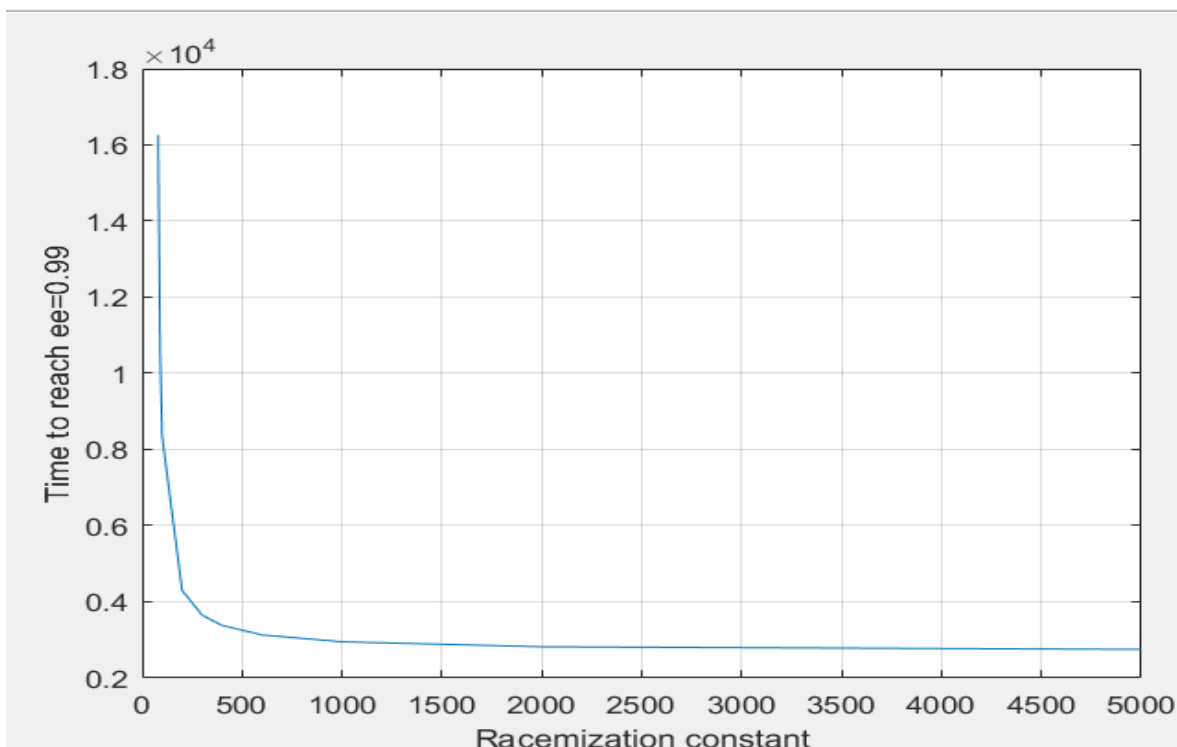
Σχήμα 7.27: Ο βαθμός εναντιομέρειας της στερεής φάσης συναρτήσει του χρόνου για τις προσομοιώσεις 2 και 13

Αφότου εδραιώθηκε η σημασία του μηχανισμού της ρακεμοποίησης στον διαχωρισμό των εναντιομερών κρυστάλλων θεωρείται χρήσιμο να εξεταστεί η επίδραση της σταθεράς της αντίδρασης του. Διεξάγεται ανάλυση ευαισθησίας στην οποία χρησιμοποιούνται οι τιμές των παραμέτρων που υπάρχουν στην προσομοίωση 13 ενώ η τιμή της k_{rg} μεταβάλλεται από 0 μέχρι 100. Από το Σχήμα 7.28 φαίνεται πως ο τελικός απόλυτος βαθμός εναντιομέρειας αυξάνεται με αύξηση της σταθεράς μέχρι την φτάσει την τιμή 1. Πλήρης απορακεμοποίηση σε αυτήν την περίπτωση συμβαίνει για $k_{rg} > 70$.



Σχήμα 7.28: Ο επιτυγχανόμενος βαθμός εναντιομέρειας στην στερεή φάση συναρτίζεται της αδιαστατοποιημένης σταθεράς ρακεμοποίησης.

Στη συνέχεια, εξετάζεται ο χρόνος επίτευξης πλήρους εναντιοκαθαρότητας όταν οι συνθήκες το επιτρέπουν. Η σταθερά ρακεμοποίησης μεταβάλλεται από 80 μέχρι 5000 ώστε να παρατηρηθεί η επίδραση της στον χρόνο απορακεμοποίησης. Από το Σχήμα 7.29 που παρουσιάζει τον χρόνο που επιτεύχθηκε $|ee|=0.99$ συναρτίζεται της σταθεράς φαίνεται πως μια αύξηση στην τιμή της οδηγεί σε πιο γρήγορη απορακεμοποίηση. Η αρχική επιτάχυνση είναι αναμενόμενη καθώς με αυξημένο ρυθμό αντίδρασης υπάρχει μεγαλύτερη ροή μάζας από το ένα εναντιομερές στο άλλο. Αυτή η παρατήρηση ισχύει όταν ο μηχανισμός της ρακεμοποίησης είναι το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της διεργασίας, δηλαδή το πιο αργό στάδιο. Πάνω από ένα όριο της σταθεράς ρακεμοποίησης όμως, που στην συγκεκριμένη περίπτωση βρίσκεται κοντά στο $k_{rg} = 1000$ περαιτέρω αύξηση δεν επιταχύνει το φαινόμενο καθώς άλλοι μηχανισμοί αρχίζουν να είναι καθοριστική του ρυθμού. Με τις παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν εδώ η απορακεμοποίηση δεν μπορεί να γίνει ταχύτερα από αδιάστατο χρόνο ≈ 2700 .



Σχήμα 7.29: Ο χρόνος που επιτεύχθηκε $|ee|=0.99$ συναρτήσει της σταθεράς ρακεμοποίησης

7.8 Επίδραση του μηχανισμού της διάσπασης με ανάδευση

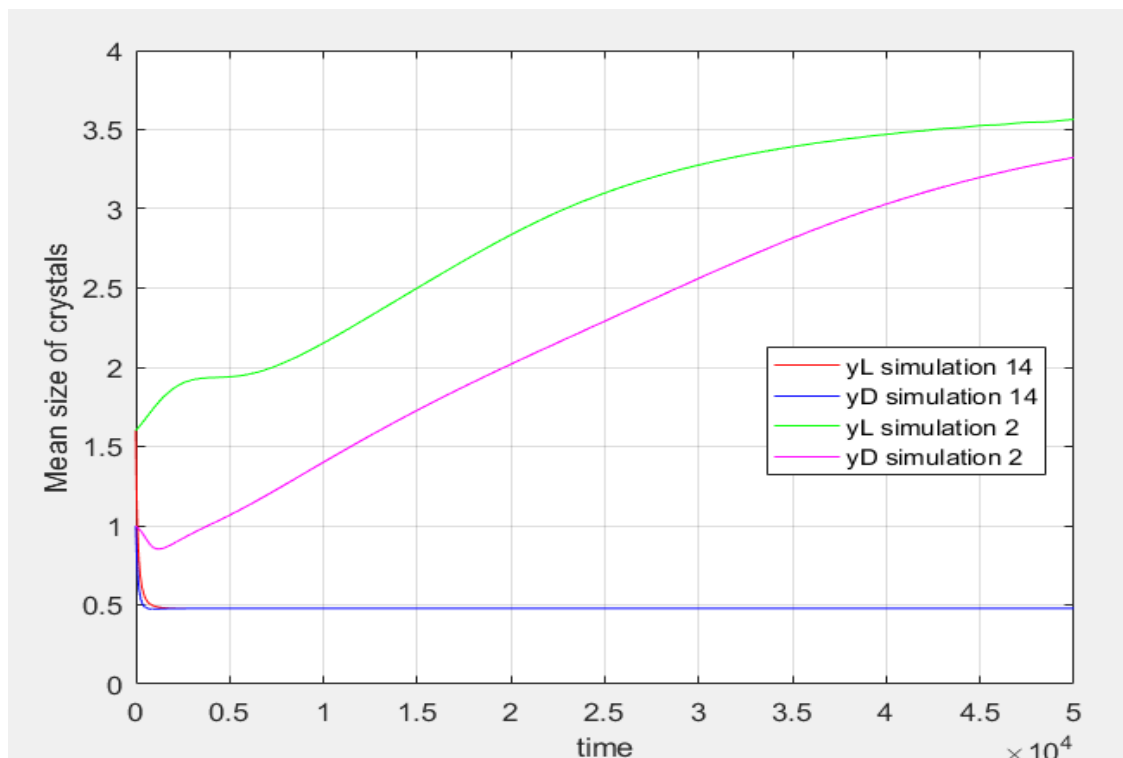
Μέχρι αυτό το σημείο οι μόνοι μηχανισμοί που έχουν εξεταστεί είναι η ανάπτυξη, η διαλυτοποίηση και η ρακεμοποίηση. Σε αυτήν την υποενότητα εισάγεται και ο μηχανισμός της διάσπασης των κρυστάλλων με ανάδευση. Αρχικά θα μελετηθεί η επίδραση της ύπαρξης του μηχανισμού στο αποτέλεσμα της διεργασίας εξετάζοντας δύο προσομοιώσεις: η πρώτη είναι η προσομοίωση 2 που παρουσιάστηκε παραπάνω ενώ η δεύτερη έχει τις ίδιες τιμές με την 2 με τη διαφορά της σταθεράς διάσπασης που σε αυτήν την περίπτωση είναι διάφορη του μηδενός. Οι τιμές των παραμέτρων που θα χρησιμοποιηθούν βρίσκονται στον Πίνακα 10.

Πίνακας 10: Παράμετροι για τις προσομοιώσεις 2,14

Sim.	k_{rg}	k_{bg}	$\mu_{3,D}^0$	$\mu_{3,L}^0$	ee^0	γ_D^0	γ_L^0	σ_D^0	σ_L^0	a/x_0	v
2)	100	0	0.5	0.5	0	1	1.6	0.1	0.1	10^{-3}	100
14)	100	10^{-2}	0.5	0.5	0	1	1.6	0.1	0.1	10^{-3}	100

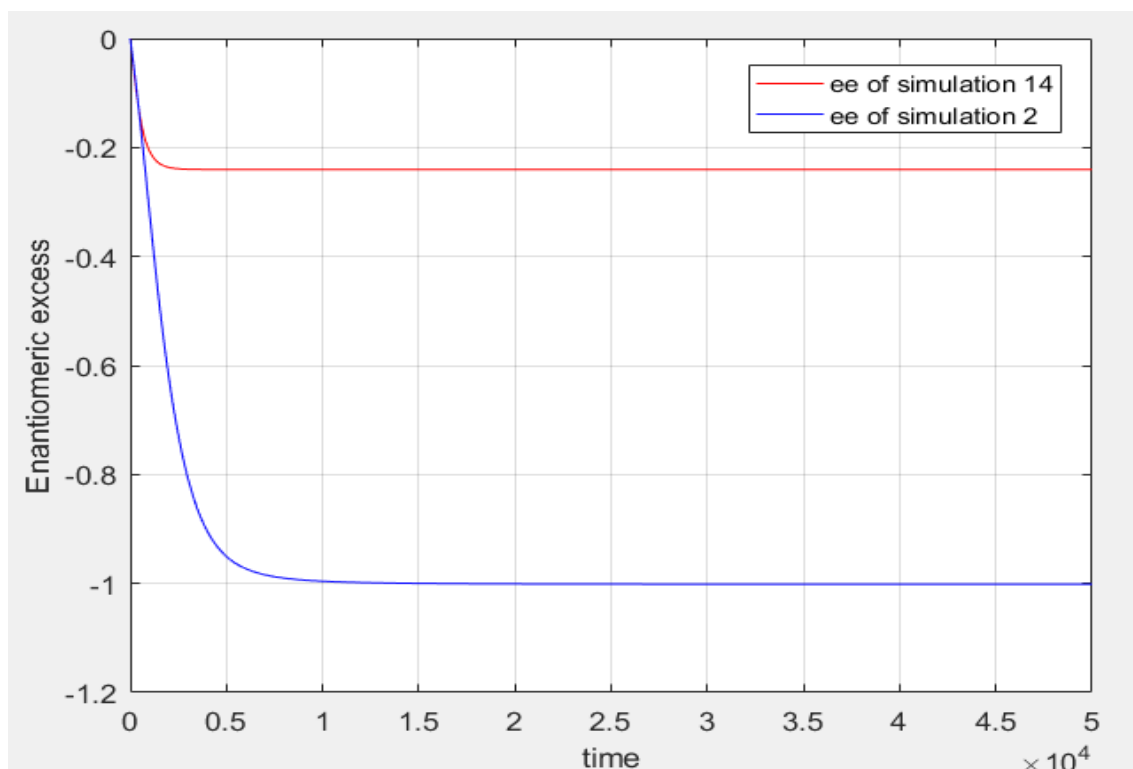
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 7.30, το μέσο μέγεθος των πληθυσμών στην περίπτωση με την διάσπαση μειώνεται ταχύτατα και παραμένει σε πολύ χαμηλές τιμές καθόλη την διάρκεια του

φαινομένου ενώ στην περίπτωση που η διάσπαση δεν λαμβάνεται υπόψη τα δύο είδη κρυστάλλων αναπτύσσονται. Η παραπάνω συμπεριφορά είναι αναμενόμενη καθώς στο φαινόμενο εισάγεται ένας μηχανισμός που καταστρέφει μεγάλα σωματίδια και παράγει μικρότερα. Επίσης παρατηρείται πως παρόλο που οι δύο πληθυσμοί στην προσομοίωση 14 ξεκινάνε με μεγάλη διαφορά στα μέσα μεγέθη καταλήγουν στην ίδια μέση τιμή αρκετά γρήγορα. Οι επίτευξη ομοιομορφίας των κατανομών των δύο εναντιομερών που υπάρχει εδώ είναι χαρακτηριστικό της διάσπασης όπως φαίνεται και από την βιβλιογραφία (Mazzott, 2013).

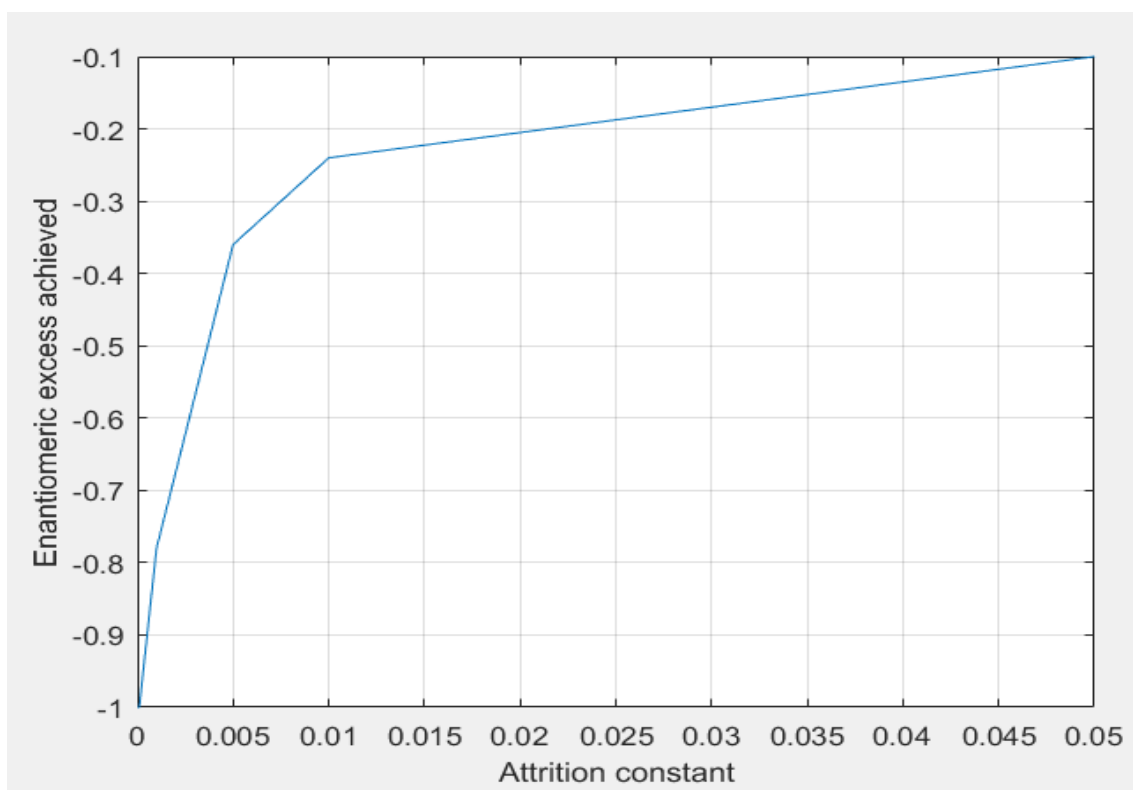


Σχήμα 7.30: Το μέσο μέγεθος των δύο πληθυσμών συναρτήσει του χρόνου για την προσομοίωση 2 και 14.

Από το Σχήμα 7.31 φαίνεται πως ενώ χωρίς διάσπαση με αυτές τις τιμές παραμέτρων επιτυγχάνεται πλήρης απορακεμοποίηση, όταν υπάρχει αυτός ο μηχανισμός η απόλυτη τιμή του βαθμού εναντιομέρειας είναι αρκετά πιο χαμηλή. Το σύστημα από γρήγορη χειρόμορφη ωρίμανση έχει μεταβεί σε αργή χειρόμορφη ωρίμανση.



Σχήμα 7.31: Ο βαθμός εναντιομέρειας της στερεής φάσης συναρτήσει του χρόνου για τις προσομοιώσεις 2 και 14



Σχήμα 7.32: Ο επιτυγχανόμενος βαθμός εναντιομέρειας στη στερεή φάση συναρτήσει της αδιαστατοποιημένης σταθεράς διάσπασης

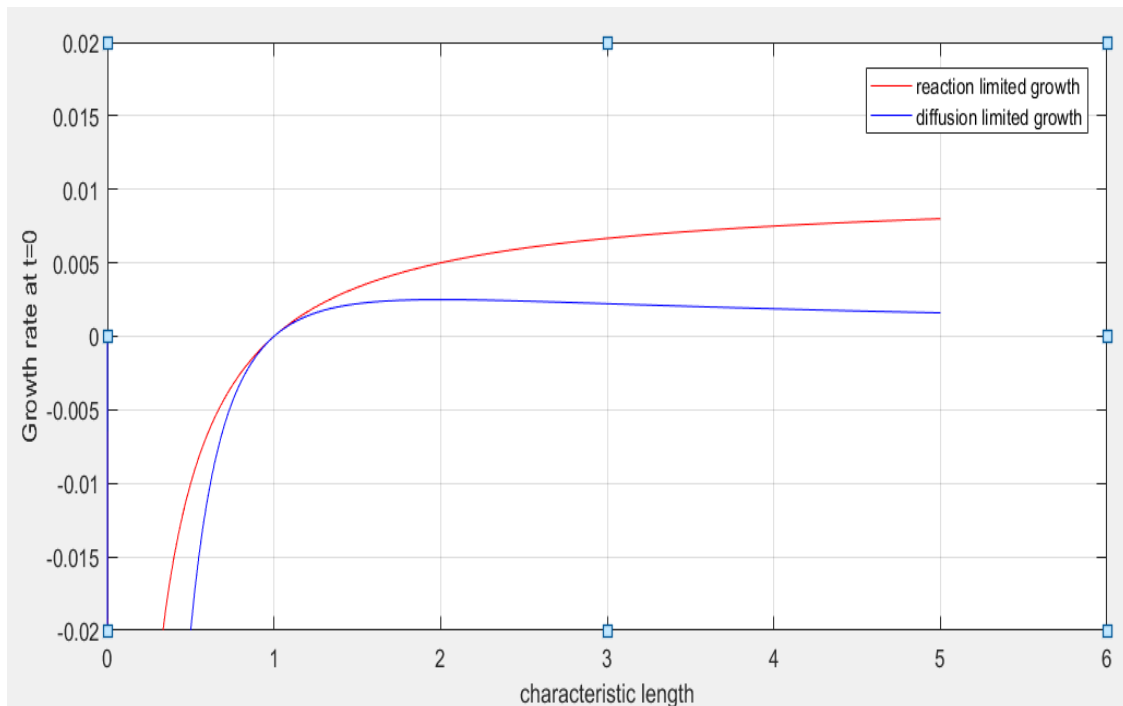
Όπως και για τις προηγούμενες παραμέτρους που εξετάστηκαν, έτσι και σε αυτήν την περίπτωση διενεργείται ανάλυση ευαισθησίας ώστε να καθοριστούν γενικότερα συμπεράσματα για την επίδραση της διάσπασης στο σύστημα. Διατηρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους με τις τιμές της προσομοίωσης 14, μεταβάλλεται η σταθερά της διάσπασης από 10^{-4} μέχρι 0.05. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 7.32. Όπως ήταν αναμενόμενο, για μεγαλύτερες τιμές της σταθερας k_{bg} ο βαθμός εναντιομέρειας στο τέλος των προσομοιώσεων μειώνεται κατά απόλυτη τιμή. Συμπερασματικά, όσο πιο έντονη είναι η ανάδευση και άρα η διάσπαση τόσο πιο μακριά είναι το σύστημα από την εναντιοκαθαρότητα στη στερεή φάση.

7.9 Επίδραση του αργού σταδίου της ανάπτυξης

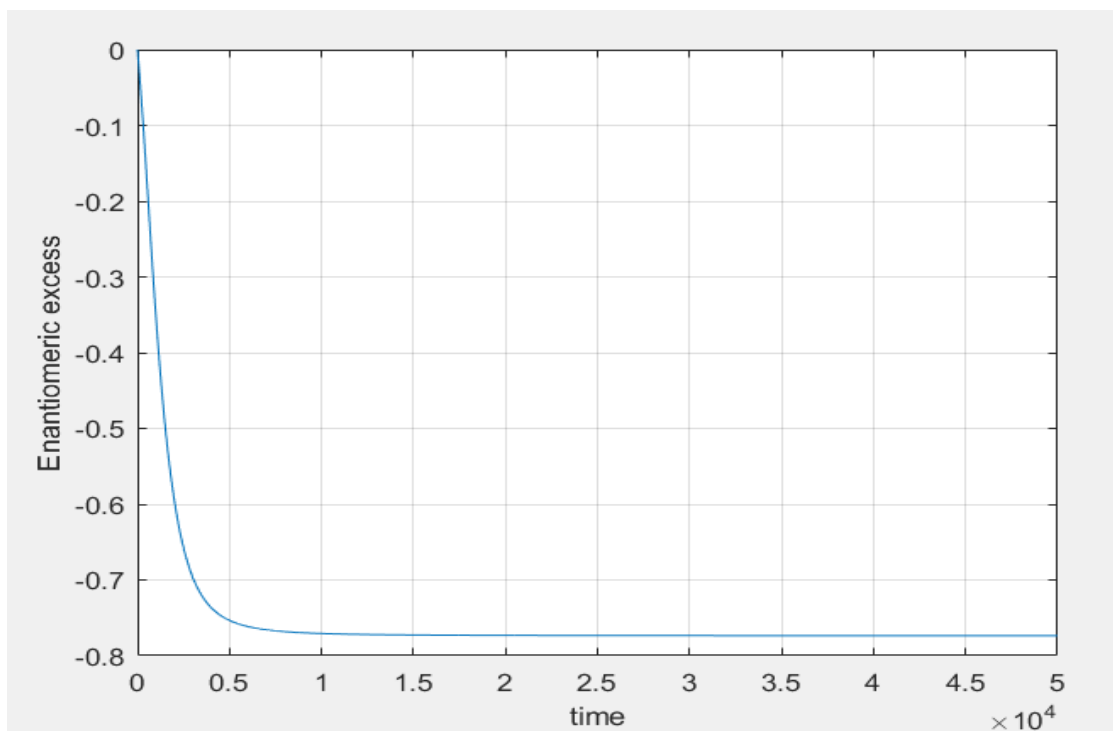
Σε αυτήν την υποενότητα θα εξεταστεί η επίδραση του σταδίου που καθορίζει τον ρυθμό ανάπτυξης στην εξέλιξη του φαινομένου. Μέχρι τώρα όλες οι προσομοιώσεις χρησιμοποιούσαν τον ρυθμό που περιγράφεται από την εξίσωση (2.8) και αντιστοιχεί σε ανάπτυξη με αργό στάδιο την ένταξη των δομικών μονάδων στην επιφάνεια των κρυστάλλων. Η νέα μορφή του ρυθμού που θα μελετηθεί περιγράφεται από την εξίσωση (2.9) και αντιστοιχεί σε ανάπτυξη με περιοριστικό στάδιο την διάχυση. Στο Σχήμα 7.33 παρουσιάζονται οι δύο ρυθμοί συναρτήσει του χαρακτηριστικού μεγέθους για $S=1.01$ και $\alpha=10^{-2}$. Από ότι μπορεί να παρατηρηθεί ο ρυθμός με αργό στάδιο την ενσωμάτωση των δομικών μονάδων ευνοεί τους κρυστάλλους με μεγαλύτερο μέγεθος περισσότερο από την ανάπτυξη με αργό στάδιο την διάχυση. Στην προσομοίωση 15 θα χρησιμοποιηθούν όλες οι τιμές των παραμέτρων από την προσομοίωση 9 με μόνη διαφορά την αλλαγή στην έκφραση του ρυθμού. Η προσομοίωση 9 είχε πετύχει πλήρη εναντιοκαθαρότητα στην στερεή φάση. Τα αποτελέσματα όσον αφορά την προσομοίωση 15 φαίνονται στο Σχήμα 7.34. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί ο βαθμός εναντιομέρειας για ρυθμό ανάπτυξης που ελέγχεται από την διάχυση είναι αισθητά πιο μικρός κατά απόλυτη τιμή. Αιτία για το παραπάνω αποτέλεσμα μπορεί να θεωρηθεί πως είναι η μεγαλύτερη ανάπτυξη των μεγάλων κρυστάλλων στην περίπτωση με στάδιο ελέγχου την ενσωμάτωση των δομικών μονάδων.

Πίνακας 11: Παράμετροι για την προσομοίωση 15

Sim.	k_{rg}	k_{bg}	$\mu_{3,D}^0$	$\mu_{3,L}^0$	ee^0	y_D^0	y_L^0	σ_D^0	σ_L^0	v	a/x_0
15)	100	0	0.5	0.5	0	1	1.3	0.1	0.1	1	10^{-3}



Σχήμα 7.33: Ο ρυθμός ανάπτυξης των εξισώσεων (2.8) και (2.9) για $S=1.01$ και $\alpha=10^{-2}$



Σχήμα 7.34: Ο βαθμός εναντιομέρειας της στερεής φάσης στην προσομοίωση 15

Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

8.1 Συμπεράσματα

Σε αυτήν την εργασία δημιουργήθηκε κώδικας στο Matlab και γραφικό περιβάλλον χρήστη (GUI) για την εξέταση της επίδρασης των υπομηχανισμών της κρυστάλλωσης στο φαινόμενο. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι μηχανισμοί της ανάπτυξης, της διαλυτοποίησης, της απορακεμοποίησης και της διάσπασης με μια σειρά προσομοιώσεων και την διεξαγωγή ανάλυσης ευαισθησίας για την εξαγωγή συμπερασμάτων. Παρακάτω συνοψίζονται οι παράγοντες που μελετήθηκαν και οι αντίστοιχες διαπιστώσεις:

- Η διαφορά στα αρχικά μέσα μεγέθη των σωματιδίων των δύο πληθυσμών

Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά στα αρχικά μέσα μεγέθη των σωματιδίων τόσο πιο μεγάλος θα είναι ο απόλυτος βαθμός εναντιομέρειας (με όριο το $|ee| = 1$) στο τέλος της διεργασίας. Επιπροσθέτως, ο πληθυσμός που ξεκινάει με κρυστάλλους που έχουν μεγαλύτερο μέσο μέγεθος θα είναι και αυτός που θα υπερισχύσει στη στερεή φάση.

- Η διαφορά στις αρχικές τυπικές αποκλίσεις των σωματιδίων των δύο πληθυσμών

Ο απόλυτος τελικός βαθμός εναντιομέρειας αυξάνεται (με όριο το $|ee| = 1$) αυξάνοντας τη διαφορά στις αρχικές τυπικές αποκλίσεις. Ο πληθυσμός που ξεκινάει με μεγαλύτερη τυπική απόκλιση θα είναι και αυτός που θα υπερισχύσει στην στερεή φάση.

- Ο αρχικός όγκος των κρυστάλλων των δύο πληθυσμών

Μικρότεροι αρχικοί συνολικοί όγκοι κρυστάλλων σε ένα ρακεμικό μίγμα βοηθούν στην επίτευξη εναντιοκαθαρότητας στην στερεή φάση. Όσο αυξάνονται οι αρχικοί όγκοι τόσο μειώνεται η απόλυτη τιμή του τελικού βαθμού εναντιομέρειας.

- Ο αρχικός βαθμός εναντιομέρειας

Όταν οι δύο πληθυσμοί έχουν ίδια χαρακτηριστικά κατανομής στην αρχή της προσομοίωσης (ίδιο αρχικό μέσο μέγεθος και τυπική απόκλιση) αλλά το μίγμα δεν είναι ρακεμικό, δηλαδή οι πληθυσμοί διαφέρουν μόνο ως προς τον αρχικό τους όγκο, το σύστημα δεν προχωράει προς πλήρη

απορακεμοποίηση στην στερεή φάση και ο βαθμός εναντιομέρειας παραμένει σταθερός με τον χρόνο.

- Η διαλυτότητα των κρυστάλλων

Όσο μεγαλύτερη είναι η διαλυτότητα των σωματιδίων και άρα όσο μικρότερη είναι η παράμετρος v που μεταβάλλεται στο συγκεκριμένο μοντέλο τόσο πιο μεγάλη θα είναι η απόλυτη τιμή του βαθμού εναντιομέρειας (με όριο το $|ee| = 1$) στο τέλος της διεργασίας.

- Το χαρακτηριστικό μήκος λόγω τριχοειδών φαινομένων (α)

Μεγαλύτερες τιμές της παραμέτρου α δυσχεραίνουν την διαλυτοποίηση και οδηγούν σε μικρότερους βαθμούς εναντιομέρειας στην στερεή φάση. Μικρές τιμές του α δηλαδή επιταχύνουν την εναντιοκαθαρότητα στην στερεή φάση.

- Απουσία μηχανισμού ρακεμοποίησης

Ο μηχανισμός της ρακεμοποίησης είναι απαραίτητος για την επίτευξη εναντιοκαθαρότητας. Χωρίς αυτόν στο σύστημα δεν μεταβάλλεται ο βαθμός εναντιομέρειας και η μάζα των δύο πληθυσμών στην στερεή φάση μένει σταθερή.

- Η σταθερά ρακεμοποίησης

Η απόλυτη τιμή του βαθμού εναντιομέρειας αυξάνεται (μέχρι την τιμή 1) με αύξηση της σταθεράς ρακεμοποίησης. Επιπρόσθετα, σε περιπτώσεις που επιτυγχάνεται πλήρης απορακεμοποίηση στη στερεή φάση, ο χρόνος που απαιτείται είναι μικρότερος για μεγαλύτερες τιμές της σταθεράς μέχρι να φτάσει το σύστημα σε ένα πλατό όπου παραπάνω αύξηση δεν επηρεάζει αισθητά το αποτέλεσμα.

- Η επίδραση του μηχανισμού της διάσπασης με ανάδευση

Τα παραπάνω συμπεράσματα εξάγονται από προσομοιώσεις όπου μόνο οι μηχανισμοί της ανάπτυξης, της διαλυτοποίησης και της ρακεμοποίησης είναι ενεργοί. Όταν εξετάστηκε ο μηχανισμός της διάσπασης μαζί με τους υπόλοιπους μηχανισμούς η επίτευξη εναντιοκαθαρότητας στους κρυστάλλους είναι πιο δύσκολη. Αύξηση της σταθεράς διάσπασης οδηγεί σε μικρότερους σε απόλυτη τιμή βαθμούς εναντιομέρειας.

- Το αργό στάδιο του μηχανισμού ανάπτυξης

Συγκρίθηκαν αποτελέσματα που είχαν ως αργό στάδιο της ανάπτυξης την διάχυση των δομικών μονάδων με αποτελέσματα που εξάχθηκαν με αργό στάδιο την ενσωμάτωση των μονάδων στον κρύσταλλο. Στην πρώτη περίπτωση ο βαθμός εναντιομέρειας ήταν μικρότερος κατά απόλυτη τιμή, δηλαδή η εναντιοκαθαρότητα σε προσομοιώσεις που υπάρχει ανάπτυξη της οποίας ο ρυθμός καθορίζεται από την διάχυση είναι πιο δύσκολη.

8.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Μετά από την ανάλυση που διεξάχθηκε στην συγκεκριμένη εργασία υπάρχουν ακόμα σημεία που μπορούν να διερευνηθούν. Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2 στα αποτελέσματα δεν συμπεριλήφθηκε ο μηχανισμός της συσσωμάτωσης καθώς παρουσιάστηκαν αριθμητικές δυσκολίες. Σε μια μελλοντική εργασία θα μπορούσε να ενσωματωθεί και αυτός ο μηχανισμός με μια διαφορετική επεξεργασία των ολοκληρωμάτων ώστε να λυθεί το πρόβλημα της μεγάλης χρονικής καθυστέρησης και των ασταθειών που προέκυψαν εδώ. Το σύστημα με τον μηχανισμό της συσσωμάτωσης αναμένεται να έχει αρκετά διαφορετικά αποτελέσματα από τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Σε αυτήν την περίπτωση το φαινόμενο ονομάζεται ωρίμανση Viedma (Viedma ripening) και η απόλυτη τιμή του βαθμού εναντιομέρειας συναρτήσει του χρόνου παρατηρείται πως έχει εκθετική μορφή (Viedma, 2005). Επίσης αξίζει να αναφερθεί πως στην ωρίμανση Viedma ακόμα και μια μικρή διαφορά σε κάποιο από τα αρχικά μεγέθη των δύο κατανομών μπορεί να οδηγήσει σε εναντιοκαθαρότητα, αντίθετα με ότι παρατηρήθηκε στις προσομοιώσεις που εξετάστηκαν χωρίς συσσωμάτωση.

Ένα ακόμα αντικείμενο μελέτης θα μπορούσε να είναι η προσαρμογή του υπάρχοντος κώδικα για την εξέταση περιπτώσεων μη ισοθερμοκρασιακών διεργασιών. Η χρήση θερμοκρασιακών κύκλων είναι ένας τρόπος που έχει διερευνηθεί για την επίτευξη εναντιοκαθαρότητας καθώς εκμεταλλεύεται την εξάρτηση της διαλυτότητας και της μεταβλητής α από την θερμοκρασία για την απορακεμοποίηση (B. Bodak, 2018). Το μοντέλο σε αυτήν την περίπτωση θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων.

Συμπερασματικά, στόχος επόμενων μελετών θα μπορούσε να είναι επέκταση του ήδη υπάρχοντος κώδικα με την ενσωμάτωση του μηχανισμού της συσσωμάτωσης και την προσαρμογή για την δημιουργία ενός μη ισοθερμοκρασιακού μοντέλου.

Βιβλιογραφία

- A. Chianese, H. J. (2012). *Industrial Crystallization Process Monitoring and Control*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- A. H. Bari, A. B. (2014). Ultrasound-Facilitated Particle Breakage: Estimation of Kinetic Parameters Using Population Balance Modelling. *92*(12).
- A. Khaliq El-Zhry El-Yafi, H.-Z. (2015). Technical crystallization for application in pharmaceutical material engineering: Review article. *10*(4).
- A. Lewis, M. S. (2015). *Industrial Crystallization Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press.
- A. Y. Lee, A. S. (2006). Particle Engineering: Fundamentals of Particle Formation and Crystal Growth. *31*(11).
- B. Bodak, G. M. (2018). Population-Based Mathematical Model of Solid-State Deracemization via Temperature Cycles. *Crystal growth and design*, *18*(11).
- C. Lindenberg, J. S. (2008). L-Glutamic Acid Precipitation: Agglomeration Effects. *8*(1).
- C. Xiouras, A. A. (2018). Particle Breakage Kinetics and Mechanisms in Attrition-Enhanced Deracemization. *Crystal Growth and Design*, *18*(5).
- F. Breveglieri, M. M. (2019). Role of Racemization Kinetics in the Deracemization Process via Temperature Cycles. *19*(6).
- H. J. M. Kramer, G. M. (2000). Encyclopedia of Separation Science. Στο *CRYSTALLIZATION*.
- H.J.M Kramer, G. v. (2005). *Basic process design for crystallization processes*. Delft: Delft University of Technology.
- Hartel, R. (2013). Advances in Food Crystallization. *4*(1).
- I.M.Lifshitz, V. (1961). The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of physics and chemistry of solids*, *19*(1-2).
- J. Chen, B. S. (2011). Pharmaceutical Crystallization. *CRYSTAL GROWTH & DESIGN*, 887-895.
- K. J. Carpenter, W. M. (2004). Industrial crystallization for fine chemicals. *15*(6).
- Kierzenka, J. (2020). *Manuscript of 'Solving Index-1 DAEs in MATLAB and Simulink'*.
- M. Iggländ, M. M. (2011). A Population Balance Model for Chiral Resolution via Viedma Ripening. *11*(10).
- M. Iggländ, M. M. (2012). Population Balance Modeling with Size-Dependent Solubility: Ostwald Ripening. *12*(3).
- M. Ståhl, B. Å. (2004). Aging of Reaction-Crystallized Benzoic Acid. *43*(21).
- Mathworks. (2015). *Creating graphical user interfaces*.
- Mazzotti, M. I. (2013). Solid state deracemisation through growth, dissolution and solution-phase racemisation. *15*(12).
- McMurry, J. (1996). *Organic Chemistry*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- McPherson, A. (2004). Introduction to protein crystallization. *34*(3).
- Myerson, A. S. (2001). *Handbook of Industrial Crystallization*. Elsevier Science & Technology Books.
- N. M Maier, P. F. (2001). Separation of enantiomers: needs, challenges, perspectives. *906*(1-2).
- P. Liang, C. L.-Y. (2014). Additive Enhanced Crystallization of Solution-Processed Perovskite for Highly Efficient Planar-Heterojunction Solar Cells. *26*(22).
- Ramkrishna, D. (2000). *Population balances Theory and applications to particulate systems in engineering*. Academic Press.

- Rasmuson, Å. C. (2009). Introduction to Crystallization of Fine Chemicals and Pharmaceuticals. Στο *Molecules: Nucleation, Aggregation and Crystallization*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- S. S. Lee, C. S. (2009). Controlling Nucleation and Crystallization in Solution-Processed Organic Semiconductors for Thin-Film Transistors. *21*(35).
- SJ Mohan, E. M. (2009). Chirality and its Importance in Pharmaceutical Filed-An Overview. *1*(4).
- T. Vetter, M. I. (2013). Modeling Nucleation, Growth, and Ostwald Ripening in Crystallization Processes: A Comparison between Population Balance and Kinetic Rate Equation. *13*(11).
- Tavare, N. S. (1995). *Industrial Crystallization Process Simulation Analysis and Design*. Springer Science+Business Media, LLC .
- Viedma, C. (2005). Chiral Symmetry Breaking During Crystallization: Complete Chiral Purity Induced by Nonlinear Autocatalysis and Recycling. *Physical review letters*, *94*(6).
- W. L. Noorduin, H. M. (2008). Explanation for the Emergence of a Single Chiral Solid State during Attrition-Enhanced Ostwald Ripening: Survival of the Fittest. *8*(5).
- Μπεάζη-Κατσιώτη, Μ. (2015). *Ειδικά κεφάλαια ανόργανης χημείας*.
- Μπουντουβής, Α. (1992). *Υπολογιστική ανάλυση με την μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων*. Αθήνα.
- Πιστούλης, Λ. (2015). *Introduction in arithmetic analysis*. Tziolas Publications.

Παράρτημα 1-Κώδικας για επίλυση των διαφορικών εξισώσεων του συστήματος

Κύρια function του κώδικα που επιλύει το σύστημα (5.6) με την ode23t

```
function[y,nnx,t,axpt]=officiall(nex,y1,yd,ml,md,sol,sod,krp,krb,v,r1,r2,basis,gg,attr,aggl,tt,growth)
```

```
if basis==1
```

```
    gp=0.5;
```

```
    wgp=1;
```

```
    bas=2;
```

```
else
```

```
    wgp=[0.277777777777778, 0.444444444444444, 0.277777777777778];
```

```
    gp=[0.1127016654, 0.5 , 0.8872983346 ];
```

```
    bas=3;
```

```
end
```

```
[ph,phd]=tsfun(gp,basis);
```

```
[nop,axpt,nnx]=discr(nex,basis);
```

```
wwl=y1*(y1^2+3*sol^2)*exp(-(axpt-y1).^2/(2*sol^2))/((sol*2*pi)^(0.5));
```

```
mml=ml/trapz(axpt,axpt.^3.*wwl);
```

```
yo(1:2:2*nnx-1)=mml*y1*(y1^2+3*sol^2)*exp(-(axpt-y1).^2/(2*sol^2))/((sol*2*pi)^(0.5));
```

```
yo(1)=0;
```

```
yo(2*nnx-1)=0;
```

```
wwd=yd*(yd^2+3*sod^2)*exp(-(axpt-yd).^2/(2*sod^2))/((sod*2*pi)^(0.5));
```

```
mmd=md/trapz(axpt,axpt.^3.*wwd);
```

```
yo(2:2:2*nnx)=mmd*yd*(yd^2+3*sod^2)*exp(-(axpt-yd).^2/(2*sod^2))/((sod*2*pi)^(0.5));
```

```
yo(2)=0;
```

```
yo(2*nnx)=0;
```

```
yo(2*nnx+1)=1;
```

```
yo(2*nnx+2)=1;
```

```
yo(2*nnx+3)=ml;
```

```
yo(2*nnx+4)=md;
```

```

sk1=zeros(nnx,nnx);

for nell=1:nex ;

ngl=nop(nell,:);

for kk=1:basis

    x1=0;
    for i=1:bas;
    x1=x1+axpt(ngl(i))*phd(i,kk);
    end

    for m=1:bas;
        m1=ngl(m);
        for k=1:bas;
            n1=ngl(k);

            sk1(m1,n1)=sk1(m1,n1)+ wgp(kk)*x1*ph(m,kk)*ph(k,kk);
        end
    end

end

end

sk1(1,:)=0;
sk1(1,1)=1;
sk1(nnx,:)=0;
sk1(nnx,nnx)=1;

Mm(1:2:2*nnx-1,1:2:2*nnx-1)=sk1;
Mm(1:2:2*nnx-1,2:2:2*nnx)=0;

Mm(2:2:2*nnx,2:2:2*nnx)=sk1;
Mm(2:2:2*nnx,1:2:2*nnx-1)=0;

Mm(1:2*nnx,1+2*nnx:4+2*nnx)=0;
Mm(1+2*nnx:4+2*nnx,:)=0;

Mm(1+2*nnx,1+2*nnx)=1;
Mm(2+2*nnx,2+2*nnx)=1;
Mm(3+2*nnx,3+2*nnx)=1;

```

```
Mm(4+2*nnx,4+2*nnx)=1;
axo=10^(-3);
options=odeset('Mass',Mm);
```

```
tspan=[0,tt];
```

```
[t,y]=ode23t(@(t,y)officialfunct(t,y,nex,nnx,nop,axpt,ph,phd,krp,krb,v,r1,r2,basis,bas,gg,attr,aggl,wgp,growth,axo),tspan,yo,options);
end
```

Function που μεταφέρει δεδομένα από την κύρια function στις υπόλοιπες και δημιουργεί το διάνυσμα \vec{Q} το οποίο περιέχει όλους τους αγνώστους

```
functiondydt=officialfunct(t,y,nex,nnx,nop,axpt,ph,phd,krp,krb,v,r1,r2,basis,bas,gg,attr,aggl,wgp,growth,axo)
```

```
disp(t)
dydt=zeros(2*nnx+4,1);
dydt(1:2:2*nnx-1)=equation1(y(1:2:2*nnx-1),y(1+2*nnx),nex,nnx,nop,axpt,ph,phd,basis,bas,wgp,gg,attr,aggl,krb,r1,r2,growth,axo);
dydt(2:2:2*nnx)=equation1(y(2:2:2*nnx),y(2+2*nnx),nex,nnx,nop,axpt,ph,phd,basis,bas,wgp,gg,attr,aggl,krb,r1,r2,growth,axo);
```

```
dydt(2*nnx+1)=equation2(y(2*nnx+1),y(2*nnx+2),y(1:2:-1+2*nnx),nex,nop,axpt,ph,phd,basis,bas,wgp,krp,v,axo);
dydt(2*nnx+2)=equation2(y(2*nnx+2),y(2*nnx+1),y(2:2:2*nnx),nex,nop,axpt,ph,phd,basis,bas,wgp,krp,v,axo);
```

```
dydt(2*nnx+3)=equation3alt(y(2*nnx+1),y(1:2:-1+2*nnx),axpt,axo);
dydt(2*nnx+4)=equation3alt(y(2*nnx+2),y(2:2:2*nnx),axpt,axo);
end
```

Function που επιλύει το δεξί μέρος της εξίσωσης (5.1)

```
functiondfdt=equation1(f,s,nex,nnx,nop,axpt,ph,phd,basis,bas,wgp,gg,attr,aggl,krb,r1,r2,growth,axo)
```

```
vita=1;
```

```
if attr==1
g=eq1part2alt(f,nnx,axpt);
```

```
else
g=zeros(nnx,1);
```

```

    kbg=0;
end

if aggl==1
    u=eq1part1(axpt,f,nnx,r1,r2);
    for i=1:nnx
        q(i)=eq1part3(axpt(i),axpt,f,r1,r2,nnx);
    end
else
    u=zeros(nnx,1);
    q=zeros(nnx,1);
end

```

```
sk2=zeros(nnx,1);
```

```
for nell=1:nex ;
```

```

    ngl=nop(nell,:);
    phx=zeros(bas,basis);
    for kk=1:basis
        x=0;
        x1=0;
        for i=1:bas;
            x=x+axpt(ngl(i))*ph(i,kk);
            x1=x1+axpt(ngl(i))*phd(i,kk);
        end
    end

```

```
phx(:,kk)=phd(:,kk)/x1 ;
```

```

c1=0;
c2=0;
c3=0;
c4=0;
c5=0;
c6=0;
c7=0;
c8=0;

```

```
for i=1:bas;
```

```

    c3=c3+(s-1-axo/x)*ph(i,kk);
    c1=c1+f(ngl(i))*ph(i,kk);
    c2=c2+x^vita*ph(i,kk);
    c4=c4+g(ngl(i))*ph(i,kk);

```

```

c5=c5+x^2*ph(i,kk);
c6=c6+u(ngl(i))*ph(i,kk);
c7=c7+q(ngl(i))*ph(i,kk);
c8=c8+1/x*(s-1-axo/x)*ph(i,kk);

end

for m=1:bas;
m1=ngl(m);

if growth==1
sk2(m1)=sk2(m1)+gg*wgp(kk)*x1*c1*c3*phx(m,kk)+wgp(kk)*x1*kg*(c4*c5-
c2*c1)*ph(m,kk)+...;
+wgp(kk)*x1*(c5/2*c6-c1*c7*10^15)*ph(m,kk);

else
sk2(m1)=sk2(m1)+gg*wgp(kk)*x1*c1*c8*phx(m,kk)+wgp(kk)*x1*kg*(c4*c5-
c2*c1)*ph(m,kk)+...;
+wgp(kk)*x1*(c5/2*c6-c1*c7*10^15)*ph(m,kk);

end
end
end
sk2(1)=0;
sk2(nnx)=0;

dfdt=sk2;

end

```

Function που επιλύει το δεξί μέρος των εξισώσεων (4.13), (4.14)

```
function dsdt=equation2(s,s2,f,nex,nop,axpt,ph,phd,basis,bas,wgp,krv,axo)
```

```

k=equation3alt(s,f,axpt,axo);
dsdt=-v*k+krv*(s2-s);
end

```

Function που επιλύει το δεξί μέρος τη; Εξίσωσης (4.15)

```
function dmdt=equation3alt(s,f,axpt,axo)
k=s-1-axo./axpt;
```

```
k(1)=0;
```

```
dmdt=3*trapz(axpt,k.*f'.*axpt.^2);  
end
```

Function που επιλύει το ολοκλήρωμα της εξίσωσης (5.24)

```
function g=eq1part2alt(f,nnx,axpt)
```

```
axpt(1)=0.0001;
```

```
vita=1;
```

```
g=zeros(nnx,1);
```

```
for i=1:nnx-1
```

```
g(i)=6*trapz(axpt(i:end),f(i:end)'.*axpt(i:end).^(vita-3));
```

```
end
```

```
end
```

Function που υπολογίζει τον αριθμό των κρυστάλλων που δημιουργούνται λόγω συσσωμάτωσης δύο μικρότερων κρυστάλλων (επιλύει το ολοκλήρωμα:

$$\int_0^y \left(\frac{Ad \left(\sqrt[3]{y^3 - y_a^3}, y_a \right)}{(y^3 - y_a^3)^{\frac{2}{3}}} f_i \left(\sqrt[3]{y^3 - y_a^3}, t \right) f_i(y_a, t) dy_a \right) dy$$

```
function u=eq1part1(axpt,f,nnx,r1,r2)
```

```
u=zeros(nnx,1);
```

```
for i=3:nnx;
```

```
j=1:i;
```

```
ya=axpt(j);
```

```
y=abs(axpt(i)^3-ya.^3).^(1/3);
```

```
ad1=((y+ya)/2).^3*r2./(1+r1*(y.*ya).^2./(y.^2+ya.^2-y.*ya));
```

```
f1=interp1(axpt,f,ya,'pchip');
```

```
f2=interp1(axpt,f,y,'pchip');
```

```
s=(f1.*f2.*ad1*10^15)./(abs((axpt(i)^3-ya.^3)).^(2/3));
```

```
u(i)=trapz(ya(1:end-1),s(1:end-1));
```

```
end
```

```
end
```


**Function που υπολογίζει τον αριθμό των κρυστάλλων που χάνονται λόγω συσσωμάτωσης
(επιλύει το ολοκλήρωμα $f_i(\mathbf{y}, t) \int_0^\infty Ad(\mathbf{y}, \mathbf{y}_a) f_i(\mathbf{y}_a, t) d\mathbf{y}_a$)**

```
function q=eq1part3(y1,y2,f,r1,r2,nnx)
for i=1:nnx
if y1==0 && y2(i)==0
    ad=0;
else
ad(i)=((y1+y2(i))./2).^3*r2./(1+r1*(y1.*y2(i)).^2./(y1.^2+y2(i).^2-y1.*y2(i)));
end

end
q=trapz(y2,ad'.*f);
end
```

Παράρτημα 2- Κώδικας του GUI

```
function varargout = mygui(varargin)

% Begin initialization code - DO NOT EDIT
gui_Singleton = 1;
gui_State = struct('gui_Name',    mfilename, ...
                  'gui_Singleton', gui_Singleton, ...
                  'gui_OpeningFcn', @mygui_OpeningFcn, ...
                  'gui_OutputFcn', @mygui_OutputFcn, ...
                  'gui_LayoutFcn', [], ...
                  'gui_Callback', []);
if nargin && ischar(varargin{1})
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end

if nargout
    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end
% End initialization code - DO NOT EDIT

% --- Executes just before mygui is made visible.
function mygui_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
% This function has no output args, see OutputFcn.
% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
% varargin   command line arguments to mygui (see VARARGIN)

% Choose integration command line output for mygui
handles.output = hObject;

% Update handles structure
guidata(hObject, handles);

% UIWAIT makes mygui wait for user response (see UIRESUME)
% uiwait(handles.figure1);
Σημείο που δίνονται οι αρχικές (default) τιμές των μεταβλητών
set(handles.basis,'selectedobject',handles.linearr)
handles.ba=1;
```

```

guidata(hObject,handles)
set(handles.uibuttongroup3,'selectedobject',handles.distset)
handles.typ=2;
set(handles.uibuttongroup4,'selectedobject',handles.integration)
handles.growth=1;
set(handles.n_elements, 'string', '100');
handles.n=100;
handles.n_elements.TooltipString=['Number of elements',char(10)]
set(handles.ydd, 'string', '1');
handles.yd=1;
handles.ydd.TooltipString=['Initial dimensionless size of D enantiomer',char(10)]
set(handles.yll, 'string', '1.3');
handles.yl=1.3;
handles.yll.TooltipString=['Initial dimensionless size of L enantiomer',char(10)]
set(handles.mdd, 'string', '0.5');
handles.md=0.5;
handles.mdd.TooltipString=['Initial third moment of the D distribution',char(10)]
set(handles.mll, 'string', '0.5');
handles.ml=0.5;
handles.mll.TooltipString=['Initial third moment of the L distribution',char(10)]
set(handles.soll, 'string', '0.1');
handles.sol=0.1;
handles.soll.TooltipString=['Initial standard deviation of the L distribution',char(10)]
set(handles.sodd, 'string', '0.1');
handles.sod=0.1;
handles.sodd.TooltipString=['Initial standard deviation of the D distribution',char(10)]
set(handles.sodd, 'string', '0.1');
set(handles.krgg, 'string', '100');
handles.krg=100;
handles.krgg.TooltipString=['Dimensionless kinetic rate constant of racemization',char(10)]
set(handles.nn, 'string', '100');
handles.v=100;
handles.nn.TooltipString=['the ratio between the density in the solid phase and the density in the
liquid phase',char(10)]
set(handles.kbgg, 'string', '0.001');
handles.kbg=0.001;
handles.kbgg.TooltipString=['Dimensionless rate constant of breakage',char(10)]
set(handles.r11, 'string', '10^10');
handles.r1=10^10;
handles.r11.TooltipString=['Agglomeration parameter',char(10)]
set(handles.r22, 'string', '10^(-5)');
handles.r2=10^(-5);
handles.r22.TooltipString=['Agglomeration parameter',char(10)]
set(handles.time, 'string', '1000');

```

```
handles.time.TooltipString=['Dimensionless final time',char(10)]
handles.time=1000;
handles.timepoint=500;
guidata(hObject,handles)
```

```
% --- Outputs from this function are returned to the command line.
function varargout = mygui_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
% varargout cell array for returning output args (see VARARGOUT);
% hObject handle to figure
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
```

```
% Get integration command line output from handles structure
varargout{1} = handles.output;
```

Μετατροπή των τιμών που δίνει ο χρήστης από κείμενο σε αριθμό

```
function n_elements_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to n_elements (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called
```

```
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
```

```
% See ISPC and COMPUTER.
```

```
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
```

```
end
```

```
function n_elements_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to n_elements (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
```

```
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of n_elements as text
```

```
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of n_elements as a double
```

```
nex=str2double( get(hObject,'String'));
```

```
handles.n=nex;
```

```
guidata(hObject,handles)
```

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
```

```
function ytext_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
```

```

% hObject handle to ytext (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
% See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function ydd_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to ytext (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of ytext as text
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of ytext as a double
yd=str2double( get(hObject,'String'));
handles.yd=yd;
guidata(hObject,handles)
% --- Executes during object creation, after setting all properties.

```

```

function ytext2_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to ytext2 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
% See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function yll_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to ytext2 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of ytext2 as text
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of ytext2 as a double
yl=str2double( get(hObject,'String'));
handles.yl=yl;

```

```

guidata(hObject,handles)
% --- Executes during object creation, after setting all properties.

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function mtext1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to mtext1 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function mdd_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to mtext1 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of mtext1 as text
%       str2double(get(hObject,'String')) returns contents of mtext1 as a double
md=str2double( get(hObject,'String'));
handles.md=md;
guidata(hObject,handles)

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function mtext2_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to mtext2 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function mll_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to mtext2 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of mtext2 as text

```

```

%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of mtext2 as a double
ml=str2double( get(hObject,'String'));
handles.ml=ml;
guidata(hObject,handles)

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function stext1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to stext1 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function soll_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to stext1 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of stext1 as text
%     str2double(get(hObject,'String')) returns contents of stext1 as a double
sol=str2double( get(hObject,'String'));
handles.sol=sol;
guidata(hObject,handles)

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function stext2_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to stext2 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%     See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function sodd_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to stext2 (see GCBO)

```

```

% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of stext2 as text
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of stext2 as a double
sod=str2double( get(hObject,'String'));
handles.sod=sod;
guidata(hObject,handles)

```

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function uipanel2_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to uipanel2 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called
handles.gg=0;
handles.attr=0;
handles.aggl=0;
guidata(hObject,handles)

```

Ενεργοποίηση ή απενεργοποίηση του μηχανισμού της ανάπτυξης

```

% --- Executes on button press in growthh.
function growthh_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to growthh (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
% Hint: get(hObject,'Value') returns toggle state of growthh
guidata(hObject,handles)
if get(hObject,'Value')==get(hObject,'Max')
    gg=1;
else
    gg=0;
end
handles.gg=gg;
guidata(hObject,handles)

```

Ενεργοποίηση ή απενεργοποίηση του μηχανισμού της διάσπασης

```

% --- Executes on button press in attritionn.
function attritionn_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to attritionn (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hint: get(hObject,'Value') returns toggle state of attritionn

```



```

guidata(hObject,handles)
if get(hObject,'Value')==get(hObject,'Max')
    attr=1;
else
    attr=0;
end
handles.attr=attr;
guidata(hObject,handles)

```

Ενεργοποίηση ή απενεργοποίηση του μηχανισμού της συσσωμάτωσης

```

% --- Executes on button press in agg.
function agg_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to agg (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hint: get(hObject,'Value') returns toggle state of agg
guidata(hObject,handles)
if get(hObject,'Value')==get(hObject,'Max')
    aggl=1;
else
    aggl=0;
end
handles.aggl=aggl;
guidata(hObject,handles)

```

Μετατροπή των τιμών που δίνει ο χρήστης από κείμενο σε αριθμό

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function kbgg_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to kbgg (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function kbgg_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to kbgg (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB

```

```

% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of kbgg as text
%    str2double(get(hObject,'String')) returns contents of kbgg as a double
kbg=str2double( get(hObject,'String'));
handles.kbg=kbg;
guidata(hObject,handles)

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function ktext1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to ktext1 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function krgg_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to ktext1 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of ktext1 as text
%    str2double(get(hObject,'String')) returns contents of ktext1 as a double
krg=str2double( get(hObject,'String'));
handles.krg=krg;
guidata(hObject,handles)

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function r11_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to r11 (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%    See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))

```

```
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end
```

```
function r11_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to r11 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of r11 as text
%        str2double(get(hObject,'String')) returns contents of r11 as a double
r1=str2double( get(hObject,'String'));
handles.r1=r1;
guidata(hObject,handles)
```

```
% --- Executes during object creation, after setting all properties.
```

```
function r22_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to r22 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end
```

```
function r22_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to r22 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of r22 as text
%        str2double(get(hObject,'String')) returns contents of r22 as a double
r2=str2double( get(hObject,'String'));
handles.r2=r2;
guidata(hObject,handles)
```

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function ntext_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to ntext (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

```

function nn_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to ntext (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of ntext as text
%       str2double(get(hObject,'String')) returns contents of ntext as a double
v=str2double( get(hObject,'String'));
handles.v=v;
guidata(hObject,handles)

```

Επιλογή των basis functions

```

% --- Executes when selected object is changed in basis.
function basis_SelectionChangedFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to the selected object in basis
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
switch get(eventdata.NewValue,'Tag')
    case 'linearr'
        basis=1;
    case 'quadd'
        basis=3;
end
handles.ba=basis;
guidata(hObject,handles)
Επιλογή του τύπου της γραφικής που θα εμφανιστεί

```

```

% --- Executes when selected object is changed in uibuttongroup3.
function uibuttongroup3_SelectionChangedFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to the selected object in uibuttongroup3
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
switch get(eventdata.NewValue,'Tag')
    case 'distall'
        type=1;
    case 'distset'
        type=2;
    case 'super'
        type=3;
    case 'excess'
        type=4;
    case 'moment'
        type=5;

end
handles.typ=type;
guidata(hObject,handles)

```

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function time_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to time (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles empty - handles not created until after all CreateFcns called

```

```

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
% See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'), get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

```

Μετατροπή των τιμών που δίνει ο χρήστης από κείμενο σε αριθμό

```

function time_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject handle to time (see GCBO)
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of time as text
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of time as a double
timee=str2double( get(hObject,'String'));

```

```
handles.time=timee;  
guidata(hObject,handles)
```

```
function timepoint_Callback(hObject, eventdata, handles)  
% hObject handle to timepoint (see GCBO)  
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB  
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)  
  
% Hints: get(hObject,'String') returns contents of timepoint as text  
% str2double(get(hObject,'String')) returns contents of timepoint as a double  
tp=str2double( get(hObject,'String'));  
handles.timepoint=tp;  
guidata(hObject,handles)
```

Σύνδεση με την κύρια function του κώδικα, επίλυση του συστήματος και εμφάνιση γραφικής

```
% --- Executes on button press in startt.  
function startt_Callback(hObject, eventdata, handles)  
% hObject handle to startt (see GCBO)  
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB  
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)  
cla(handles.axes1)  
nex=handles.n;  
yl=handles.yl;  
yd=handles.yd;  
md=handles.md;  
ml=handles.ml;  
sol=handles.sol;  
sod=handles.sod;  
krg=handles.krg;  
kbg=handles.kbg;  
v=handles.v;  
r1=handles.r1;  
r2=handles.r2;  
type=handles.typ;  
basis=handles.ba;  
gg=handles.gg;  
attr=handles.attr;  
aggl=handles.aggl;  
tt=handles.time;  
tp=handles.timepoint;  
growth=handles.growth;
```

```

[y,nnx,t,axpt]=oficiall(nex,yl,yd,ml,md,sol,sod,krq,kgb,v,r1,r2,basis,gg,attr,aggl,tt,growth);
handles.yexp=y;
handles.texp=t;
if type==1
    plot(axpt,y(:,2:2:2*nnx)*10^15,'b')
    hold on
    plot(axpt,y(:,1:2:2*nnx-1)*10^15,'r')

elseif type==2
    if tp==0
        plot(axpt,y(1,2:2:2*nnx)*10^15,'b')
        hold on
        plot(axpt,y(1,1:2:2*nnx-1)*10^15,'r')
    elseif tp==tt
        plot(axpt,y(end,2:2:2*nnx)*10^15,'b')
        hold on
        plot(axpt,y(end,1:2:2*nnx-1)*10^15,'r')
    else
        [val,ind]=min(abs(t-tp));
        ttt=[t(ind-1) t(ind) t(ind+1)];
        yyyl=[y(ind-1,2:2:2*nnx); y(ind,2:2:2*nnx); y(ind+1,2:2:2*nnx)];
        yyyd=[y(ind-1,1:2:2*nnx-1); y(ind,1:2:2*nnx-1); y(ind+1,1:2:2*nnx-1)];
        psil=interp1(ttt,yyyl,tp,'linear','extrap');
        psid=interp1(ttt,yyyd,tp,'linear','extrap');
        plot(axpt,psil*10^15,'r')
        hold on
        plot(axpt,psid*10^15,'b')
    end
elseif type==3
    plot(t,y(:,1+2*nnx),'r')
    hold on
    plot(t,y(:,2+2*nnx),'b')
elseif type==4
    ee=(y(:,2*nnx+4)-y(:,2*nnx+3))./(y(:,2*nnx+4)+y(:,2*nnx+3));
    plot(t,ee)
else
    plot(t,y(:,2*nnx+3),'r')
    hold on
    plot(t,y(:,2*nnx+4),'b')
end
handles.y=y;
handles.t=t;
handles.nnx=nnx;
handles.axpt=axpt;

```

```
guidata(hObject,handles)
```

Αλλαγή επιλεγμένης γραφικής

```
% --- Executes on button press in changegr.
```

```
function changegr_Callback(hObject, eventdata, handles)
```

```
% hObject handle to changegr (see GCBO)
```

```
% eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
```

```
% handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
```

```
cla(handles.axes1)
```

```
type=handles.typ;
```

```
tp=handles.timepoint;
```

```
y=handles.y;
```

```
t=handles.t;
```

```
axpt=handles.axpt;
```

```
nnx=handles.nnx;
```

```
if type==1
```

```
    plot(axpt,y(:,2:2*nnx)*10^15,'b')
```

```
    hold on
```

```
    plot(axpt,y(:,1:2*nnx-1)*10^15,'r')
```

```
elseif type==2
```

```
    [val,ind]=min(abs(t-tp));
```

```
    ttt=[t(ind-1) t(ind) t(ind+1)];
```

```
    yyyl=[y(ind-1,2:2*nnx); y(ind,2:2*nnx); y(ind+1,2:2*nnx)];
```

```
    yyyd=[y(ind-1,1:2*nnx-1); y(ind,1:2*nnx-1); y(ind+1,1:2*nnx-1)];
```

```
    psil=interp1(ttt,yyyl,tp,'linear','extrap');
```

```
    psid=interp1(ttt,yyyd,tp,'linear','extrap');
```

```
    plot(axpt,psil*10^15,'r')
```

```
    hold on
```

```
    plot(axpt,psid*10^15,'b')
```

```
elseif type==3
```

```
    plot(t,y(:,1+2*nnx),'r')
```

```
    hold on
```

```
    plot(t,y(:,2+2*nnx),'b')
```

```
elseif type==4
```

```
    ee=(y(:,2*nnx+4)-y(:,2*nnx+3))./(y(:,2*nnx+4)+y(:,2*nnx+3));
```

```
    plot(t,ee)
```

```
    else
```

```
    plot(t,y(:,2*nnx+3),'r')
```

```
    hold on
```

```
    plot(t,y(:,2*nnx+4),'b')
```

```
end
```



```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function axes1_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to axes1 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: place code in OpeningFcn to populate axes1

```

Επιλογή αργού σταδίου του μηχανισμού της ανάπτυξης

```

% --- Executes when selected object is changed in uibuttongroup4.
function uibuttongroup4_SelectionChangedFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to the selected object in uibuttongroup4
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
switch get(eventdata.NewValue,'Tag')
    case 'integration'
        growth=1;
    case 'diffusion'
        growth=2;

end
handles.growth=growth;
guidata(hObject,handles)

```

Εξαγωγή δεδομένων στο excel

```

% --- Executes on button press in export.
function export_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to export (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
y=handles.yexp;
t=handles.texp;
nnx=handles.nnx;

for i=1:length(t)
    y1(i,1:nnx)=y(i,1:2:2*nnx-1)*10^15;
    y2(i,1:nnx)=y(i,2:2:2*nnx)*10^15;
    y3(i,1)= y(i,2*nnx+1);
    y4(i,1)= y(i,2*nnx+2);
    y5(i,1)= y(i,2*nnx+3);

```

```
y6(i,1)= y(i,2*nnx+4);
```

```
end
```

```
xlswrite('Data',[t y1 y2 y3 y4 y5 y6],'Sheet1')
```

```
xlswrite('Data',[t y1],'yL')
```

```
xlswrite('Data',[t y2],'yD')
```

```
xlswrite('Data',[t y3],'SL')
```

```
xlswrite('Data',[t y4],'SD')
```

```
xlswrite('Data',[t y5],'m3L')
```

```
xlswrite('Data',[t y6],'m3D')
```