

VILNIAUS UNIVERSITETAS

MAŽVYDAS MACKEVIČIUS

CHEMINIŲ SINTEZIŲ PRIE AUKŠTŲ TEMPERATŪRŲ MODELIAVIMAS

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, informatika (09 P)

Vilnius, 2013

Disertacija rengta 2009–2013 metais Vilniaus universiteto Matematikos ir informatikos institute

Mokslinis vadovas

prof. habil. dr. Feliksas Ivanauskas
(Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, informatika – 09 P)

Turinys

Įvadas	7
Darbo aktualumas	7
Tyrimų objektas	9
Darbo tikslai	9
Darbo uždaviniai	9
Tyrimų metodika	10
Darbo mokslinis naujumas	10
Darbo rezultatų praktinė reikšmė	10
Gynimui pateikiama	10
Darbo rezultatų aprobavimas	11
Disertacijos struktūra	13
1. Pagrindiniai dėsniai ir ir nuostatos	15
1.1 Veikiančių masių dėsnis	15
1.2 Antrasis Fick'o dėsnis	17
1.3 Difuzijos–reakcijos lygtis	18
1.4 Masės tvermės dėsnis	19
1.5 Arrhenius'o dėsnis	23
2. Dviejų reagentų modelis	25
2.1 Sintezės metodai	25
2.1.1 Zolių–gelių metodas	25
2.1.2 Kietafazių reakcijų metodas	25
2.2 Matematinis modelis	26
2.3 Tikslas	29
2.4 Skaičiavimo metodas ir eiga	31
2.5 Kompiuterinio modeliavimo rezultatai	34
2.6 Skaičiavimų rezultatai	36

2.7	YAG pagaminimo energijos sąnaudų optimizacija	39
3.	Trijų reagentų matematinis modelis	41
3.1	Trumpai apie CHAp sintezę	41
3.2	Matematinis modelis	41
3.3	Tikslai	45
3.4	Skaičiavimo metodas ir eiga	46
3.5	Skaičiavimo rezultatai	49
4.	Skaitiniai metodai ir algoritmai	50
4.1	Dviejų reagentų (YAG) atvejis	50
4.2	Trijų reagentų (CHAp) atvejis	56
4.3	Lygiagretinimo algoritmas parametru (D, k) skaičiavime	68
4.3.1	Procesų gijų tipų paskirstymas	68
4.3.2	Reakcijos greičio koeficiento paieškos intervalo siaurinimas	69
	Išvados	71
	Literatūra	72

Iliustracijų sąrašas

2.1	Sintezės erdvės periodizavimas dviejų dalelių dvimačio modelio atveju.	27
2.2	Sintezės erdvė dvimačio dviejų dalelių modelio atveju: $V = [0, a] \times [0, a]$; $a = 1$ (μm) zolių–gelių metodui ir $a = \sqrt{10}$ kietafazių metodui.	28
2.3	Sintezės erdvės periodizavimas dviejų dalelių trimačio modelio atveju.	29
2.4	Skaičiavimo rezultatai vienamačio modelio atveju. Sintezės erdvė $V = (0, a)$; $a = 1$ (μm) zolių–gelių ir $a = 10$ (μm) kietafazių metodo atveju.	32
2.5	Skaičiavimo rezultatai dvimačio modelio atveju. Sintezės erdvė $V = [0, a] \times [0, a]$; $a = 1$ (μm) zolių–gelių ir $a = \sqrt{10}$ (μm) kietafazių metodo atvejais.	33
2.6	Skaičiavimo rezultatai trimačio modelio atveju. Sintezės erdvė $V = [0, a] \times [0, a] \times [0, a]$; $a = 1$ (μm) zolių–gelių ir $a = \sqrt[3]{10}$ (μm) kietafazių metodo atvejais.	34
2.7	Difuzijos koeficiento priklausomybių nuo temperatūros palyginimas vienamačiame, dvimačiame ir trimačiame modeliuose.	38
2.8	Reakcijos greičio koeficiento priklausomybių nuo temperatūros palyginimas vienamačiame, dvimačiame ir trimačiame modeliuose.	38
2.9	Energijos sąnaudos prie pasirinktų temperatūrų.	40
3.10	Sintezės erdvės periodizavimas dvimačio trijų dalelių modelio atveju.	44
3.11	Dvimatis trijų reagentų modelis: rombinės dalelės ir trikampė sintezės erdvė.	44
3.12	Sintezės erdvė trijų dalelių modelio atveju.	45
3.13	Skaičiavimo rezultatai trijų dalelių modelio sintezės atveju trikampėje erdvėje V su kraštinėmis $a = 1$ (μm) (3.12 pav.).	47
4.14	Pradinės YAG sintezės koncentracijos: (a) c_1 (Y_2O_3); (b) c_2 (Al_2O_3).	52
4.15	Tarpinės koncentracijos YAG sintezėje laiko momentu $t = 0,5 t_{1/2}$: (a) c_1 (Y_2O_3); (b) c_2 (Al_2O_3); (c) c_3 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).	54
4.16	Koncentracijos YAG sintezėje puslaikio momentu $t = t_{1/2}$: (a) c_1 (Y_2O_3); (b) c_2 (Al_2O_3); (c) c_3 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).	55

4.17	Trijų dalelių sintezės gardelė	56
4.18	Laplaso operatoriaus aproksimacija trikampyje.	58
4.19	Iliustracija Laplaso operatoriaus aproksimacijai trikampyje, kai M_0 yra gardelės krašte.	60
4.20	Pradinės reagentų koncentracijos CHAp sintezėje: (a) c_1 (Ca^{2+}); (b) c_2 (PO_4^{3-}); (c) c_3 (OH^-).	63
4.21	Reagentų koncentracijos CHAp sintezėje momentu $t = 0,5 t_{1/2}$: (a) c_1 (Ca^{2+}); (b) c_2 (PO_4^{3-}); (c) c_3 (OH^-).	64
4.22	Reagentų koncentracijos CHAp sintezėje puslaikio momentu $t = t_{1/2}$: (a) c_1 (Ca^{2+}); (b) c_2 (PO_4^{3-}); (c) c_3 (OH^-).	65
4.23	Produkto (CHAp) koncentracija c_4 skirtingais laiko momentais: (a) $t = 0,5 t_{1/2}$; (b) $t = t_{1/2}$; (c) $t = 4 t_{1/2}$	66
4.24	Produkto (CHAp) koncentracija c_4 laiko momentu $t = 4 t_{1/2}$ smulkiu masteliu.	67

Lentelių sąrašas

2.1	Vienamačio modeliavimo rezultatai	35
2.2	Dvimačio modeliavimo rezultatai	35
2.3	Trimačio modeliavimo rezultatai	36
2.4	Difuzijos ir reakcijos greičio koeficientų reikšmės	37
2.5	Energijos sąnaudos YAG sintezėje	39
3.6	Difuzijos ir reakcijos greičio koeficientai	49
4.7	Taškai M_1, M_2, M_3 priklausomai nuo taško M_0 padėties.	60

Įvadas

Homogeninių reakcijų greitis matuojamas stebint sintezėje dalyvaujančių medžiagų koncentracijų mažėjimą arba susidarančio produkto koncentracijos didėjimą prie pastovios temperatūros. Tačiau heterogeninėse reakcijose koncentracijos sąvoka yra mažiau reikšminga, o reakcijos dinamika nustatoma kitais būdais. Tiriant heterogeninių reakcijų mechanizmą bei kinetiką, labiau atsižvelgiama į dalelių masės kitimą laike [3, 12, 23, 38, 11, 50]. Daugybė lygčių, aprašančių kietafazių reakcijų greitį prie izoterminių ir neizoterminių sąlygų (klasikinis Fick'o difuzijos arba Prout–Tompkins'o modeliai), yra aprašytos ir išnagrinėtos literatūroje [1, 6, 14, 40, 58]. Kinetinių lygčių interpretacija yra sudėtinga, nes reikia atsižvelgiama į sąlygas, prie kurių pradeda vykti cheminė sintezė, kaip susidaro naujos medžiagos dalelės, kaip kinta jų dydis ir kiekis, galiausiai – kaip mažėja reagentų kiekis [57, 13, 54]. Sudėtingų kietafazių reakcijų problemoms spręsti buvo pasiūlytos naujos matematinės aproksimacijos bei skaitiniai modeliai [17, 41, 42, 46].

Šioje disertacijoje pateikiami dviejų ir trijų reagentų sintezės reakcijų prie aukštų temperatūrų modeliai ir reakcijų parametrų – difuzijos bei reakcijų greičio koeficientų – įvertinimo metodai, kai turimi pradiniai realių laboratorinių eksperimentų duomenys iš yra riboti. Tie duomenys – tai sintezės puslaikiai prie kelių skirtingų temperatūrų bei apytiksliai reagentų dalelių dydžiai. Modeliuose ir skaičiavimuose rėmtasi Fick'o, Arrhenius'o ir veikiančių masių dėsniais.

Darbo aktualumas

Dažnai sprendžiant aktualias matematinio modeliavimo problemas naudojami diferencialinių parabolinių lygčių skaitiniai sprendimo metodai. Darbe nagrinėjami bendri dviejų ir trijų reagentų sintezės reakcijų modeliai, tačiau konkretūs skaičiavimai atlikti itrio aliuminio granato (YAG) ir sintetinio kalcio hidroksiapatito (CHAp) sintezės atvejais. Abi medžiagos yra svarbios dėl savo unikalių savybių.

Itrio aliuminio granatas $2Y_3Al_5O_{12}$ yra plačiai naudojama optinė medžiaga, kuri turi daugybę unikalių savybių (žr., pavyzdžiui, [18, 5, 20, 27, 33, 35, 36, 39]). YAG milteliai galibūti pagaminti skirtingais metodais, tokiais kaip kietafazių reakcijų, zolių–gelių ir kiti metodai (žr., pavyzdžiui, [2, 21, 22, 29, 34, 49, 59, 60, 61]). Sintetinis kalcio hidroksiapatitas, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ yra žinomas kaip vienas iš svarbiausių implantuojamų medžiagų dėl savo biologinio suderinamumo ir aktyvumo ir yra naudojamas kaip žmogaus kietųjų audinių pakaitinė medžiaga [55, 31, 48]. Dėl savo cheminės struktūros CHAp pagaminimas priklauso nuo pasirinktų procesų [15, 19, 28, 52]. CHAp gali būti pagamintas skirtingais zolių–gelių metodais, pavyzdžiui, bevandeniu [45, 62] ir vandeniniu [56, 37].

Zolių–gelių proceso parametrų, tokių kaip pradinis medžiagų kiekis, pH, temperatūra, maišymo greitis, maišymo laikas ir kt. turi būti kruopščiai kontroliuojami [7, 8, 9, 10].

Abiejų medžiagų sintetinimas yra brangus, kadangi jų pagaminimas reikalauja ilgalaikio aukštos temperatūros palaikymo (žr., pavyzdžiui, [43, 51, 53]). Įprastais eksperimentais nagrinėti sąlygas bei ieškoti parametrų, prie kurių įmanoma pagaminti minėtas medžiagas, būtų labai sudėtinga ir brangu. Todėl svarbu sukurti teorinius matematinis modelius, kurių pagalba būtų galima atlikti šias užduotis.

Itrio aliuminio granato sintezės vienamatis modelis buvo pasiūlytas ir išnagrinėtas darbuose [24, 25, 32]. Disertacijoje vienamatis modelis išplėtotas dvimačiam ir trimačiam atvejams. Natūralu, kad trimatis atvejis yra tikslesnis ir tikroviškesnis, tačiau kaip parodė mūsų kompiuteriniai eksperimentai, dvimačiu atveju, skirtingai nuo vienamačio atvejo, rezultatai yra panašūs ir todėl gali

būti naudojami modeliavimui kaip paprasteni ir reikalaujantys ženkliai mažiau kompiuterinio laiko.

Nagrinėjant sintetinio kalcio hidroksiapatito sintezę, sukurtas bendras dvimatis matematinis modelis, leidžiantis ieškoti sintezei reikalingų parametrų trijų reagentų atveju.

Tyrimų objektas

Tyrimų objektas – matematiniai modeliai, skirti cheminių sintezių prie aukštų temperatūrų parametrų radimui.

Darbo tikslai

Apibendrinti ir išplėtoti dviejų reagentų sintezės vienamatį matematinį modelį dvimačiam ir trimačiam atvejams.

Sukurti ir išnagrinėti trijų reagentų matematinį modelį.

Darbo uždaviniai

- Sukurti ir ištirti YAG (dviejų reagentų) vienamačio modelio dvimatį ir trimatį analogus.
- Rasti aktyvacijos energijas dvimačiame ir trimačiame YAG sintezės modeliuose.
- Rasti YAG sintezės dvimačio ir trimačio modelių difuzijos ir reakcijos koeficientų priklausomybes nuo temperatūros.
- Palyginti vienamačio, dvimačio ir trimačio YAG sintezės matematinio modeliavimo parametrų rezultatus.
- Rasti YAG sintezės optimalią temperatūrą, minimizuojančią energijos sąnaudas.

- Sukurti CHAp (trijų reagentų) dvimatį matematinį modelį.
- Rasti CHAp sintezės aktyvacijos energijas ir difuzijos bei reakcijos greičio koeficientų priklausomybes nuo temperatūros.

Tyrimų metodika

Atlikdami tyrimus, taikėme diferencialinių lygčių su dalinėmis išvestinėmis skaitinius sprendimo metodus. Kompiuterinių eksperimentų programos parašytos ANSI C kalba, naudojant skaičiavimų lygiagretinimo biblioteką MPI.

Darbo mokslinis naujumas

Disertacijoje sukurti ir išnagrinėti dvimačio bei trimačio dviejų reagentų ir dvimačio trijų reagentų cheminės sintezės matematiniai modeliai ir jų parametrų skaičiavimo metodika bei skaitiniai algoritmai. Atlikto darbo rezultatai apibendrina ir išplėtoja iki šiol gautus rezultatus vienamačiame dviejų reagentų modelyje.

Kadangi pereinant tiek prie didesnių sintezės erdvės dimensijų, tiek prie didesnio reagentų skaičiaus žymiai padidėja skaičiavimų trukmė, ypatingas dėmesys buvo skiriamas sprendimo pagreitinimui, sudarant efektyvesnius skaičiavimo algoritmus ir skaidant bei lygiagretinant uždavinius.

Darbo rezultatų praktinė reikšmė

Sudaryti ir realizuoti skaitiniai algoritmai, leidžiantys modeliuoti cheminės sintezės difuzijos–reakcijos procesus, rasti jų parametrus, turint ribotus laboratorijose gautus duomenis. Algoritmai pagrįsti lygiagretumo principu. Rastos difuzijos ir reakcijos koeficientų priklausomybės nuo temperatūros. Apskaičiuotos aktyvavimo energijos, svarbios kitų sintezės uždavinių analizei.

Gynimui pateikiama

- Dviejų reagentų dvimatis bei trimatis ir trijų reagentų dvimatis sintezės modeliai.
- Sintezės parametrų šiuose modeliuose skaičiavimo metodai.
- Parametrų skaičiavimų rezultatai konkrečiais YAP (dviejų reagentų) ir CHAp (trijų reagentų) sintezės atvejais.

Darbo rezultatų aprobavimas

Tyrimai atlikti VU Matematikos ir informatikos institute, bendradarbiaujant su VU Chemijos fakultetu. Rezultatai disertacijos tema paskelbti 4-iuose recenzuojamuose mokslo leidiniuose (iš jų trys – su ISI citavimo indeksu):

1. M. Mackevičius, F. Ivanauskas, A. Kareiva, Itrio aliuminio granato sintezės kompiuterinis modeliavimas, *Liet. matem. rink.*, **51**(spec nr. – LMD darbai):291–294 (2010).
2. M. Mackevičius, F. Ivanauskas, A. Kareiva, Mathematical approach to investigation of synthesis processes at high temperatures, *Central European Journal of Chemistry*, **10**(2):380–385 (2012).
3. M. Mackevičius, F. Ivanauskas, A. Kareiva, D. Jasaitis, A closer look at the computer modeling and sintering optimization in the preparation of YAG, *Journal of Mathematical Chemistry*, **50**(8):2291–2302 (2012).
4. M. Mackevičius, F. Ivanauskas, A. Kareiva, I. Bogdanovičienė, Computer modeling of synthesis of calcium hydroxyapatite (CHAp), *Journal of Mathematical Chemistry*, **51**(5):1249–1257 (2013).

Disertacijos tema perskaityti pranešimai trijose Lietuvos matematikų draugijos ir vienoje tarptautinėje konferencijoje:

1. M. Mackevičius, F. Ivanauskas, A. Kareiva. Estimation of Diffusion and Reaction Rates of the Yttrium Aluminium Garnet, 15th International Conference on Mathematical Modelling and Analysis. Druskininkai, 2010–05–29.
2. M. Mackevičius, F. Ivanauskas, A. Kareiva. Itrio aliuminio granatų sintezės kompiuterinis modeliavimas. LMD konferencija. Šiauliai, 2010–06–17.
3. M. Mackevičius, F. Ivanauskas, A. Kareiva. Itrio aliuminio granatų sintezės kompiuterinis modeliavimas: trimatis atvejis. LMD konferencija. Klaipėda, 2012–06–11.
4. F. Ivanauskas, M. Mackevičius, A. Kareiva, I. Bogdanovičienė. Trijų reagentų cheminių sintezių kompiuterinis modeliavimas. Sintetinio kalcio hidroksiapatito (CHAp) atvejis. LMD konferencija. Vinius, 2013–06–20.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, keturi skyriai, išvados ir literatūros sąrašas. Skyriai yra suskirstyti į poskyrius. Disertacijoje naudojama dviguba numeracija: (skyrius.formulė), (skyrius.paveikslas), (skyrius.lentelė).

1 skyriuje trumpai pagrindiniai disertacijoje naudojami fizikinės chemijos dėsniai ir nuostatos, trumpai apibūdinti matematiniai cheminių reakcijų modeliai – atitinkamos difuzijos-reakcijos lygčių sistemos, jiems patikrintas masės tvermės dėsnis.

2 skyriuje nagrinėjami dviejų reagentų sintezės reakcijos vienamatis, dvimatis ir trimatis modeliai. Konkretūs reakcijos parametrų sakičiavimai atlikti ir palyginti YAG sintezės atveju, remiantis duomenimis iš realių laboratorinių eksperimentų VU Chemijos fakultete.

3 skyriuje nagrinėjamas trijų reagentų dvimatis modelis. Sukonstruotos periodiškumo ir simetrijos reikalavimus atitinkančios reagentų dalelių formos ir sintezės erdvė (rombinės dalelės ir trikampė erdvė), leidžiančios atlikti skaičiavimus trikampėje srityje su Neumanno kraštinėmis sąlygomis.

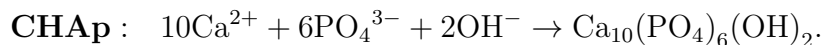
4 skyriuje aprašyti skaitiniai metodai, naudoti difuzijos-reakcijos lygčių sistemoms spręsti. 4.1 poskyryje trumpai aprašytas standartinis skirtuminis metodas intervalui, kvadratui ir kubui, naudotas 2 skyriaus uždaviniams spręsti. 4.2 poskyryje aprašytas naujai sukonstruotas skirtuminis metodas trikampe sričiai, reikalingas 3 skyriaus uždaviniams spręsti. Abiejų poskyrių pabaigoje pateikti metodus iliustruojantys grafikai. 4.3 poskyryje pateiktas modeliavimuose naudoto lygiagretinimo algoritmo aprašymas.

Padėka

Noriu padėkoti savo darbo vadovui prof. habil. dr. Feliksui Ivanauskui už skirtą laiką, pagalbą ir postūmius reikiama linkme. Dėkoju prof. habil. dr. Aivarui Kareivai už konsultacijas ir pagalbą tyrimuose. Ačiū mano artimiesiems už kantrybę ir supratingumą.

1. Pagrindiniai dėsniai ir nuostatos

Pagrindinis darbo uždavinys – sintezės prie aukštų temperatūrų matematinis modeliavimas ir pagrindinių sintezės parametrų – difuzijos ir reakcijos greičio koeficientų radimas, kai žinomas ribotas duomenų skaičius. Konkretūs skaičiavimai atlikti dviem cheminės sintezės reakcijoms – itrio aliuminio granato (YAG) ir kalcio hidroksiapatito (CHAp) sintezės:



Tačiau nagrinėjami modeliai ir sukurti metodai tinka bet kokioms sintezėms prie aukštų temperatūrų su dviem ir trimis reagentais.

Nagrinėjamuose modeluose taikysime kelis fizikinėje chemijoje naudojamus dėsnius, kuriuos dabar trumpai apžvelgsime.

1.1 Veikiančių masių dėsnis

*Veikiančių masių*¹ dėsnis teigia, kad cheminės reakcijos



¹Arba aktyvių masių.

greitis yra lygus

$$v = k C_A^{a'} C_B^{b'}$$

čia C_A , C_B – reagentų A ir B koncentracijos (matuojamos moliais tūrio viename, pavyzdžiui, $\frac{\text{mol}}{\mu\text{m}^3}$), k – reakcijos greičio koeficientas,² o a' ir b' – vadinamieji stochiometriniai reakcijos koeficientai. Paprastų, vienažingsnių reakcijų atveju $a' = a$ ir $b' = b$, tačiau sudėtingose reakcijose a' ir b' nustatomi eksperimentiškai (galimi net trupmeniniai arba nuliai), o kol tai nepadaryta, paprastai, pradiniu priartėjimu imama $a' = b' = 1$ (žr., pvz., [44]). Šios nuostatos ir laikomasi šiame darbe. Kitokių konstantų a' ir b' pasirinkimas neturėtų jokios principinės įtakos naudojamiems metodams, išskyrus poros eilučių pakeitimą kompiuterinėse programose.

Taigi laikome, kad reakcijos greitis aprašomas sąryšiu

$$v = \pm k C_A C_B.$$

Minuso ženklas imamas reagentams A ir B (vykstant reakcijai, medžiagų kiekiai mažėja), o pliuso ženklas – reakcijos produktui P .

Kita darbo nuostata yra ta, kad reakcijos prie aukštų temperatūrų vyksta ne tarp medžiagų A ir B molekulių, o tarp jų sankeipų – kompleksų, t.y. tarp molekulių kompleksų aA ir bB , o reakcijos produktas – kompleksas pP . Tada dydžiai C_A ir C_B (o taip pat C_P produktui) interpretuojami būtent kaip kompleksų koncentracijos. Pažymėkime c_A , c_B ir c_P pačių medžiagų koncentracijas. Tada

$$c_A = aC_A, \quad c_B = bC_B, \quad c_P = pC_P.$$

Iš čia gauname, kad reakcijos greičiai reagentams ir produktui yra atitinkamai

$$v_A = -\frac{1}{b}k c_A c_B, \quad v_B = -\frac{1}{a}k c_A c_B, \quad v_P = \frac{p}{ab}k c_A c_B. \quad (1.2)$$

²Dar vadinamas reakcijos greičio konstanta.

Analogiškai trijų medžagų reakcijai



gauname tokius reakcijų greičių sąryšius:

$$v_A = -\frac{1}{bc}kc_{AcB}, \quad v_B = -\frac{1}{ac}kc_{AcB}, \quad v_C = -\frac{1}{ab}kc_{AcB}, \quad v_P = \frac{p}{abc}kc_{AcB}. \quad (1.4)$$

1.2 Antrasis Fick'o dėsnis

Antrasis Fick'o dėsnis aprašo, kaip keičiasi medžiagos koncentracija $c = c(x, t)$ veikiant difuzijai. Paprasčiausiu atveju, kai difuzija visuose taškuose vienoda, šis dėsnis aprašomas lygtimi

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \sum_{j=1}^n D_j \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x_j^2};$$

čia $c = c(x, t)$ yra medžiagos koncentracija taške $x \in \mathbb{R}^n$ laiko momentu t , D_j – difuzijos koeficientas kryptimi x_j , $n = 1, 2, 3$ – modelio dimensija. Jei $D_j = D$ vienodas visomis kryptimis, tai Fick'o dėsnį galime trumpai užrašyti

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c;$$

čia $\Delta = \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2}{\partial x_j^2}$ – Laplaso operatorius.

1.3 Difuzijos–reakcijos lygtis

Difuzijos–reakcijos lygtis naudojama, kai norima aprašyti medžiagų koncentracijų kitimą veikiant dviem procesams – cheminėms reakcijoms, kurių metu medžiagos sąveikaudamos virsta iš vienu kitomis, ir difuzijai, kurios metu medžiagos maišosi, „skverbdamosi“ iš didesnės koncentracijos vietų į mažesnės koncentracijos vietas. Bendras jos pavidalas yra

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c + R(c);$$

čia R – funkcija, aprašanti cheminės reakcijos įtaką medžiagų koncentracijoms.

Nagrinėjamu atveju funkciją R gauname iš veikiančių masių dėsnio. Dviejų reagentų sintezės atveju (1.1) pažymėkime c_1 , c_2 ir c_3 reagentų A ir B bei produkto P koncentracijas. Tada, remdamiesi (1.2) sąryšiais, galime užrašyti difuzijos–reakcijos lygčių sistemą

$$\begin{aligned}\frac{\partial c_1}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 c_1}{\partial x_j^2} - \frac{1}{b} k c_1 c_2, \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 c_2}{\partial x_j^2} - \frac{1}{a} k c_1 c_2, \\ \frac{\partial c_3}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 c_3}{\partial x_j^2} + \frac{p}{ab} k c_1 c_2.\end{aligned}\tag{1.5}$$

2 skyriuje ši sistema taikoma ir nagrinėjama YAG sintezės modeliavimui dvimačiu ir trimačiu atvejais ($n = 2, 3$).

Trijų reagentų sintezės atveju (1.3) pažymėkime c_1 , c_2 , c_3 ir c_4 reagentų A , B ir C bei produkto P koncentracijas. Remdamiesi (1.4) sąryšiais, dvimačiu atveju

gauname difuzijos–reakcijos lygčių sistemą

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial c_1}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^2 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x_j^2} - \frac{1}{bc} k c_1 c_2 c_3 \\
 \frac{\partial c_2}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x_j^2} - \frac{1}{ac} k c_1 c_2 c_3, \\
 \frac{\partial c_3}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^2 \frac{\partial^2 c_3}{\partial x_j^2} - \frac{1}{ab} k c_1 c_2 c_3, \\
 \frac{\partial c_4}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^2 \frac{\partial^2 c_4}{\partial x_j^2} + \frac{p}{abc} k c_1 c_2 c_3.
 \end{aligned} \tag{1.6}$$

3 skyriuje ši lygčių sistema taikoma ir nagrinėjama CHAp sintezės modeliavimui dvimačiu atveju.

1.4 Masės tvermės dėsnis

Tarkime, kad $V \subset \mathbb{R}^n$ ($n = 1, 2, 3$) yra aprėžta uždara sritis, apribota dalimis glodžiu kraštu ∂V , o $F: V \rightarrow \mathbb{R}^n$ – tolydžiai diferencijuojama funkcija („laukas“). Remiantis Gauso–Ostrogradskio formule (žr., pvz., [26], p. 433, bendru atveju [30], p. 136–137),

$$\int_V \nabla F(x) dx = \int_V \sum_{i=1}^n \frac{\partial F_i(x)}{\partial x_i} dx = \int_{\partial V} \langle F(x), \mathbf{n}(x) \rangle dS;$$

dešinėje turime (I tipo) integralą srities V kraštu ∂V ,³ $\langle \cdot, \cdot \rangle$ – skaliarinė sandauga erdvėje \mathbb{R}^n , o $\mathbf{n}(x)$ – išorinė paviršiaus ∂V normalė taške $x \in \partial V$. Atskiru atveju, kai F yra funkcijos $f: V \rightarrow \mathbb{R}$ gradientas, t.y., priklausomai nuo n ,

$$F(x) = \text{grad } f(x) = \left(\frac{\partial f(x)}{\partial x_1}, \frac{\partial f(x)}{\partial x_2}, \frac{\partial f(x)}{\partial x_3} \right), \left(\frac{\partial f(x)}{\partial x_1}, \frac{\partial f(x)}{\partial x_2} \right) \text{ arba } f'(x)$$

³Paviršinių integralą atveju $n = 3$, kreivinių integralą atveju $n = 2$ ir tiesiog skirtumą $F(b) - F(a)$ vienamačiu atveju, kai $V = [a, b]$.

(atitinkamai trimačiu, dvimačiu ir vienamačiu atvejais), turime

$$\begin{aligned} \int_V \Delta f(x) dx &= \int_V \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_i^2} dx = \int_{\partial V} \langle \text{grad } f(x), \mathbf{n}(x) \rangle dS \\ &= \int_{\partial V} \frac{\partial f(x)}{\partial \mathbf{n}} dS; \end{aligned} \quad (1.7)$$

čia $\frac{\partial f(x)}{\partial \mathbf{n}}$ – funkcijos f kryptinė išvestinė taške $x \in \partial V$ išorinės normalės kryptimi.

Dabar tarkime, kad funkcija $c = c(x, t)$, $x \in V$, $t \geq 0$, tenkina šilumos laidumo lygtį

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c.$$

Tada iš (1.7) lygybės turime

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V c(x, t) dx = \int_V \frac{\partial}{\partial t} c(x, t) dx = D \int_V \Delta c(x, t) dx = D \int_{\partial V} \frac{\partial c(x, t)}{\partial \mathbf{n}} dS.$$

Jei, be to, funkcija c srities krašte ∂V papildomai tenkina nulinę Neumanno kraštinę sąlygą

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial \mathbf{n}} = 0,$$

tai

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V c(x, t) dx = 0, \quad t \geq 0,$$

t.y.

$$\int_V c(x, t) dx = \text{const}, \quad t \geq 0.$$

Tai galima interpretuoti kaip masės tvermės dėsnį:

Jei medžiagos koncentracija (arba tankis) $c = c(x, t)$ srityje $V \times [0, \infty)$ tenkina šilumos laidumo lygtį su nuline Neumanno kraštine sąlyga, tai medžiagos masė srityje V išlieka pastovi su visais $t \geq 0$.

Ši dėsni pritaikykime mūsų nagrinėjamos (1.5) ir (1.6) sistemoms. Pradžioje nagrinėkime dviejų reagentų atvejį, t.y. (1.5) sistemą. Atkreipkime dėmesį į tai, kad joje koncentracijos c_i matuojamos moliais tūrio vienetu. Pažymėkime M_1 , M_2 ir M_3 medžiagų A , B ir P molekulinis svorius. Reakcijoje (1.1) dalyvaujančių medžiagų molekuliniai svoriai tenkina sąryšį

$$pM_3 = aM_1 + bM_2. \quad (1.8)$$

Pažymėkime tikrąsias koncentracijas, matuojamas gramais tūrio vienetu, \tilde{c}_1 , \tilde{c}_2 ir \tilde{c}_3 . Tada

$$\tilde{c}_1 = M_1c_1, \quad \tilde{c}_2 = M_2c_2, \quad \tilde{c}_3 = M_3c_3. \quad (1.9)$$

Irašę šias lygybes į (1.5) sistemą, gauname

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{c}_1}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 \tilde{c}_1}{\partial x_j^2} - \frac{1}{M_2b} k \tilde{c}_1 \tilde{c}_2, \\ \frac{\partial \tilde{c}_2}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 \tilde{c}_2}{\partial x_j^2} - \frac{1}{M_1a} k \tilde{c}_1 \tilde{c}_2, \\ \frac{\partial \tilde{c}_3}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 \tilde{c}_3}{\partial x_j^2} + \frac{M_3p}{M_1M_2ab} k \tilde{c}_1 \tilde{c}_2. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Sudėję gautąsias tris lygtis ir atsižvelgę į (1.8) sąryšį, gauname tokią lygtį bendrai medžiagų koncentracijai $c := \tilde{c}_1 + \tilde{c}_2 + \tilde{c}_3$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 c}{\partial x_j^2} + \left(-\frac{1}{M_2b} - \frac{1}{M_1a} + \frac{M_3p}{M_1M_2ab} \right) k \tilde{c}_1 \tilde{c}_2 \\ &= D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 c}{\partial x_j^2} + \frac{-M_1a - M_2b + M_3p}{M_1M_2ab} \cdot k \tilde{c}_1 \tilde{c}_2 \\ &= D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 c}{\partial x_j^2}, \end{aligned} \quad (1.11)$$

t.y. c tenkina šilumos laidumo lygtį. Jei koncentracijos $c_i = c_i(x, t)$ sintezės srities (arba jos dalies) V krašte ∂V tenkina nulinę Neumanno kraštinę sąlygą $\frac{\partial c_i}{\partial \mathbf{n}} = 0$, tai toje srityje (arba jos dalyje) tą sąlyga tenkina ir bendra medžiagų koncentracija $c = c(x, t)$. Taigi pastarajai galioja masės tvermės dėsnis.

Trijų reagentų, t.y. (1.6) sistemos atveju masės tvermės dėsniu įsitikinama analogiškai. Pažymėję M_1, M_2, M_3 ir M_4 medžiagų A, B, C ir P molekulinis svorius, turime sąryšį

$$pM_4 = aM_1 + bM_2 + cM_3. \quad (1.12)$$

Pažymėję tikrąsias koncentracijas $\tilde{c}_1, \tilde{c}_2, \tilde{c}_3$ ir \tilde{c}_4 ir pasinaudoję lygybėmis $\tilde{c}_i = M_i c_i$, $i = 1, 2, 3, 4$, iš (1.6) sistemos gauname

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{c}_1}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 \tilde{c}_1}{\partial x_j^2} - \frac{1}{M_2 M_3 b c} k \tilde{c}_1 \tilde{c}_2 \tilde{c}_3, \\ \frac{\partial \tilde{c}_2}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 \tilde{c}_2}{\partial x_j^2} - \frac{1}{M_1 M_3 a c} k \tilde{c}_1 \tilde{c}_2 \tilde{c}_3, \\ \frac{\partial \tilde{c}_3}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 \tilde{c}_3}{\partial x_j^2} - \frac{1}{M_2 M_3 a b} k \tilde{c}_1 \tilde{c}_2 \tilde{c}_3. \\ \frac{\partial \tilde{c}_4}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 \tilde{c}_4}{\partial x_j^2} + \frac{M_3 p}{M_1 M_2 M_3 a b} k \tilde{c}_1 \tilde{c}_2 \tilde{c}_3. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Sudėję gautąsias keturias lygtis ir atsižvelgę į (1.12) sąryšį, gauname, kad bendra medžiagų koncentracija $c := \tilde{c}_1 + \tilde{c}_2 + \tilde{c}_3 + \tilde{c}_4$ tenkina šilumos laidumo lygtį

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 c}{\partial x_j^2} + \frac{-M_1 a - M_2 b - M_3 c + M_3 p}{M_1 M_2 M_3 a b c} \cdot k \tilde{c}_1 \tilde{c}_2 \tilde{c}_3 \\ &= D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 c}{\partial x_j^2}. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Jei koncentracijos $c_i = c_i(x, t)$ sintezės srities (arba jos dalies) V krašte ∂V tenkina nulinę Neumanno kraštinę sąlygą $\frac{\partial c_i}{\partial \mathbf{n}} = 0$, tai toje srityje (arba jos dalyje)

tą sąlygą tenkina ir bendra medžiagų koncentracija $c = c(x, t)$. Taigi ir trijų reagentų atveju bendrai koncentracijai galioja masės tvermės dėsnis.

Kaip matysime vėliau, nagrinėjamuose modeliuose ši nulinė Neumanno kraštinė sąlyga visada tenkinama, taigi ir masių tvermės dėsnis visada galioja.

1.5 Arrhenius'o dėsnis

Difuzijos koeficiento D ir reakcijos greičio koeficiento k priklausomybės nuo temperatūros apibūdinamos Arrhenius'o dėsniu

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right);$$

čia T – temperatūra Kelvino laipsniais, E_D – difuzijos aktivacijos energija, E_A – reakcijos aktyvacijos energija, D_0 ir k_0 – konstantos, priklausančios nuo reaguojančių medžiagų prigimties (rodančios ribines D ir k reikšmes, kai $T \rightarrow \infty$), o $R = 8.314472$ – universalioji dujų konstanta.

Pagrindinis darbo tikslas – parametrų E_D , E_A , D_0 , k_0 apskaičiavimas remiantis ribotais eksperimentiškai gautais duomenimis – reakcijos puslaikiais prie skirtingų temperatūrų ir apytikriais sintezėje dalyvaujančių reagentų dalelių dydžiais. Šiam tikslui sukurtas metodas bendrais bruožais remiasi tokia skaičiavimų schema:

- Pradžioje skirtuminiais skaitiniais metodais spręsdžiant (1.5) arba (1.6) lygčių sistemas, apskaičiuojama pakankami daug D ir k reikšmių, prie kurių reakcijų puslaikiai lygūs realiuose eksperimentuose stebėtiems zolių-gelių ir kietafazių sintezės reakcijų puslaikiams prie įvairių temperatūrų.
- Tiriant gautas (D, k) kreives, randamos dvi šių parametrų poros, geriausiai „derančios“ prie Arrhenius'o dėsnio.
- Randami atitinkami Arrhenius'o dėsnio parametrai E_D , E_A , D_0 , k_0 ir kartu – difuzijos ir reakcijos greičių koeficientų priklausomybės nuo temperatūros.

- Gautais rezultatais galima pasinaudoti kitoms sintezės savybėms tirti. Pavyzdžiui, 2 skyriuje randama temperatūra, prie kurios sintezei naudojamos energijos sąnaudos yra minimalios.

2. Dviejų reagentų modelis

2.1 Sintezės metodai

2.1.1 Zolių–gelių metodas

Zolių–gelių sintezės metu stechiometrinis itrio oksido kiekis buvo tirpinamas 0,2 M acto rūgštyje. Po 12–14 h intensyvaus maišymo magnetine maišykle uždengtose dengiamuoju stiklu laboratorinėse stiklinėse, esant 55–60 °C temperatūrai, buvo gauti visiškai skaidrūs itrio oksido tirpalai. Į gautus tirpalus, intensyviai maišant, buvo pilamas vandeninis aliuminio nitrato tirpalas. Gauti mišiniai buvo 1 h maišomi toje pačioje temperatūroje; po to, nenutraukiant maišymo, į juos buvo pridėdama 2 ml kompleksodario 1,2-etandiolio, ir dar 1 h maišoma uždengtose stiklinėse. Gauti skaidrūs, bespalviai tirpalai buvo koncentruojami atvirose stiklinėse maišant ir esant 60–70 °C temperatūrai. Gauti balti Y–Al–O purūs geliai buvo 10 h džiovinami 100–120 °C temperatūroje įprastinėje džiovinimo spintoje ir kruopščiai sutrinami agato grūstuvėje, po to 1 h kaitinami krosnyje esant 800 °C temperatūrai. Temperatūros kėlimo greitis buvo skirtingas įvairiuose temperatūriniuose intervaluose: 20–400 °C \implies 2 °C/min, 400–800 °C \implies 10 °C/min. Po pirmojo kaitinimo produktai buvo smulkinami agato grūstuvėje ir pakartotinai 5 h kaitinami toje pačioje temperatūroje. Kai kuriais atvejais pavyzdžiai buvo kaitinami aukštesnėse temperatūrose (iki 1600 °C).

2.1.2 Kietafazių reakcijų metodas

Stechiometrinis metalų oksidų (Al_2O_3 ir Y_2O_3) mišinys atidžiai sutrinamas agato grūstuvėje ir kaitinamas ore įvairiose temperatūrose – nuo 1000 iki 1600 °C.

2.2 Matematinis modelis

1 skyriuje sintezės reakcijai



remiantis veikiančių masių ir Fick'o dėsniais, sudaryta tokia difuzijos–reakcijos lygčių sistema Y_2O_3 , Al_2O_3 ir $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ koncentracijoms c_1 , c_2 ir c_3 :

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 c_1}{\partial x_j^2} - \frac{1}{5} k c_1 c_2, \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 c_2}{\partial x_j^2} - \frac{1}{3} k c_1 c_2, \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial c_3}{\partial t} = D \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 c_3}{\partial x_j^2} + \frac{2}{15} k c_1 c_2, \quad (2.4)$$

su pradinėmis reagentų koncentracijomis $c_i(x, 0) = c_i^0(x)$, $x \in \bar{V} = V \cup \partial V$, $i = 1, 2, 3$, bei nulinėmis Neumanno kraštinėmis sąlygomis srities V krašte ∂V

$$\left. \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} \right|_{x \in \partial V} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \quad t \geq 0.$$

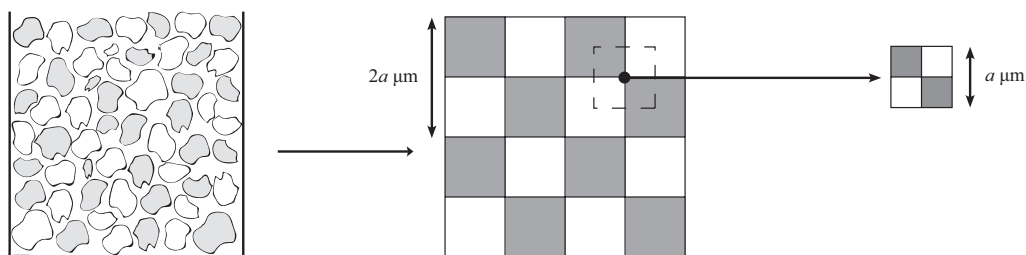
Naudodami gana ribotus duomenis (sintezės puslaikiai prie skirtingų temperatūrų bei dalelių dydžiai), gautus atliekant laboratorinius eksperimentus Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto laboratorijoje, analizuosime parametrų D ir k sąryšius. Reakcijos puslaikiu vadinamas laikas, žymimas $t_{1/2}$, per kurį pradinis suminis reagentų koncentracijos kiekis sumažėja pusiau, t.y.

$$\int_V (c_1(x, t_{1/2}) + c_2(x, t_{1/2})) dx = \frac{1}{2} \int_V (c_1(x, 0) + c_2(x, 0)) dx. \quad (2.5)$$

VU chemikai pateikė tokias apytikrės puslaikių $t_{1/2}$ reikšmės prie įvairių temperatūrų T :

Metodas	Zolių–gelių r.			Kietafazių r.
T (°C)	1000	1200	1600	1600
$t_{1/2}$ (h)	5	4	3	5

Paruošiamojoje sintezės stadijoje, medžiagos yra susmulkinamos ir sumaišomos tam tikrame kubiniame tūryje. Sintezės metu dalelės pasiskirsto atsitiktinai ir jų tikslus išsidėstymas nėra žinomas. Todėl norėdami supaprastinti modelį, dvimačiame modelyje laikome, kad reagentų dalelės yra kvadrato formos ir yra išsidėsčiusios plokštumoje periodiškai, „šachmatine tvarka“. Taip kvadratinėmis dalelėmis užpildytoje plokštumoje išskiriame vieną sritį – kvadratėlį, kaip parodyta 2.1 paveiksle. Tipiškas reagentų dalelių tūris yra apie $1 \mu\text{m}^3$ taikant zolių–gelių metodą ir apie $10 \mu\text{m}^3$ – taikant kietafazių reakcijų metodą. Todėl dvimačio modelio atveju laikome, kad dalelių linijiniai matmenys yra atitinkamai $a = 1 \mu\text{m}$ ir $a = \sqrt{10} \mu\text{m}$ (vienamačiu atveju – $a = 1 \mu\text{m}$ ir $a = 10 \mu\text{m}$). Tai motyvuojame natūralia nuostata, kad norint palyginti skirtingų dimensijų modelius, su tomis pačiomis medžiagų koncentracijų reikšmėmis medžiagų kiekiai visų dimensijų modeliuose turi būti tie patys.



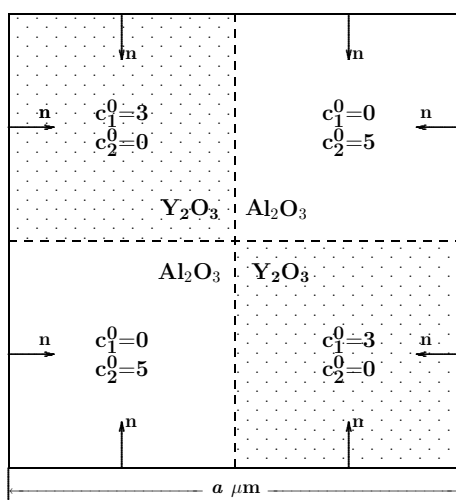
2.1 pav.: Sintezės erdvės periodizavimas dvejų dalelių dvimačio modelio atveju.

Be periodiškumo taip išskirtas kvadratėlis dar pasižymi kita, dar svarbesne, *simetrijos* savybe: *dalelių išdėstymas visoje erdvėje yra simetriškas bet kurios kvadratėlio kraštinės atžvilgiu*. Todėl pradinės reagentų koncentracijos $c_i(x, 0) = c_i^0(x)$, $i = 1, 2$, taip pat yra simetriškos šio kvadratėlio kraštinių atžvilgiu. Aišku, kad tokia pradinių koncentracijų simetrija leidžia laikyti reakcijoje dalyvaujančių reagentų koncentracijas $c_i(x, t)$ simetriškomis kvadratėlio kraštinių atžvilgiu *visais* laiko momentais $t \geq 0$. Todėl pakanka reakcijos dinamiką tirti šiame kvadratėlyje. Jį nuo šiol žymėsime ta pačia raide V , kuria žymėjome visą sintezės

erdvę. Iš simetrijos savybės išplaukia, kad kvadratėlio kraštinėse koncentracijų išvestinės normalės kryptimi lygios nuliui, t.y.

$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial \mathbf{n}} = 0, \quad x \in \partial V, \quad t \geq 0, \quad i = 1, 2. \quad (2.6)$$

Taigi matome, kad pakanka (2.2)–(2.4) lygčių sistemą (su $n = 2$) spręsti šiame viename kvadratėlyje su nulinėmis Neumanno kraštinėmis sąlygomis (2.6) ir pradinėmis sąlygomis, lygiomis pradinėms reagentų koncentracijoms (žr. 2.2 pav.):



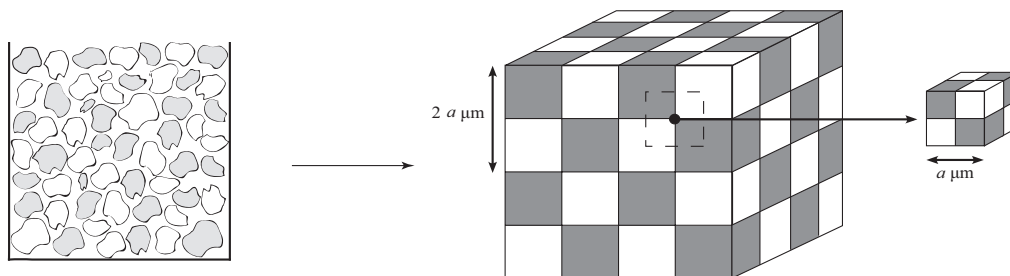
2.2 pav.: Sintezės erdvė dvimačio dviejų dalelių modelio atveju: $V = [0, a] \times [0, a]$; $a = 1$ (μm) zolių–gelių metodui ir $a = \sqrt{10}$ kietafazių metodui.

$$c_1^0(x) = \begin{cases} 3 \cdot 10^{-6}, & x \in ([0, \frac{a}{2}] \times [\frac{a}{2}, a]) \cup ([\frac{a}{2}, a] \times [0, \frac{a}{2}]), \\ 0 & \text{priešingu atveju;} \end{cases}$$

$$c_2^0(x) = \begin{cases} 5 \cdot 10^{-6}, & x \in ([0, \frac{a}{2}] \times [0, \frac{a}{2}]) \cup ([\frac{a}{2}, a] \times [\frac{a}{2}, a]), \\ 0 & \text{priešingu atveju.} \end{cases}$$

Čia pradinės reikšmės pateiktos $\frac{\text{mol}}{\mu\text{m}^3}$ (2.2 paveiksle trumpumo dėlei $\frac{\mu\text{mol}}{\mu\text{m}^3}$). Sistemą sprendžiame standartiniu skirtuminiu metodu, trumpai aprašytu 4.1 poskyryje.

Trimačiame modelyje analogiškai periodizuojuame sintezės erdvę, išdėstydami kubo formos daleles „šachmatine tvarka“ (žr. 2.3 pav.) ir išskirdami kubą $V = [0, a] \times [0, a] \times [0, a]$, pasižymintį simetrijos savybe: visa sintezės erdvė yra simetriška bet kurios kubiuko sienos atžvilgiu.



2.3 pav.: Sinezės erdvės periodizavimas dviejų dalelių trimačio modelio atveju.

Grafiškai pavaizduoti išskirtą naują sintezės erdvę kartu su pradinėmis koncentracijomis, kaip tai dvimačiu atveju padaryta 2.2 paveiksle, yra sunkoka, tačiau matematiškai tai nesukelia jokių esminių problemų – kube V sprendžiame (2.2)–(2.4) sistemą su nulinėmis Neumanno kraštinėmis sąlygomis (2.6) ir pradinėmis sąlygomis

$$c_1^0(x) = \begin{cases} 3 \cdot 10^{-6}, & x \in \tilde{V}, \\ 0, & x \in V \setminus \tilde{V}; \end{cases}$$

$$c_2^0(x) = \begin{cases} 5 \cdot 10^{-6}, & x \in V \setminus \tilde{V}, \\ 0, & x \in \tilde{V}; \end{cases}$$

čia \tilde{V} pažymėjome kubo V poaibį, sudarytą iš 4-ių juodų kubų (2.3 pav.), kuriame pradinio momentu sukonzentruotas pirmasis reagentas:

$$\tilde{V} := \left([0, \frac{a}{2}] \times [\frac{a}{2}, a] \times [0, \frac{a}{2}] \right) \cup \left([\frac{a}{2}, a] \times [0, \frac{a}{2}] \times [0, \frac{a}{2}] \right) \\ \cup \left([0, \frac{a}{2}] \times [0, \frac{a}{2}] \times [\frac{a}{2}, a] \right) \cup \left([\frac{a}{2}, a] \times [\frac{a}{2}, a] \times [\frac{a}{2}, a] \right).$$

2.3 Tikslas

Prisiminkime Arrhenius'o dėsnį, kuris apibrėžia difuzijos ir reakcijos koeficientų priklausomybę nuo temperatūros:

$$D = D_0 \exp \left\{ -\frac{E_D}{RT} \right\}, \quad k = k_0 \exp \left\{ -\frac{E_A}{RT} \right\}. \quad (2.7)$$

Čia E_D – difuzijos aktivacijos energija, E_A – reakcijos aktyvacijos energija, D_0 ir k_0 – konstantos (rodančios ribines D ir k reikšmes, kai $T \rightarrow \infty$), o $R = 8,314472$.

Mūsų pagrindinis tikslas yra parametru D_0, E_D, k_0, E_A radimas. Tam pradžioje (2.2)–(2.4) lygčių sistemai sprendžiamas atvirkštinis uždavinys: žinant sintezės puslaikius $t_{1/2}$ prie tam tikrų temperatūrų T ir skirtuminiais metodais sprendžiant sistemą, ieškomos parametru D ir k poros, su kuriomis sistemos sprendinio puslaikis yra lygus duotajam puslaikiui, t.y. tekina (2.5) sąlygą. Pasinaudojant gautais duomenimis ir (2.7) dėsnium, galima rasti parametru E_D, E_A, D_0, k_0 apytiksles reikšmes bei atitinkamas reikšmes D ir k bet kokiai temperatūrai T .

2.4 Skaičiavimo metodas ir eiga

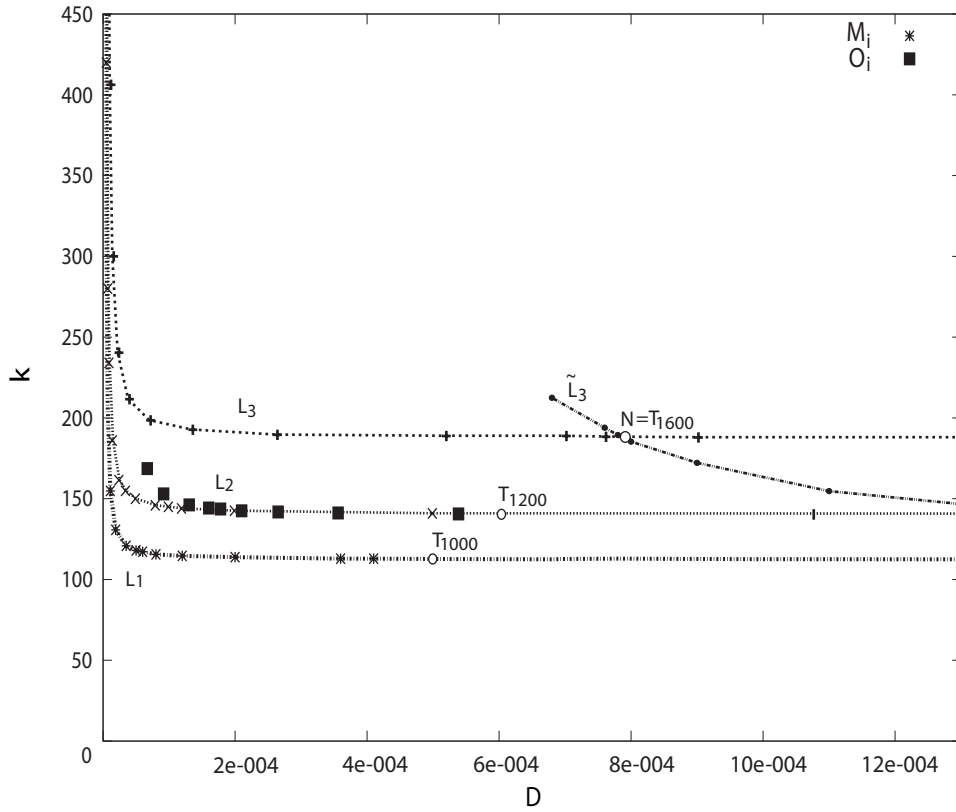
Difuzijos ir reakcijos greičio koeficientai randami keliais etapais. Pirmiausia, naudojant kompiuterinio modeliavimo programas, nubraižomos kreivės L_i , sudarytos iš difuzijos ir reakcijos greičio koeficientų porų (D, k) , su kuriomis (2.2)–(2.3) sistemos sprendiniai prie skirtingų temperatūrų T_i turi puslaikius, gautus iš laboratorinių eksperimentų. Konkrečiau: pasirinktiems reakcijos koeficientui D , puslaikiui $t_{1/2}$ ir dalelių dydžiui a , programa vidurinio taško būdu randa atitinkamą k , sprendama lygčių sistema tol, kol negaunama lygybė (2.5) (pakeičiant integralus juos aproksimuojančiomis sumomis). Kiekvienai temperatūrai T yra randamas pakankamas skaičius porų (D, k) , kurias sujungus, nubrėžiamos kreivės L_i .

YAG atveju kreivės L_1 , L_2 ir L_3 vaizduoja gautus rezultatus, kai buvo modeliuojami zolių–gelių metodu atlikti laboratoriniai bandymai ir imami puslaikiai $t_{1/2} = 5, 4$, ir 3 (atitinkantys temperatūras $1000, 1200$ ir 1600 °C). Tuo pačiu būdu rasti kreivės \tilde{L}_3 taškai (D, k) , atitinkantys kietafazių metodo reakcijos duomenis ($T = 1600$ °C, $t_{1/2} = 5$). Pagrindinis skirtumas modeliuojant zolių–gelių bei kietafazių reakcijas yra dalelių dydį nusakantis parametras a , kuris kietafazių metodo atveju yra lygus $\sqrt[3]{10}$ (trimačiu atveju), $\sqrt{10}$ (dvimačiu atveju) ir 10 (vienamačiu atveju).

2.4, 2.5 ir 2.6 paveiksluose pavaizduotos sumodeliuotos visos keturios kreivės (atitinkamai vienamačiu, dvimačiu ir trimačiu atvejais); kreivės L_1 , L_2 ir L_3 atspindi zolių–gelių atvejus prie temperatūrų T_1 , T_2 ir T_3 , o \tilde{L}_3 – kietafazių reakcijos atvejį prie temperatūros T_3 .

Prie tokios pačios temperatūros $T_3 = 1600$ °C iškart randame bendrą tašką (D, k) , kuriame kertasi kreivės \tilde{L}_3 ir L_3 . Taip gauname pirmą svarbią porą, kurią pažymime N .

Nežinomųjų (E_D, E_A, D_0, k_0) apskaičiavimui reikalinga dar bent viena „tikra“ pora (D, k) . Tuo tikslu ieškosime dviejų taškų kreivėse L_1 ir L_2 , labiausiai suderinamų su Arrhenius'o dėsniumi. Pradėkime, pavyzdžiui, nuo kreivės L_1 taškų



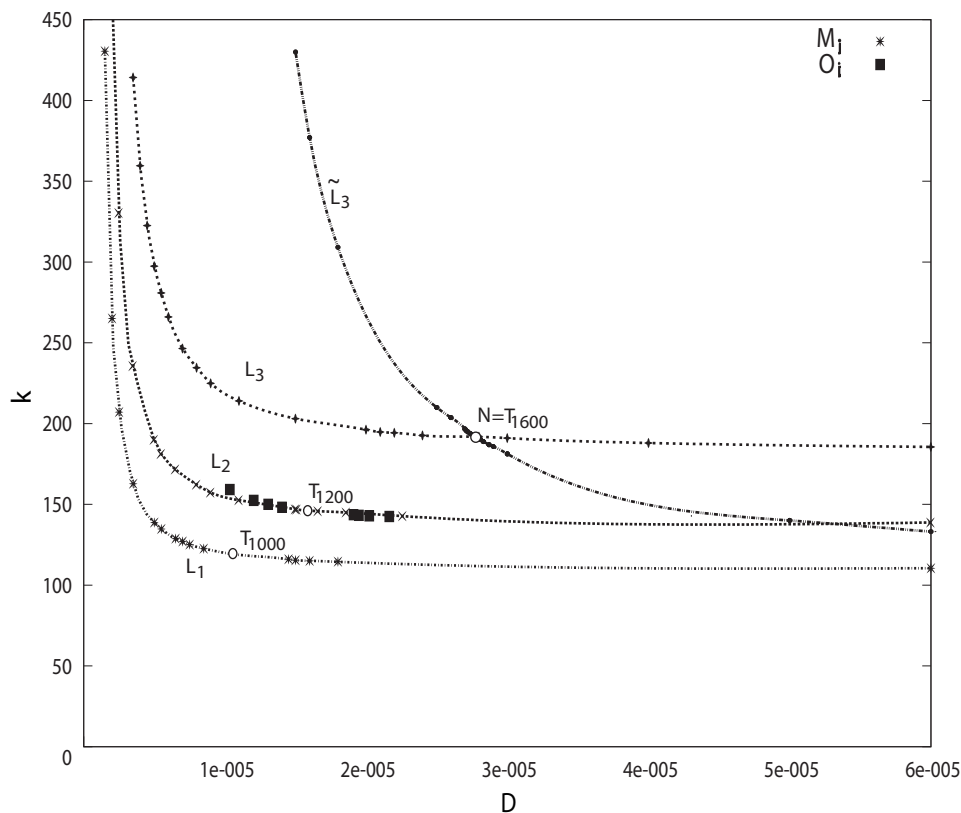
2.4 pav.: Skaičiavimo rezultatai vienamačio modelio atveju. Sintezės erdvė $V = (0, a)$; $a = 1$ (μm) zolių–gelių ir $a = 10$ (μm) kietafazių metodo atveju.

$M_i = (D_{1000}^i, k_{1000}^i)$, $i = 1, \dots, m$, gautų kompiuterinio modeliavimo programos pagalba, kai puslaikis lygus 5 h.

Pasinaudoję Arrhenius'o dėsniumi, visoms taškų $N = (D_{1600}, k_{1600})$ ir $M_i = (D_{1000}^i, k_{1000}^i)$ poroms, atitinkančiomis temperatūras $T = 1873$ K ir $T = 1273$ K, sprendžiame lygčių sistemą nežinomųjų (E_D, E_A, D_0, k_0) atžvilgiu:

$$D_{1600} = D_0 \exp \left\{ -\frac{E_D}{1873R} \right\}, \quad k_{1600} = k_0 \exp \left\{ -\frac{E_A}{1873R} \right\},$$

$$D_{1000} = D_0 \exp \left\{ -\frac{E_D}{1273R} \right\}, \quad k_{1000} = k_0 \exp \left\{ -\frac{E_A}{1273R} \right\},$$



2.5 pav.: Skaičiavimo rezultatai dvimačio modelio atveju. Sintezės erdvė $V = [0, a] \times [0, a]$; $a = 1 (\mu\text{m})$ zolių-gėlių ir $a = \sqrt{10} (\mu\text{m})$ kietafazių metodo atvejais.

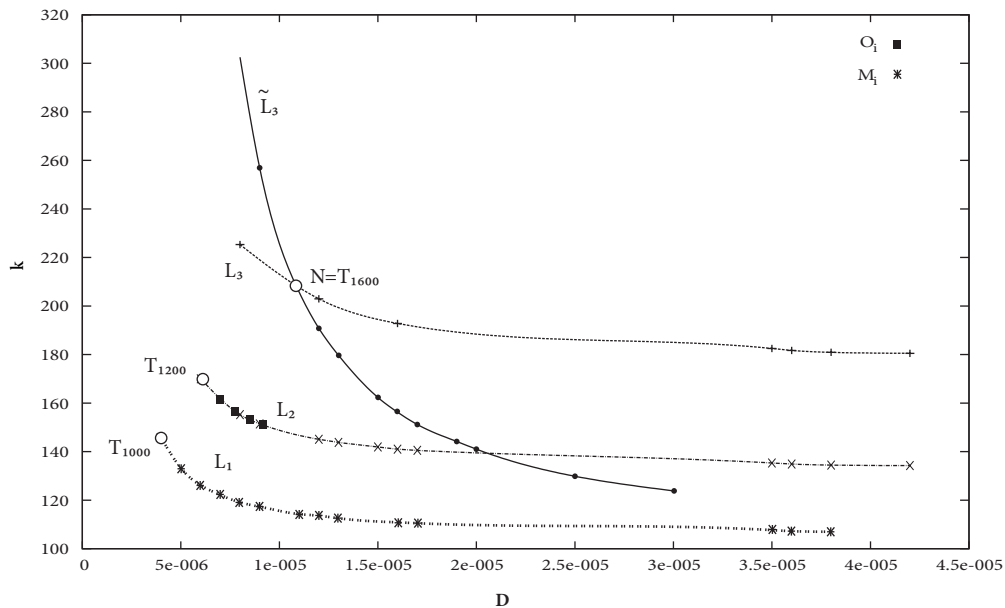
Parametrus (E_D, E_A) randame dalindami atitinkamas lygtis viena iš kitos ir po to gautąsias lygtis logaritmuodami:

$$E_D = \log \frac{D_{1000}}{D_{1600}} \cdot \frac{1873 \cdot 1273}{-1873 + 1273} \cdot R \approx 43,60 \cdot \log \frac{D_{1600}}{D_{1000}},$$

$$E_A = \log \frac{k_{1000}}{k_{1600}} \cdot \frac{1873 \cdot 1273}{-1873 + 1273} \cdot R \approx 43,60 \cdot \log \frac{k_{1600}}{k_{1000}}.$$

Juos turėdami, galime rasti (D_0, k_0) iš išraiškų

$$D_0 = D_{1000} \exp \left\{ \frac{E_D}{1273R} \right\}, \quad k_0 = k_{1000} \exp \left\{ \frac{E_A}{1273R} \right\}.$$



2.6 pav.: Skaičiavimo rezultatai trimačio modelio atveju. Sintezės erdvė $V = [0, a] \times [0, a] \times [0, a]$; $a = 1 (\mu\text{m})$ zolių–gelių ir $a = \sqrt[3]{10} (\mu\text{m})$ kietafazių metodo atvejais.

Pažymėkime atitinkamus sprendinius $(E_D^i, E_A^i, D_0^i, k_0^i)$, $i = 1, \dots, m$. Įrašę šias reikšmes į Arrhenius'o dėsnio formulę (2.7) su parametru $T = 1200^\circ\text{C} = 1473\text{K}$, gauname aibę taškų $O_i = (D_{1200}^i, k_{1200}^i)$, $i = 1, \dots, m$.

Lygindami taškus O_i su kreivės L_2 taškais, parenkame jai artimiausią ir pažymime jį L_O (teoriškai tai kreivės, einančios per taškus O_i , ir kreivės L_2 susikirtimo taškas). Tai ir yra antroji „tikroji“ pora (D, k) . Kartu randame ir nežinomus parametrus E_D, E_A, D_0, k_0 , geriausiai derančius prie Arrhenius'o dėsnio ir kartu – prie chemikų pateiktų puslaikių reikšmių. .

2.5 Kompiuterinio modeliavimo rezultatai

Išsamumo dėlei pateikiame tarpinius skaičiavimų rezultatus. 2.1–2.3 lentelėse pateiktos kompiuterinio modeliavimo programa rastos difuzijos ir reakcijos aktyvacijos energijos E_d^i, E_k^i ir konstantos D_0^i ir k_0^i ($i = 1, \dots, m$). Paryškintos eilutės žymi reikšmes, labiausiai derančios prie Arrhenius'o dėsnio.

2.1 lentelė: Vienamačio modeliavimo rezultatai

i	M_i		E_d^i	E_k^i	D_0^i	k_0^i	O_i	
	D	k					D	k
1	1.1e-5	154	137e3	82e2	4.7	337	6.4e-5	172
2	1.9e-5	131	119e3	14e3	1.5	483	8.8e-5	156
3	3.5e-5	121	99e3	16e3	0.4	571	1.2e-4	149
4	5.0e-5	118	87e3	17e3	0.2	600	1.5e-4	147
5	6.0e-5	117	81e3	17e3	0.13	609	1.7e-4	146
6	8.0e-5	115	72e3	18e3	0.07	627	2.0e-4	145
7	1.2e-4	114	58e3	18e3	0.03	638	2.5e-4	144
8	2.0e-4	114	41e3	18e3	0.01	648	3.4e-4	144
9	4.1e-4	113	18e3	19e3	2.2e-3	659	5.1e-4	143
10	5.0e-4	113	11e3	19e3	1.4e-3	661	5.8e-4	143

2.2 lentelė: Dvimačio modeliavimo rezultatai

i	M_i		E_d^i	E_k^i	D_0^i	k_0^i	O_i	
	D	k					D	k
1	5e-6	139	57e3	11e3	1.1e-3	382	10e-6	159
2	6.5e-6	129	48e3	13e3	6.1e-4	447	12e-6	153
3	7.5e-6	125	43e3	14e3	4.5e-4	475	13e-6	150
4	8.5e-6	123	39e3	15e3	3.4e-4	496	14e-6	148
5	10.5e-6	119	32e3	16e3	2.0e-4	526	15e-6	146
6	14.5e-6	116	22e3	17e3	1.1e-4	557	19.1e-6	144
7	15e-6	115	20e3	17e3	1.0e-4	563	19.5e-6	143
8	16e-6	115	18e3	17e3	8.9e-5	567	20e-6	143
9	18e-6	115	14e3	17e3	7.0e-5	574	22e-6	143

2.3 lentelė: Trimačio modeliavimo rezultatai

i	M_i		E_d^i	E_k^i	D_0^i	k_0^i	O_i	
	D	k					D	k
1	4e-6	146	33e3	12e3	9e-5	450	6e-6	170
2	5e-6	133	26e3	15e3	5.9e-5	544	7e-6	161
3	6e-6	126	20e3	17e3	4e-5	611	7.8e-6	156
4	7e-6	122	15e3	18e3	2.9e-5	653	8.5e-6	153
5	8e-6	119	11e3	19e3	2.2e-5	690	9.2e-6	151

2.6 Skaičiavimų rezultatai

Atlikus praeitame skyriuje minėtus skaičiavimus, gauti tokie rezultatai:

Vienamatis modelis.

- 1) $N = (D_{1600}, k_{1600}) = (7e-04, 199)$;
- 2) $L_O = (5.8e-4, 143)$;
- 3) Difuzijos ir reakcijos greičio koeficientų priklausomybė nuo temperatūros T :

$$D = 1.4e-3 \exp(-1.1e4/(RT)), \quad (2.8)$$

$$k = 661 \exp(-1.9e4/(RT)) \quad (2.9)$$

Dvimatis modelis.

- 1) $N = (D_{1600}, k_{1600}) = (28e-6, 192)$.
- 2) $L_O = (15e-6, 146)$;
- 3) Difuzijos ir reakcijos greičio koeficientų priklausomybė nuo temperatūros T :

$$D = 2e-4 \exp(-3.2e4/(RT)), \quad (2.10)$$

$$k = 526 \exp(-1.6e4/(RT)). \quad (2.11)$$

Trimatis modelis.

1) $N = (D_{1600}, k_{1600}) = (11e-6, 209).$

2) $L_O = (6e-6, 170);$

3) Difuzijos ir reakcijos greičio koeficientų priklausomybė nuo temperatūros T :

$$D = 9e-5 \exp(-3.3e4/(RT)), \quad (2.12)$$

$$k = 450 \exp(-1.2e4/(RT)). \quad (2.13)$$

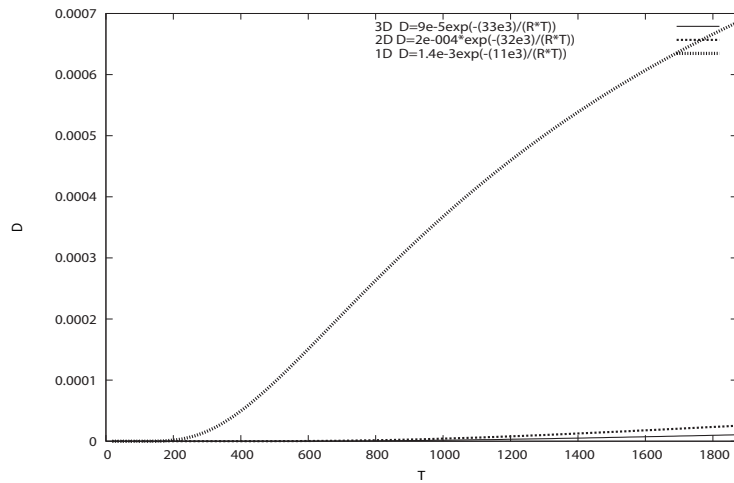
Arrhenius'o dėsnio lygtys (2.8)–(2.13) leidžia apskaičiuoti difuzijos ir reakcijos greičio koeficientus prie bet kokių temperatūrų. Reikšmės prie temperatūrų $T = 1000^\circ\text{C}$, 1200°C ir 1600°C pateiktos 2.4 lentelėje.

2.4 lentelė: Difuzijos ir reakcijos greičio koeficientų reikšmės

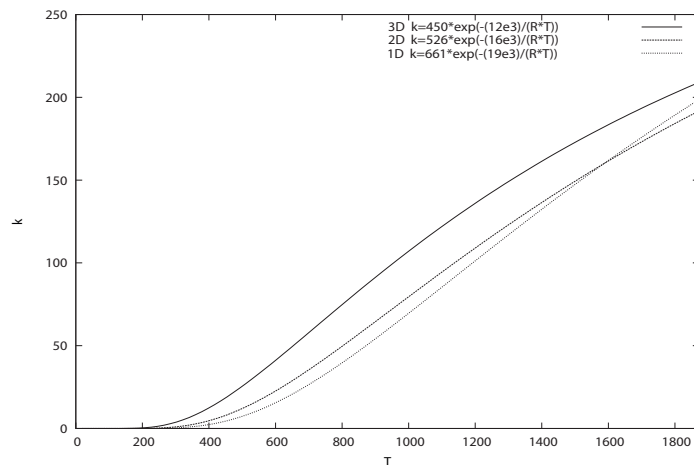
T	1000 °C	1200 °C	1600 °C
Vienmatis modelis			
D	5.0e-4	5.8e-4	7.0e-4
k	113	143	199
Dvimatis modelis			
D	10.5e-6	15e-6	28e-6
k	119	146	192
Trimatis modelis			
D	4e-6	6e-6	11e-6
k	146	170	209

Atitinkami kreivių L_1 – L_3 ir \tilde{L}_3 taškai (D, k) (2.5 ir 2.6 pav.) yra pažymėti T_{1000} , T_{1200} , T_{1600} .

2.7 ir 2.8 paveiksluose palygintos visų trijų modelių difuzijos ir reakcijos greičių koeficientų priklausomybės nuo temperatūros, naudojant Arrhenius'o dėsnį.



2.7 pav.: Difuzijos koeficiento priklausomybių nuo temperatūros palyginimas vienamačiame, dvimačiame ir trimačiame modeliuose.



2.8 pav.: Reakcijos greičio koeficiento priklausomybių nuo temperatūros palyginimas vienamačiame, dvimačiame ir trimačiame modeliuose.

Matome, kad reakcijos greičio koeficientai yra panašūs visų trijų dimensijų modeliuose, tačiau difuzijos koeficientai panašūs tik dvimačiame ir trimačiame modeliuose, ryškiai skirdamiesi nuo vienamačio atvejo. Pastarąjį skirtumą galime paaikškinti tuo, kad vienamačiame modelyje difuzija vyksta tik viename taške, o kituose dviejuose modeliuose „difuzijos paviršius“ yra žymiai didesnis.

2.7 YAG pagaminimo energijos sąnaudų optimizacija

Skaičiavimų rezultatai leidžia rasti sintezės temperatūrą, minimizuojančią energijos sąnaudas. 2.5 lentelės 3 stulpelyje parodytos galios, naudojamos krosnies įkaitinimui iki reikiamų temperatūrų YAG sintezei.

2.5 lentelė: Energijos sąnaudos YAG sintezėje

Nr.	T (°C)	P_T (kW)	D	k	$t_{1/2}$ (h)	E_T (MJ)
1	1000	648	4e-6	146	5	7.8
2	1100	667	5e-6	157	4.47	7.3
3	1200	720	6e-6	170	4	7.2
4	1300	975	7e-6	181	3.63	9.0
5	1400	1260	8e-6	191	3.37	11
6	1500	1512	10e-6	200	3.17	13
7	1600	1800	11e-6	209	3	14.4

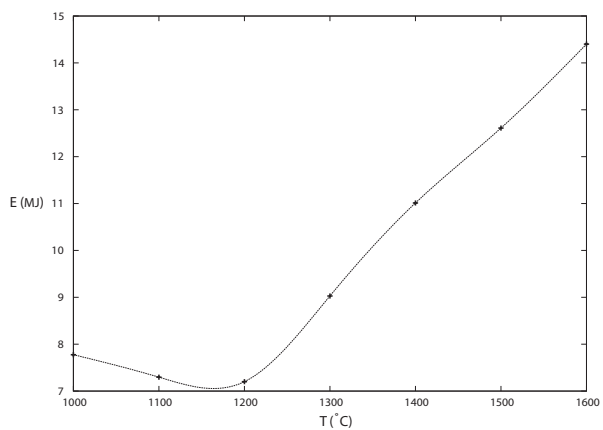
Energijos sąnaudos buvo apskaičiuotos aukštos temperatūros krosniai Nabertherm LHT. Pasinaudoję kompiuteriniu modeliavimu bei (2.12) ir (2.13) lygtimis, galime rasti difuzijos ir reakcijos greičio koeficientus (4 ir 5 stulpeliai) pasirinktoms temperatūroms ir apskaičiuoti atitinkamus puslaikius (6 stulpelis). Energijos sąnaudų E_T (7 stulpelis) prie pasirinktų temperatūrų T skaičiavimuose atsižvelgėme į energijos sąnaudas krosnies įkaitinimui nuo kambario temperatūros iki sintezei reikalingos temperatūros. Tam pusvalandį naudojama penkis kartus didesnė galia. Skaičiuodami darome prielaidą, kad sintezės laikas yra apytiksliai du kartus ilgesnis už puslaikį, nors realiuose eksperimentuose reakcijos laikas yra ilgesnis.⁴ Taigi naudosisime tokią energijos sąnaudų E_T prie temperatūros T formulę:

$$E_T = P_T(2.5 + 2t_{1/2});$$

čia P_T yra galia, naudojama temperatūros T krosnyje palaikymui.

⁴Teoriškai netgi begalinis.

2.9 paveiksle pavaizduotas apskaičiuotų energijos sąnaudų, atsižvelgiant į sintezei reikiamą temperatūrą, grafikas. Matome, kad minimalios energijos sąnaudos pasiekiamos prie temperatūros $T \approx 1170$ °C.



2.9 pav.: Energijos sąnaudos prie pasirinktų temperatūrų.

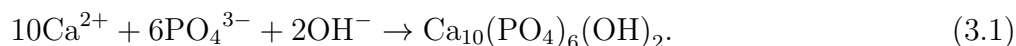
3. Trijų reagentų modelis

3.1 Trumpai apie CHAp sintezę

Ca–P–O geliams sintetinti vandeniniu zolių–gelių metodu, kalcio (Ca) ir fosforo (P) šaltiniais pasirinkti kalcio acetatas monohidratas ir diamoniovandenilio tetroksofosfatas. Stechiometriniai pradinių medžiagų kiekiai atskirai ištirpinti 100 ml distiliuoto vandens. Gauti skaidrūs bespalviai tirpalai sumaišomi, prieš tai pašildžius iki 65 °C. Mišinys įgauna balkšvą spalvą. Zolių–gelių sintezės procese naudota kompleksuojanti reagentas vyno rūgštis. 2,251 g vyno rūgšties ištirpinta 100 ml distiliuoto vandens. Po vienos valandos intensyvaus maišymo toje pačioje temperatūroje uždengtose stiklinėse į pradinių medžiagų tirpalus supiltas vyno rūgšties tirpalas. Abiems mišiniams tapus skaidresniais, jie toliau 15 h buvo maišomi magnetine maišykle uždengtose laboratorinėse stiklinėse 65 °C temperatūroje. Po to tirpalai buvo koncentruojami atvirose stiklinėse, esant tai pačiai 65 °C temperatūrai. Maišymas buvo baigtas tirpalams virtus baltu klampiu geliu. Gauti Ca–P–O geliai 24 h džiovinti krosnyje (100 °C). Kserogeliai sumalti agato grūstuvėje ir 5 h kaitinti aplinkos ore 1000 °C temperatūroje (temperatūros kėlimo greitis 10 °C/min).

3.2 Matematinis modelis

1 skyriuje, remiantis veikiančių masių ir Fick'o dėsniais, sudaryta difuzijos–reakcijos lygčių sistema Ca^{2+} , PO_4^{3-} , OH^- ir $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ koncentracijoms c_1 , c_2 , c_3 ir c_4 cheminėje reakcijoje



Priminsime ją:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \sum_{j=1}^2 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x_j^2} - \frac{1}{12} k c_1 c_2 c_3, \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D \sum_{j=1}^2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x_j^2} - \frac{1}{20} k c_1 c_2 c_3, \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial c_3}{\partial t} = D \sum_{j=1}^2 \frac{\partial^2 c_3}{\partial x_j^2} - \frac{1}{60} k c_1 c_2 c_3, \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial c_4}{\partial t} = D \sum_{j=1}^2 \frac{\partial^2 c_4}{\partial x_j^2} + \frac{1}{120} k c_1 c_2 c_3, \quad (3.5)$$

su pradinėmis reagentų koncentracijomis

$$c_i(x, 0) = c_i^0(x), \quad x \in \bar{V} = V \cup \partial V, \quad i = 1, 2, 3, 4,$$

bei kraštinėmis sąlygomis srities V krašte ∂V

$$\left. \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial \mathbf{n}} \right|_{x \in \partial V} = 0, \quad i = 1, 2, 3, 4, \quad t \geq 0.$$

Trijų reagentų atveju apsiribojame dvimačiu atveju dėl šių priežasčių:

- Atsižvelgiant į dviejų reagentų atvejo rezultatus, galima tikėtis, kad trimačio modelio rezultatai būtų panašūs į dvimačio modelio rezultatus, o skaičiavimų trukmė būtų žymiai didesnė.
- Trimačiu atveju labai sudėtinga sukonstruoti sritį su simetriškumo savybe, o netgi sukonstravus – būtų sudėtinga joje skaitiškai spręsti uždavinį.

Kaip ir YAG sintezės atveju, pagrindinis tikslas panašus – naudojant duomenis (sintezės laikai prie skirtingų temperatūrų, dalelių dydžiai), gautus atliekant

laboratorinius eksperimentus Vilniaus universiteto Chemijos fakultete, ištirti sąryšius tarp D ir k . Skaičiavimuose, kaip ir dviejų reagentų atveju, pagrindiniai pradiniai duomenys yra sintezės puslaikiai prie skirtingų temperatūrų.

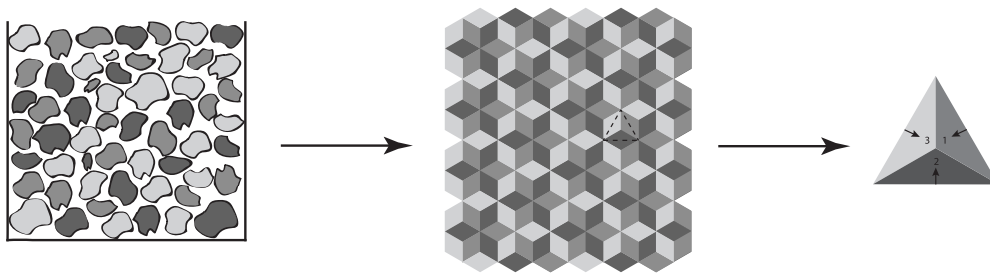
Priminsime, kad puslaikis $t_{1/2}$ – tai laikas, per kurį pradinis suminis trijų reagentų koncentracijos kiekis sumažėja pusiau, t.y. tenkina lygtį

$$\begin{aligned} \int_V (c_1(x, t_{1/2}) + c_2(x, t_{1/2}) + c_3(x, t_{1/2})) dx \\ = \frac{1}{2} \int_V (c_1(x, 0) + c_2(x, 0) + c_3(x, 0)) dx. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Kadangi eksperimentiškai nustatyti puslaikius yra sunku, chemikai pateikė „pilnus“ sintezės laikus prie keturių skirtingų temperatūrų, kai sintezės reakcijos yra praktiškai pasibaigusios. Tačiau teoriškai pilnas sintezės laikas yra begalinis, todėl reikia susitarti, ką reiškia „pilnas“ sintezės laikas. Darbe laikomasi nuostatos, kad sintezės reakcija yra praktiškai pasibaigusi, kai neareagavusių reagentų yra likę apie $0,1\% \approx 2^{-10}$. Kompiuteriniais eksperimentais nustatėme, kad suminis reagentų kiekis reakcijoje gęsta maždaug eksponentiškai – suminio kiekio logaritmas kaip laiko funkcija yra gana artimas tiesei (išskyrus gana trumpą laiką reakcijos pradžioje). Todėl laikome, kad praktiškai puslaikis lygus dešimtadaliui „pilno“ chemikų pateikto reakcijos laiko. Apytikrės puslaikių $t_{1/2}$ reikšmės prie skirtingų temperatūrų T pateiktos šioje lentelėje:

$t_{1/2}$ (h)	1,6	1,0	0,8	0,6
T (°C)	900	100	1100	1200

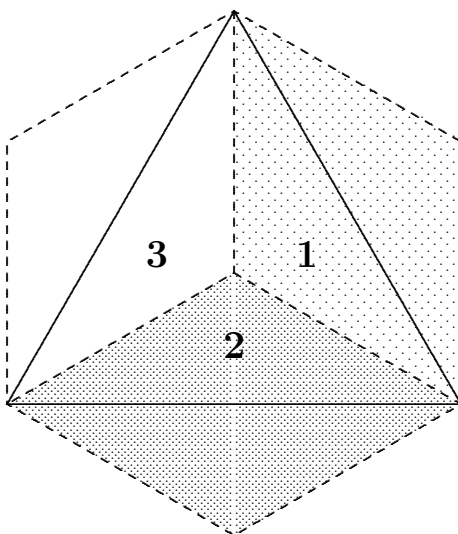
Kaip ir dviejų reagentų atveju, norėdami gauti skaičiavimams tinkamą modelį, turime visų pirma išdėstyti reagentų daleles periodiškai. Jei dviejų reagentų atveju „sudėliodami“ kvadratinės dviejų rūšių (vaizduojamas juoda ir balta spalva) daleles „šachmatine“ tvarka iškart gavome simetriškumo savybę, tai periodiškas trijų spalvų dalelių išdėstymas taip, kad tam tikroje mažoje srityje būtų tenkinama simetriškumo savybė, pasirodė žymiai sudėtingesnis uždavinys. Deja, tai padaryti nepavykosu kvadratinėmis ar stačiakampėmis dalelėmis bei sritimis.



3.10 pav.: Sintezės erdvės periodizavimas dvimačio trijų dalelių modelio atveju.

Gali būti, kad tai net neįmanoma. Todėl teko ieškoti kitų formų dalelių ir sričių. Galiausiai tai pavyko su rombo formos dalelėmis ir simetriškumo savybe pasižyminčia trikampė sritimi, kaip pavaizduota 3.10 paveiksle.

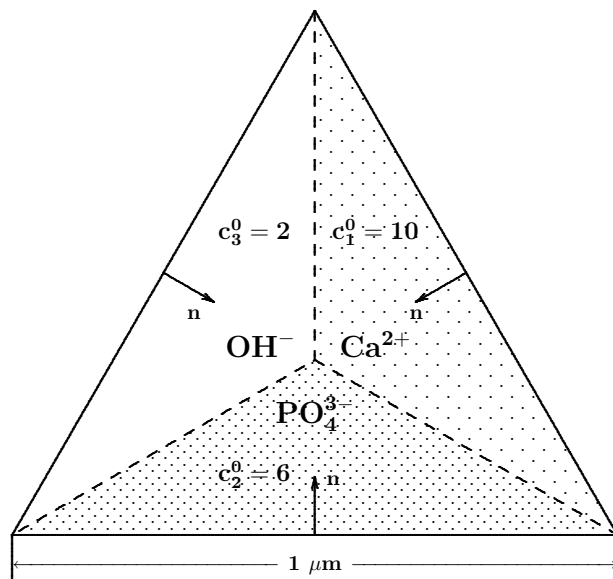
3.11 paveiksle matome išskirtą trijų rombinių dalelių kompleksą su trikampė sintezės erdve. Rombinės dalelės apribotos punktyrinėmis linijomis, o trikampė sintezės sritis – ištisinėmis.



3.11 pav.: Dvimatis trijų reagentų modelis: rombinės dalelės ir trikampė sintezės erdvė.

Dalelių dydis, anot chemikų, yra apie $600 \text{ nm} = 0,6 \mu\text{m}$. Imant ilgesniąją rombo įstrižainę lygią $1 \mu\text{m}$, trumpoji įstrižainė yra $\sqrt{3}/3 \approx 0,6 \mu\text{m}$. Taigi sintezės

trikampio kraštinę galima laikyti apytikriai lygia $1 \mu\text{m}$.



3.12 pav.: Sintezės erdvė trijų dalelių modelio atveju.

Taigi galutinai suvedėme nūsų modelį į (3.2)–(3.5) lygčių sistemą trikampėje sintezės erdvėje V , pavaizduotoje 3.12 paveiksle, su pradinėmis sąlygomis $c_i^0(x)$, $i = 1, 2, 3$, bei Neumanno kraštinės sąlygomis $\frac{\partial c_i}{\partial n} \Big|_{\partial V} = 0$. Šiai lygčių sistemai spresti sukonstruotas skirtuminis metodas, aprašytas 4.2 poskyryje.

3.3 Tikslai

Skaičiavimuose ir toliau remsimės Arrhenius'o dėsnium, apibrėžiančiu difuzijos ir reakcijos koeficientų priklausomybę nuo temperatūros:

$$D = D_0 \exp \left\{ -\frac{E_D}{RT} \right\}, \quad k = k_0 \exp \left\{ -\frac{E_A}{RT} \right\}; \quad (3.7)$$

čia E_D – difuzijos aktyvacijos energija, E_A – reakcijos aktyvacijos energija, D_0 ir k_0 – konstantos, o $R = 8.314472$.

Vienas iš pagrindinių tikslų yra koeficientų porų (D, k) prie skirtingų temperatūrų radimas. (3.2)–(3.4) lygčių sistemai sprendžiamas atvirkštinis uždavinys.

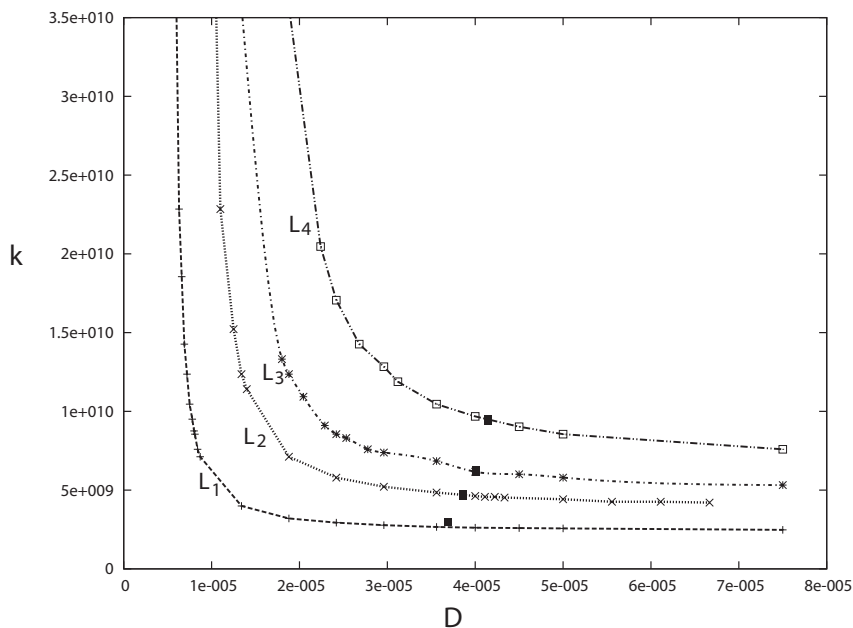
Pirmiausiai turimiems prie tam tikrų temperatūrų T puslaikiams $t_{1/2}$ ieškomi parametrai D ir k , tenkinanstys puslaikio sąlygas (2.5). Pasinaudojant gautais duomenimis ir (2.7) dėsnio, galima rasti parametru E_D , E_A , D_0 , k_0 apytiksles reikšmes bei atitinkamas koeficientų reikšmes D ir k prie bet kokių temperatūrų T .

3.4 Skaičiavimo metodas ir eiga

Skirtingai nei YAG sintezėje, šį kart žinomos yra puslaikių reikšmės sintezės reakcijose, vykdomose tik zolių–gelių metodu. Todėl negalima pasinaudoti galimybe gauti vieną tikrą koeficientų porą kaip dviejų (D, k) kreivių prie tos pačios temperatūros susikirtimo tašką. Kita vertus, iš viso turimos keturios puslaikių reikšmės prie keturių skirtingų temperatūrų. Todėl tikslinga modifikuoti parametru E_D , E_A , D_0 , k_0 radimo metodą.

Pirmiausiai, kaip ir anksčiau, skirtingoms temperatūroms $T_1 = 1200^\circ\text{C}$, $T_2 = 1100^\circ\text{C}$, $T_3 = 1000^\circ\text{C}$ ir $T_4 = 900^\circ$ nubrėžiamos atitinkamos kreivės L_1 , L_2 , L_3 ir L_4 per difuzijos ir reakcijos greičio koeficientų taškus (D, k) , su kuriais puslaikiai atitinka laboratorinius eksperimentus naudojant zolių–gelių metodą (t.y., atitinkamai $t_{1/2} = 0,6; 0,8; 1; 1,6$). Tam naudojama kompiuterinio modeliavimo programa, kuri bet kokioms fiksuotoms reikšmėms (D, k) , puslaikiui $t_{1/2}$ ir dalelių dydžiui a skaitiniais metodais sprendžia (3.2)–(3.4) lygčių sistemą, kol netenkinama sąlyga (2.5), ir kiekvienai fiksuotai D reikšmei vidurinio taško metodu randa k reikšmę, su kuria puslaikis lygus duotajam. Kiekvienai temperatūrai T_i , $i = 1, 2, 3, 4$, programa rado pakankamai didelę aibę taškų (D, k) , kuriuos sujungus, gautos kreivės L_1 , L_2 , L_3 ir L_4 , pavaizduotos 3.13 paveiksle.

Dabar pereikime prie parametru (E_D, E_A, D_0, k_0) radimo. Kiekvienai porai $(D_1, k_1) \in L_1$ ir kiekvienai porai $(D_2, k_2) \in L_4$, pasinaudoję Arrhenius'o dėsnio temperatūroms $T_1 = 1473\text{ K}$ ir $T_4 = 1173\text{ K}$, sudarome ir išsprendžiame lygčių sistemas (E_D, E_A, D_0, k_0) atžvilgiu:



3.13 pav.: Skaičiavimo rezultatai trijų dalelių modelio sintezės atveju trikampėje erdvėje V su kraštinėmis $a = 1$ (μm) (3.12 pav.).

$$D_1 = D_0 \exp \left\{ -\frac{E_D}{R \cdot T_1} \right\},$$

$$D_2 = D_0 \exp \left\{ -\frac{E_D}{R \cdot T_4} \right\},$$

$$k_1 = k_0 \exp \left\{ -\frac{E_A}{R \cdot T_1} \right\},$$

$$k_2 = k_0 \exp \left\{ -\frac{E_A}{R \cdot T_4} \right\}.$$

Parametrus (E_D, E_A) apskaičiuojame iš išraiškų:

$$E_D = \log \frac{D_2}{D_1} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{-T_1 + T_2} \cdot R, \quad E_A = \log \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{-T_1 + T_2} \cdot R.$$

Juos turėdami, apskaičiuojame (D_0, k_0) iš išraiškų:

$$D_0 = \frac{D_2}{\exp\left\{-\frac{E_D}{R \cdot T_2}\right\}}, \quad k_0 = \frac{k_2}{\exp\left\{-\frac{E_A}{R \cdot T_2}\right\}}.$$

Tokiu būdu gauname visus galimus parametrų $(E_D^i, E_A^i, D_0^i, k_0^i)$, $i = 1, 2, \dots$, rinkinius. Kartodami tuos pačius žingsnius kreivėms L_2 ir L_3 , gauname dar vieną galimų parametrų derinių komplektą $(E_D^j, E_A^j, D_0^j, k_0^j)$, $j = 1, 2, \dots$

Toliau, pasinaudojant svertiniu mažiausių kvadratų metodu, ieškoma mažiausia sumos

$$w_1(E_D^i - E_D^j)^2 + w_2(E_k^i - E_k^j)^2 + w_3(D_0^i - D_0^j)^2 + w_4(k_0^i - k_0^j)^2 \quad (3.8)$$

reikšmė, parenkant svorius w_i , $i = 1, 2, 3, 4$, taip, kad sumuojami dėmenys būtų panašios eilės. Parametrų rinkinius, kurie minimizuoja sumą (3.8), pažymėkime $(E_D^{i_0}, E_A^{i_0}, D_0^{i_0}, k_0^{i_0})$ ir $(E_D^{j_0}, E_A^{j_0}, D_0^{j_0}, k_0^{j_0})$. Juos abu galima laikyti apytikrėmis tikrųjų parametrų (E_D, E_A, D_0, k_0) reikšmėmis, tik pirmasis rinkinys „atstovauja“ kreivių porai L_1 ir L_4 , o antrasis – kreivių porai L_2 ir L_3 (idealiu atveju jie tiesiog sutaptų). Norėdami suvienodinti kreivių „indėlių“, laikomės „aukso vidurkio“ ir pasirenkame

$$\begin{aligned} E_D &= (E_D^{i_0} + E_D^{j_0})/2, \\ E_A &= (E_A^{i_0} + E_A^{j_0})/2, \\ D_0 &= (D_0^{i_0} + D_0^{j_0})/2, \\ k_0 &= (k_0^{i_0} + k_0^{j_0})/2. \end{aligned}$$

Dabar naudojant šias parametrų reikšmes jau galima rasti koeficientus D ir k prie bet kokios temperatūros T . 3.13 paveiksle jų reikšmės temperatūroms T_i , $i = 1, 2, 3, 4$, pažymėtos “■”. Matome, kad jos gana gerai atitinka visas kreives L_i .

3.5 Skaičiavimo rezultatai

Dvimačiame trijų reagentų modelyje randame difuzijos ir reakcijos greičių koeficientų priklausomybę nuo temperatūros T :

$$D = 1.6e-2 \exp(-7.7e4/(RT)), \quad (3.9)$$

$$k = 2.7e10 \exp(-8.6e3/(RT)). \quad (3.10)$$

Rastos Arrhenius'o dėsnio lygtys (3.9)–(3.10) leidžia apskaičiuoti difuzijos ir reakcijos greičio koeficientus prie bet kokių temperatūrų. Jų reišmės prie temperatūrų $T = 900^\circ\text{C}$, 1000°C , 1100°C ir 1200°C pateiktos 3.6 lentelėje.

3.6 lentelė: Difuzijos ir reakcijos greičio koeficientai

T	900 °C	1000 °C	1100 °C	1200 °C
D	6.8e-6	1.3e-5	2.1e-5	3.4e-5
k	1.1e10	1.2e10	1.3e10	1.4e10

4. Skaitiniai metodai ir algoritmai

4.1 Dviejų reagentų (YAG) atvejis

(2.2)–(2.4) lygčių sistemos, aprašančios YAG sintezės dinamiką, sprendimui naudojome gana standartinį skirtuminį metodą, kadangi sintezės sritis santykinai paprasta – intervalas, kvadratas arba kubas (žr., pavyzdžiui, [16], [47] arba [4]). Šį metodą pilnumo dėlei čia trumpai aprašysime. Apsiribosime trimačiu – kubo – atveju. Pakeitimai vienamačiam ir dvimačiam atvejams akivaizdūs. Suformuokime tinklus:

$$\omega_h = \{x_{jkl} = (x_j, y_k, z_l) : x_i = jh, y_k = kh, z_l = lh, j, k, l = 0, \dots, N\},$$

$$h = \frac{1}{N};$$

$$\omega_\tau = \{t^n : t^n = n\tau, n = 0, \dots, M\},$$

$$\tau = \frac{T}{M};$$

$$\omega_{\tau,h} = \omega_\tau \times \omega_h.$$

Žymėsime

$$u = u_{jkl}^n = u(x_{jkl}, t^n),$$

$$\hat{u} = u_{jkl}^{n+1} = u(x_{jkl}, t^{n+1}), \quad u_t = \frac{\hat{u} - u}{\tau},$$

$$\Delta_1 u_{jkl} = \frac{u_{j+1,kl} - 2u_{jkl} + u_{j-1,kl}}{h^2},$$

$$\Delta_2 u_{jkl} = \frac{u_{j,k+1,l} - 2u_{jkl} + u_{j,k-1,l}}{h^2},$$

$$\Delta_3 u_{jkl} = \frac{u_{jk,l+1} - 2u_{jkl} + u_{jk,l-1}}{h^2},$$

$$\Delta u_{jkl} = \Delta_1 u_{jkl} + \Delta_2 u_{jkl} + \Delta_3 u_{jkl}.$$

Tarkime, kad $u_i = u_{i,jkl}^n = u_i(x_{jkl}, t^n)$, $i = 1, 2$, yra gardelėje $\omega_{\tau,h}$ apibrėžtos funkcijos, aproksimuojančios koncentracijos funkcijas $c_i = c_i(x, t)$, tenkinančias (2.2)–(2.3) lygčių sistemą. Joms konstruojame baigtinių skirtumų schemą

$$u_{1,t} = D\Delta u_1 - \frac{1}{5}k u_1 u_2,$$

$$u_{2,t} = D\Delta u_2 - \frac{1}{5}k u_1 u_2,$$

su pradinėmis sąlygomis

$$u_i(x_{jkl}, 0) = c_i^0(x_{jkl}), \quad i = 1, 2, \quad j, k, l = 1, 2, \dots, N,$$

ir kraštinėmis sąlygomis

$$u_i^n(x_{0kl}) = u_i^n(x_{1kl}), \quad u_i^n(x_{Nkl}) = u_i^n(x_{N-1,kl}), \quad k, l = 1, 2, \dots, N,$$

$$u_i^n(x_{j0l}) = u_i^n(x_{j1l}), \quad u_i^n(x_{jNl}) = u_i^n(x_{j,N-1,l}), \quad j, l = 1, 2, \dots, N,$$

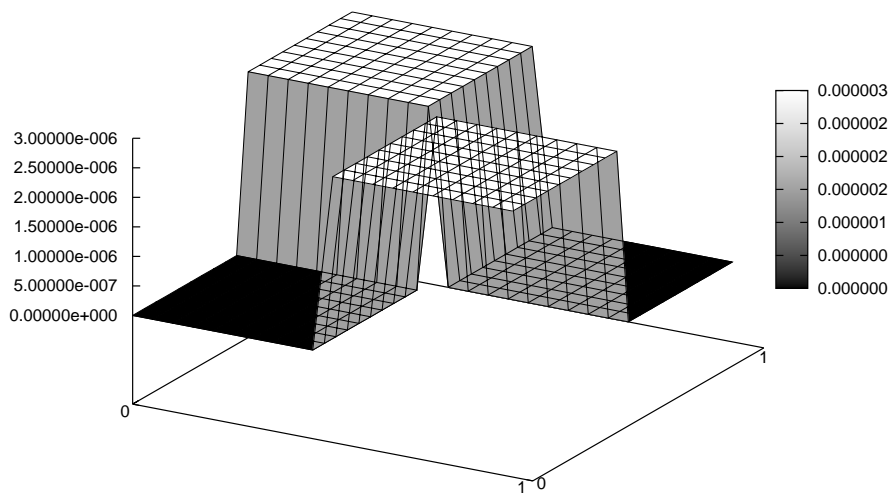
$$u_i^n(x_{jk0}) = u_i^n(x_{jk1}), \quad u_i^n(x_{jkN}) = u_i^n(x_{jk,N-1}), \quad j, k = 1, 2, \dots, N,$$

$$n = 0, \dots, M.$$

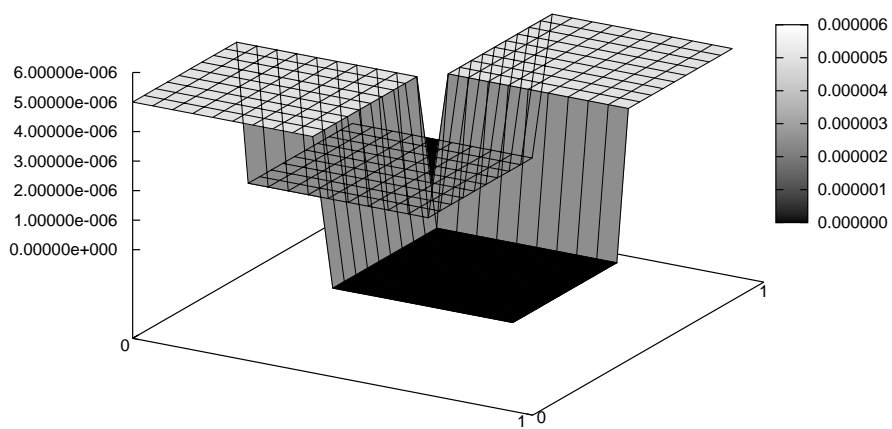
Pažymėkime $\tilde{k}_1 = -\frac{1}{5}k$, $\tilde{k}_2 = -\frac{1}{3}k$. Tada funkcijų u_i^{n+1} reikšmes visuose gardelės taškuose randame rekurentiškai iš išraiškų

$$u_i^{n+1} = \tau (D\Delta u_i^n + \tilde{k}_i u_1^n u_2^n) + u_i^n, \quad i = 1, 2, \quad n = 1, 2, \dots, M - 1.$$

Nors nagrinėjamos lygčių sistemos sprendimas nėra pagrindinis uždavinys, veikia – pagrindinio uždavinio sprendimo „įrankis“, pateiksime keletą šiuo skaitiniu metodu gautų grafikų, įtikinamai iliustruojančių nagrinėjamą reakciją. Natūralu, kad tai galime padaryti tik dvimačiu atveju. Skaičiavimai atlikti su $T = 1600^\circ\text{C}$ ($h_{1/2} = 3$ h) ir difuzijos bei reakcijos greičio koeficientų reikšmėmis $D = 4\text{e-}05$ ir $k = 188$, gautomis 2 skyriuje. Gardelės ir laiko žingsniai $h = 0,05$ (μm) ir $t = 0,001$ (s).



(a)



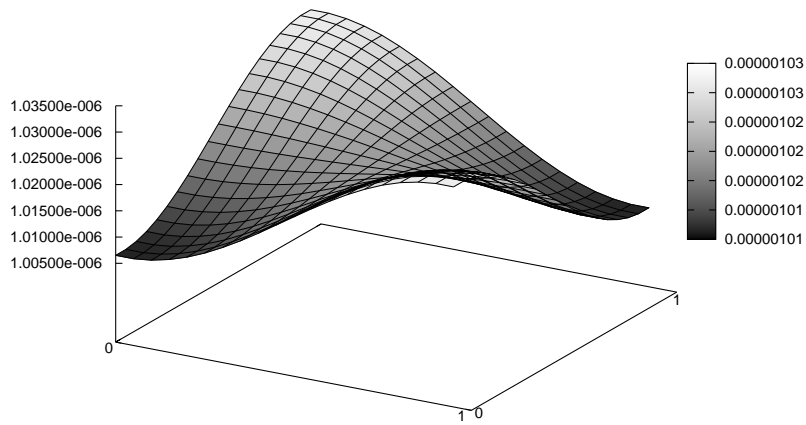
(b)

4.14 pav.: Pradinės YAG sintezės koncentracijos: (a) c_1 (Y_2O_3); (b) c_2 (Al_2O_3).

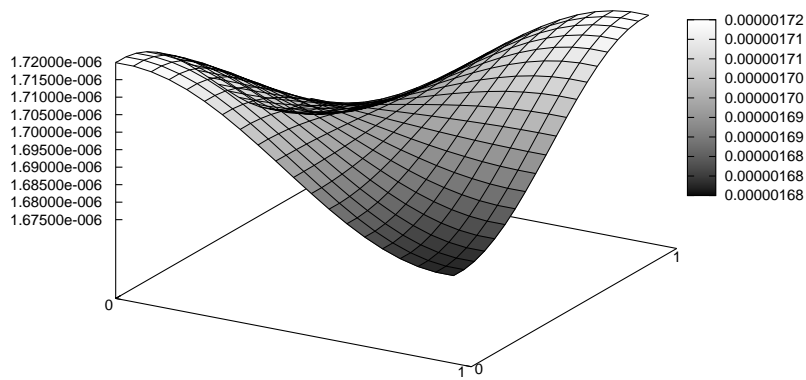
4.14 paveiksle pateikti pradinių koncentracijų grafikai.

4.15 paveiksle vaizduojamos reagentų ir produkto koncentracijos tarpiniu laiko momentu, lygiu pusei puslaikio. Kadangi vaizdumo dėlei naudojame labai smulkų mastelį, realiai grafikai yra žymiai plokštesni – didžiausios ir mažiausios reikšmės skiriasi tik trečiu reikšminiu skaitmeniu.

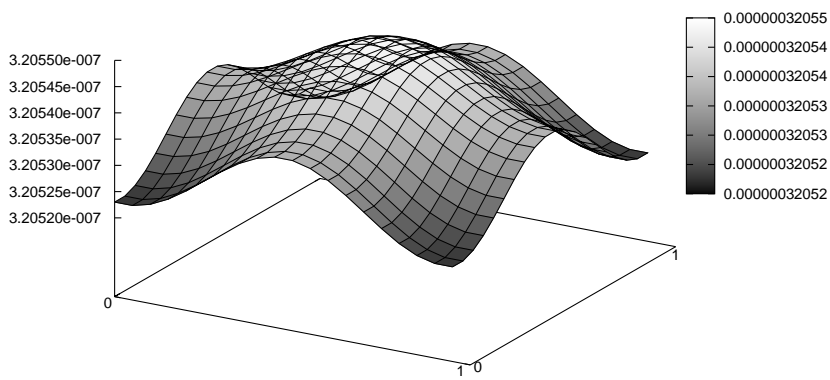
4.16 paveiksle vaizduojamos reagentų ir produkto koncentracijos puslaikio momentu, kuriame masteliai dar labiau pasmulkinti. Todėl, pavyzdžiui, produkto koncentracija c_3 , nors ir plokščia, grafike atrodo monotoniškai didėjanti. Tačiau praktiškai ji yra visiškai horizontali, nes skirtumas tarp didžiausios ir mažiausios reikšmės – 7-ame reikšminiame skaitmenyje! Beje, kaip ir turėtų būti, jos labai artimos teorinei produkto koncentracijos puslaikio momentu vidutinei reikšmei $0,5 \cdot 10^{-6}$.



(a)

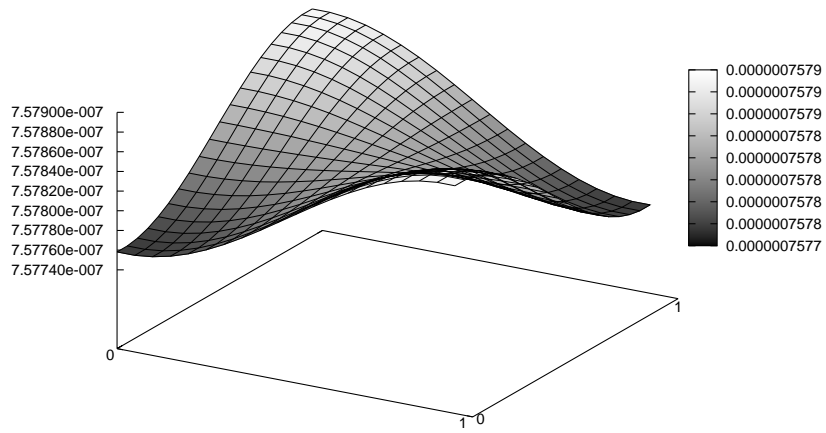


(b)

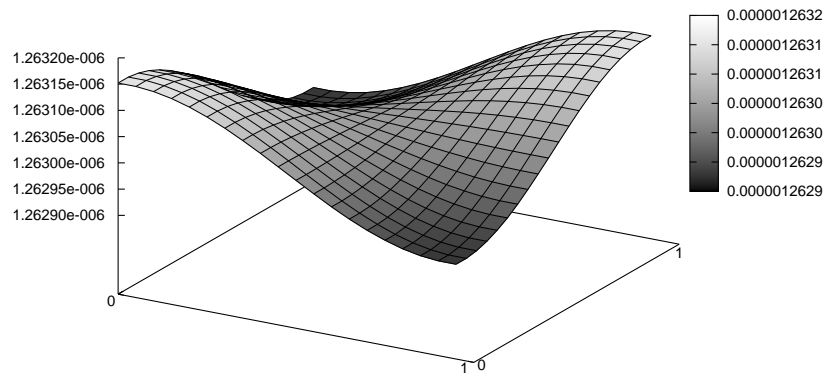


(c)

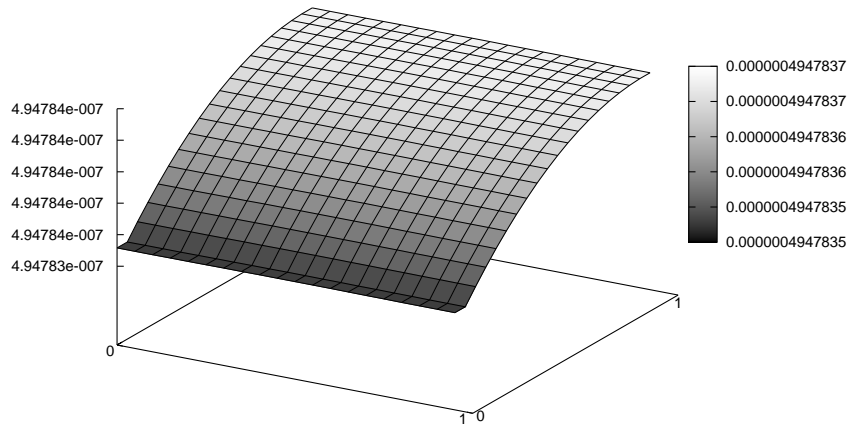
4.15 pav.: Tarpinės koncentracijos YAG sintezėje laiko momentu $t = 0,5 t_{1/2}$:
 (a) c_1 (Y_2O_3); (b) c_2 (Al_2O_3); (c) c_3 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$).



(a)



(b)



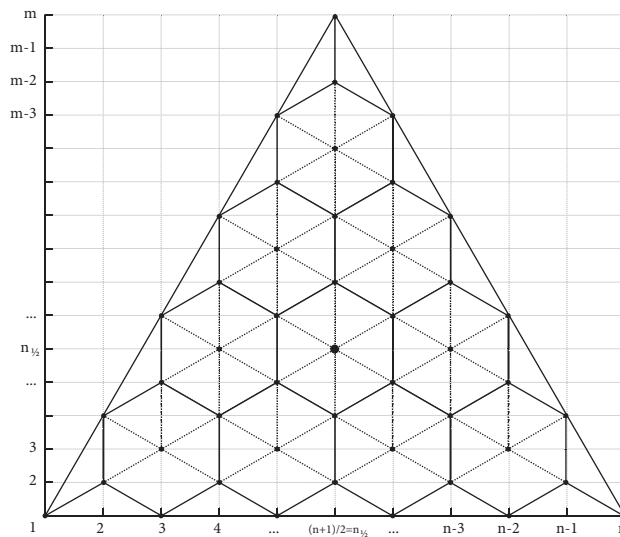
(c)

4.16 pav.: Koncentracijos YAG sintezėje puslaikio momentu $t = t_{1/2}$: (a) c_1 (Y_2O_3); (b) c_2 (Al_2O_3); (c) c_3 ($Y_3Al_5O_{12}$).

4.2 Trijų reagentų (CHAp) atvejis

Šiame poskyryje aprašomas skirtuminis skaitinis metodas, sukonstruotas trijų reagentų sintezės dinamiką aprašančios (3.2)–(3.5) lygčių sistemos sprendimui taisyklingame vienetiniame trikampyje su duotomis pradinėmis sąlygomis ir nulinėmis Neumanno kraštinėmis sąlygomis. 3 skyriuje jis buvo naudotas CHAp sintezės atveju. Trikampį patalpinkime $1 \times \frac{\sqrt{3}}{2}$ (trikampio kraštinė \times trikampio aukštinė) stačiakampyje. Stačiakampio pagrindą (ir kartu trikampio pagrindą) padalinkime į lyginį skaičių $n - 1$ lygių dalių, kurių kiekvienos ilgis lygus $\frac{1}{n-1}$, o šoninę stačiakampio kraštinę – į pusantro karto daugiau (t.y. $m - 1 = \frac{3(n-1)}{2}$) lygių dalių, kurių kiekvienos ilgis lygus $\frac{1}{\sqrt{3}(n-1)}$. Taip gauname stačiakampę gardelę

$$\omega_h = \left\{ (x_j, y_k) : x_j = \frac{j-1}{n-1}, y_k = \frac{k-1}{\sqrt{3}(n-1)}, \right. \\ \left. j = 1, \dots, n, k = 1, \dots, m \right\}.$$



4.17 pav.: Trijų dalelių sintezės gardelė

Gardelė pavaizduota 4.17 paveiksle, kuriame paprastumo dėlei x ir y ašyse vietoje taškų x_i ir y_j pažymėti jų indeksai i ir j . Išrinkę „šachmatine tvarka“ kas antrą šios gardelės tašką, patenkantį į trikampį, gauname trikampę gardelę, kurios kiekvienas taškas yra nutolęs vienodu atstumu nuo šešių artimiausių gardelės taškų. Patogu visus atstumus išreikšti būtent šiuo atstumu $h = \frac{2}{\sqrt{3(n-1)}}$. Tada stačiakampė gardelė aprašoma taip:

$$\omega_h = \left\{ (x_i, y_j) : x_i = (i-1)\frac{\sqrt{3}}{2}h, y_j = (j-1)\frac{h}{2}, \right. \\ \left. i = 1, \dots, n, j = 1, \dots, m \right\}.$$

Apibrėžkime pagalbinę funkciją $K(i)$, $i = 1, \dots, n$, aprašančią trikampio gardelės taškus trikampio šoninėse kraštinėse:

$$K(i) = \begin{cases} m - 3(i - n_{\frac{1}{2}}), & i > n_{\frac{1}{2}}, \\ m - 3(n_{\frac{1}{2}} - i), & i \leq n_{\frac{1}{2}}. \end{cases}$$

Tada trikampė gardelė (pažymėkime ją ω'_h) gali būti aprašoma taip:

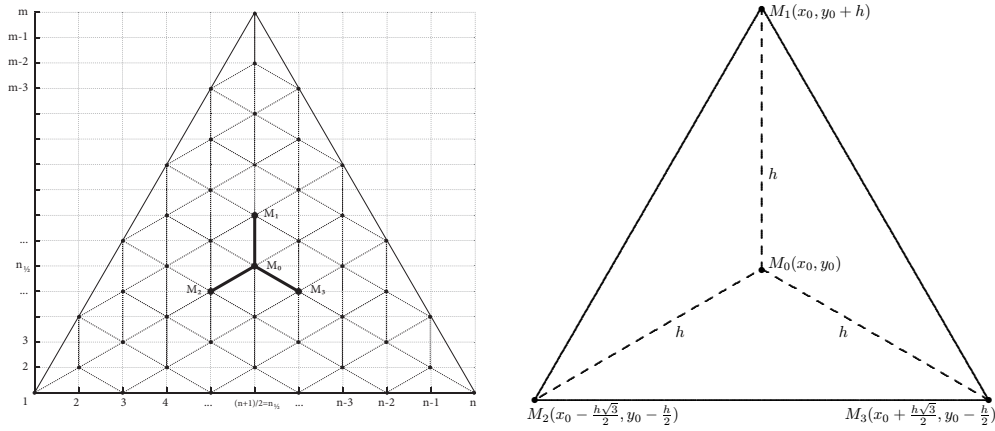
$$\omega'_h = \{(x_i, y_j) : 1 \leq i \leq n, 1 \leq j \leq K(i), j - i \bmod 2 = 0\}$$

o jos kraštas –

$$\partial\omega'_h = \{(x_i, 1) : i = 1, 3, \dots, n\} \cup \{(x_i, y_{K(i)}) : i = 2, 4, \dots, n-1\}.$$

Nagrinėkime bet kurią gardelės trikampį su centru M_0 ir kampiniais taškais M_1 , M_2 ir M_3 (žr. 4.18 pav.). Taikydami Teiloro formulę pakankamai glodžiai⁵ dviejų kintamųjų funkcijai $f(x, y)$ taško $M_0 = (x_0, y_0)$ aplinkoje, kai $h \rightarrow 0$, turime

⁵Tris kartus tolydžiai diferencijuojamai.



4.18 pav.: Laplaso operatoriaus aproksimacija trikampyje.

$$\begin{aligned}
 f(M_0) &= f(x_0, y_0), \\
 f(M_1) &= f(x_0, y_0 + h) \\
 &= f(x_0, y_0) + \frac{\partial f}{\partial y}(x_0, y_0)h + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(x_0, y_0)h^2 + O(h^3), \\
 f(M_2) &= f\left(x_0 - \frac{\sqrt{3}}{2}h, y_0 - \frac{h}{2}\right) \\
 &= f(x_0, y_0) - \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial f}{\partial x}(x_0, y_0)h - \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial y}(x_0, y_0)h \\
 &\quad + \frac{1}{2} \left[\frac{3}{4} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x_0, y_0) + 2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}(x_0, y_0) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{4} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(x_0, y_0) \right] h^2 + O(h^3), \\
 f(M_3) &= f\left(x_0 + \frac{\sqrt{3}}{2}h, y_0 - \frac{h}{2}\right) \\
 &= f(x_0, y_0) + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial f}{\partial x}(x_0, y_0)h - \frac{1}{2} \frac{\partial f}{\partial y}(x_0, y_0)h \\
 &\quad + \frac{1}{2} \left[\frac{3}{4} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x_0, y_0) - 2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{4} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}(x_0, y_0) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{4} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(x_0, y_0) \right] h^2 + O(h^3).
 \end{aligned}$$

Sudėję tris paskutines lygybes, gauname

$$\begin{aligned} f(M_1) + f(M_2) + f(M_3) &= 3f(M_0) + \frac{3}{4} \left[\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}(x_0, y_0) + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}(x_0, y_0) \right] h^2 + O(h^3) \\ &= 3f(M_0) + \frac{3}{4} \Delta f(x_0, y_0) h^2 + O(h^2). \end{aligned}$$

Iš čia gauname

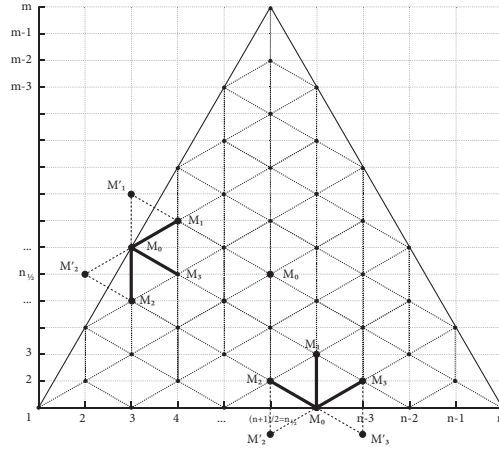
$$\Delta f(x_0, y_0) = \frac{f(M_1) + f(M_2) + f(M_3) - 3f(M_0)}{\frac{3}{4}h^2} + O(h), \quad h \rightarrow 0.$$

Todėl baigtinių skirtumų schemą nagrinėjamai lygčių sistemai konstruojame Δf reikšmes keisdami skirtuminiu reiškiniu, gautu atmetus pastarajame sąryšyje liekamąjį narį $O(h)$, t.y. imdami

$$\Delta f(M_0) \approx \frac{f(M_1) + f(M_2) + f(M_3) - 3f(M_0)}{\frac{3}{4}h^2}. \quad (4.1)$$

Jei taškas M_0 yra trikampės gardelės ω'_h krašte, tai vietoje trikampio viršūnių M'_1 , M'_2 arba M'_3 , esančių trikampės gardelės išorėje, imame taškus M_1 , M_2 , arba M_3 , simetriškus toms viršūnėms gardelės krašto atžvilgiu (žr. 4.19 pav.). Taip trikampės gardelės krašte automatiškai garantuojamas nulinės Neumanno sąlygos analogas skirtuminei schemai, nes koncentracijų reikšmės sintezės erdvės simetriškumo savybės dėka tuose taškuose sutampa: $c_i(M'_j, t) = c_i(M_j, t)$. Visi galimi trikampio viršūnių padėties atvejai (reikalingi skirtuminės schemas realizavimui skaičiavimuose) surašyti 4.7 lentelėje, kurioje trumpumo dėlei vietoje (x_i, y_j) rašome tik indeksus (i, j) .

Dabar, naudodamiesi (4.1) lygybe ir 4.7 lentele, sudarykime skirtuminę schemą (3.2)–(3.4) lygčių sistemai spręsti. Kiekvienam gardelės taškui $x_{ij} = (x_i, y_j) \in \omega_h$, pažymėsime $x_{ij}^1, x_{ij}^2, x_{ij}^3$ atitinkamai taškus M_1, M_2, M_3 , gautus iš 4.7 lentelės imant $M_0 = x_{ij}$.



4.19 pav.: Iliustracija Laplaso operatoriaus aproksimacijai trikampyje, kai M_0 yra gardelės krašte.

4.7 lentelė: Taškai M_1, M_2, M_3 priklausomai nuo taško M_0 padėties.

$M_0 = (i, j)$	M_1	M_2	M_3
$M_0 \in \omega'_h \setminus \partial\omega'_h$	$(i, j + 2)$	$(i - 1, j - 1)$	$(i + 1, j - 1)$
$M_0 \in \partial\omega'_h, j = 1$	$(i, 3)$	$(i - 1, 2)$	$(i + 1, 2)$
$M_0 \in \partial\omega'_h, 1 < i < n_{1/2}$	$(i + 1, j + 1)$	$(i, j - 2)$	$(i + 1, j - 1)$
$M_0 \in \partial\omega'_h, n_{1/2} < i < n$	$(i - 1, j + 1)$	$(i - 1, j - 1)$	$(i, j - 2)$
$(1, 1)$	$(2, 2)$	$(2, 2)$	$(2, 2)$
$(n, 1)$	$(n - 1, 2)$	$(n - 1, 2)$	$(n - 1, 2)$
$(n_{1/2}, m)$	$(n_{1/2}, m - 2)$	$(n_{1/2}, m - 2)$	$(n_{1/2}, m - 2)$

Toliau pažymėkime

$$\begin{aligned}
 u &= u_{ij}^n = u(x_{ij}, t^n), \\
 \hat{u} &= u_{ij}^{n+1} = u(x_{ij}, t^{n+1}), \quad u_t = \frac{\hat{u} - u}{\tau}, \\
 \Delta u &= \Delta u_{ij} = \frac{u(x_{ij}^1) + u(x_{ij}^2) + u(x_{ij}^3) - 3u(x_{ij})}{\frac{3}{4}h^2}.
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Tarkime, kad $u_m = u_{m,ij}^n = u_m(x_{ij}, t^n)$, $i = 1, 2$, yra gardelėje $\omega_{\tau,h}$ apibrėžtos funkcijos, aproksimuojančios koncentracijos funkcijas $c_m = c_m(x, t)$, $m = 1, 2, 3$,

tenkinančias (3.2)–(3.4) lygčių sistemą. Joms konstruojame baigtinių skirtumų schemą

$$\begin{aligned}u_{1,t} &= D\Delta u_1 - \frac{1}{12}ku_1u_2u_3, \\u_{2,t} &= D\Delta u_2 - \frac{1}{20}ku_1u_2u_3, \\u_{3,t} &= D\Delta u_3 - \frac{1}{60}ku_1u_2u_3,\end{aligned}$$

su pradinėmis sąlygomis

$$u_m(x_{ij}, 0) = c_m^0(x_{ij}), \quad x_{ij} \in \omega'_h, \quad m = 1, 2, 3;$$

jų čia detalai neišrašinėsime, nes jos gana aiškiai parodytos 3.12 paveiksle tose trikampėse srityse, kuriose jos nelygios nuliui. Tiesa, norėdami skaičiavimuose pereiti prie koncentracijos vienetų $\frac{\text{mol}}{\mu\text{m}^3}$, turime reikšmes, paveiksle nurodytas $\frac{\mu\text{mol}}{\mu\text{m}^3}$, padauginti iš 10^{-6} . Kadangi kraštinės sąlygos, atitinkančios nulinę Neumanno kraštinę sąlygą, faktiškai jau apibrėžtos (4.2) lygybėje 4.7 lentelės pagrindu, tai jokių papildomų kraštinių sąlygų reikalauti nereikia.

Pažymėkime $\tilde{k}_1 = -\frac{1}{12}k$, $\tilde{k}_2 = -\frac{1}{20}k$, $\tilde{k}_3 = -\frac{1}{60}k$. Tada funkcijų u_m^{n+1} reikšmes visuose gardelės taškuose randame rekurentiškai iš išraiškų

$$u_m^{n+1} = \tau \cdot (D\Delta u_m^n + \tilde{k}_m u_1^n u_2^n u_3^n) + u_m^n, \quad m = 1, 2, 3.$$

Norėdami modeliuoti ir produkto koncentracijos c_4 dinamiką (uždavinio sprendimui ji nenaudojama), prie šių aproksimacijų galime prijungti ir (3.5) lygties sprendinio su nuline pradine sąlyga $c_4^0(x) = 0$ rekurentiškai apibrėžiamą aproksimaciją

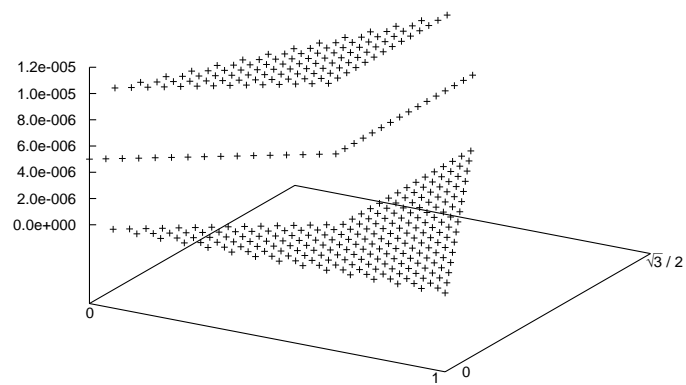
$$u_4^{n+1} = \tau \cdot (D\Delta u_4^n + \frac{1}{120}k u_1^n u_2^n u_3^n) + u_4^n.$$

Šią schemą taip pat iliustruosime keliais reagentų ir produkto koncentracijų grafikais. Skaičiavimai atlikti su $T = 1000^\circ\text{C}$ ($h_{1/2} = 1$ h) ir difuzijos bei reakcijos greičio koeficientų reikšmėmis $D = 1.25\text{e-}05$ ir $k = 1.5\text{e+}10$, gautomis 3 skyriuje. Gardelės ir laiko žingsniai $h = \frac{1}{31}$ (μm) ir $t = 0,001$ (s).

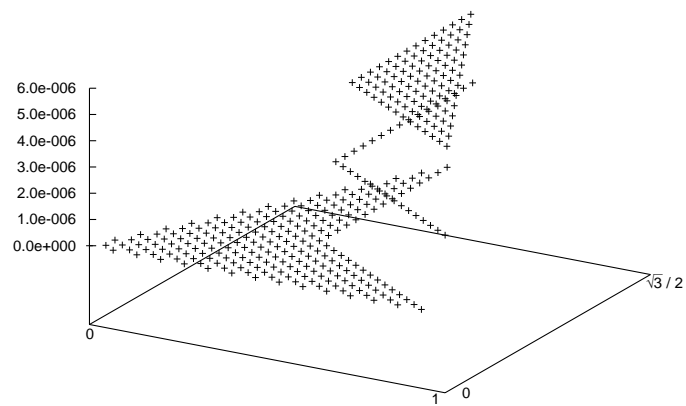
4.20 paveiksle vaizduojamos pradinės reagentų koncentracijos c_i^0 , $i = 1, 2, 3$.

4.21 ir 4.22 paveiksluose vaizduojamos reagentų koncentracijos atitinkamai laiko momentu, lygiu puslaikio pusei, ir puslaikio momentu. Vizualiai grafikai labai panašūs, tik puslaikio momentu grafikai plokštesni ir „žemesni“, kaip ir turėtų būti dėl reagentų difuzijos ir reakcijos.

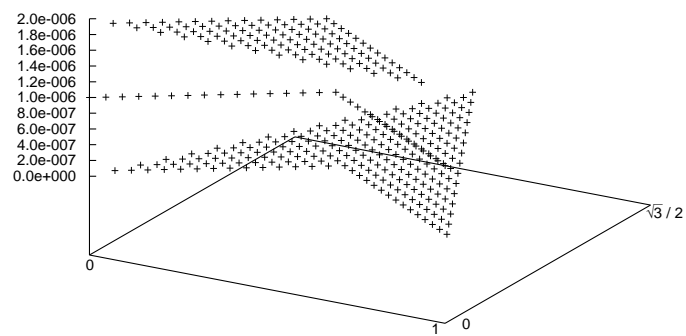
4.23 paveiksle vaizduojamos produkto koncentracijos momentais laiko momentais $t = 0,5 t_{1/2}$, $t_{1/2}$ ir $4 t_{1/2}$. Pastaruoju laiko momentu produkto koncentracijos grafikas jau visai plokščias (4.23(c) pav.) Ar reakcija dar tebevyksta? 4.24 paveiksle, kuriame tas pats grafikas pavaizduotas smulkiu masteliu, matyti, kad koncentracijos reikšmių grafikas dar nėra visai plokščias, ir tos reikšmės apytikriai lygios apie $2,8 \cdot 10^{-7}$ – nors ir nedaug, bet šiek tiek trūksta iki galutinio teorinio kiekio $\frac{1}{3} \cdot 10^{-6}$.



(a)

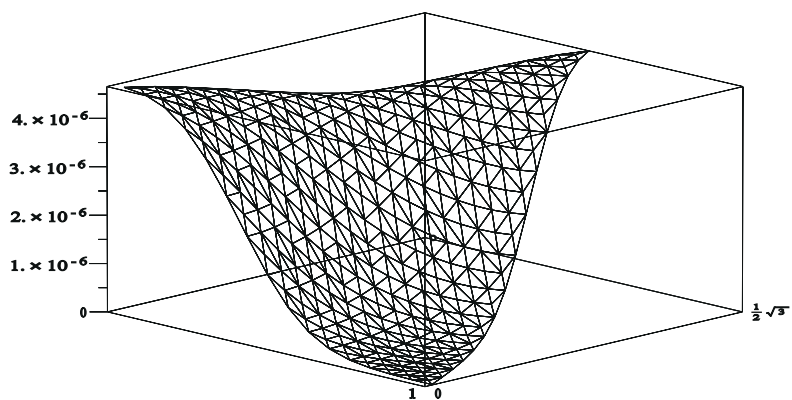


(b)

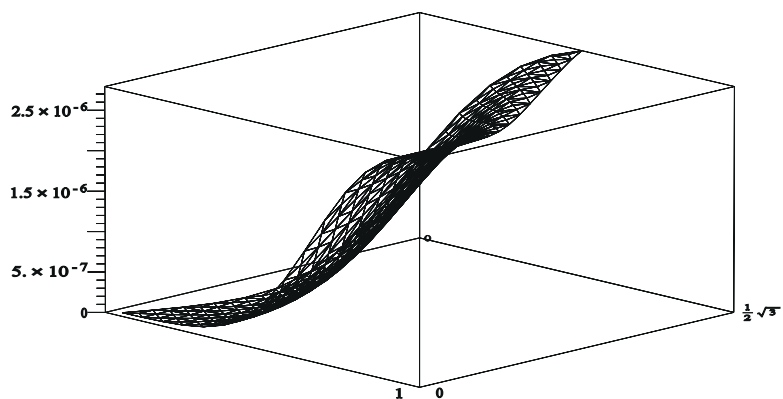


(c)

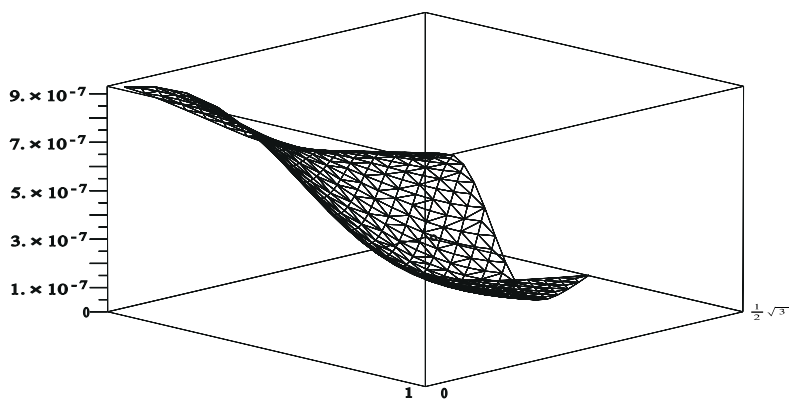
4.20 pav.: Pradinės reagentų koncentracijos CHAp sintezėje: (a) c_1 (Ca^{2+}); (b) c_2 (PO_4^{3-}); (c) c_3 (OH^-).



(a)

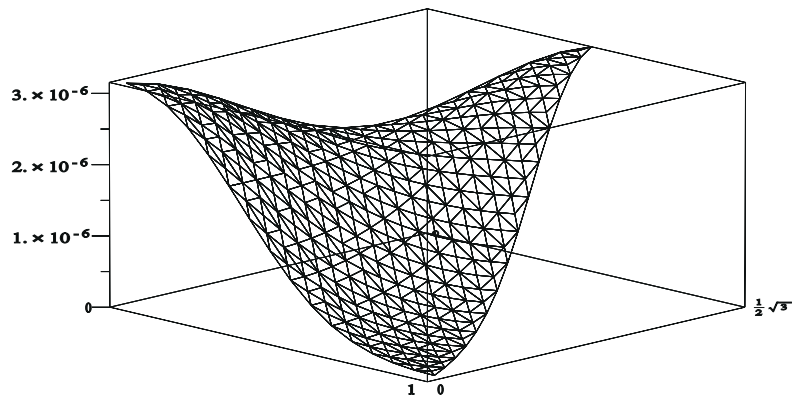


(b)

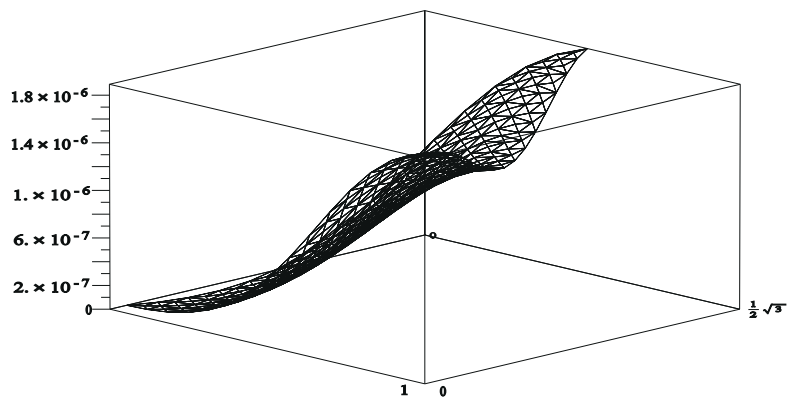


(c)

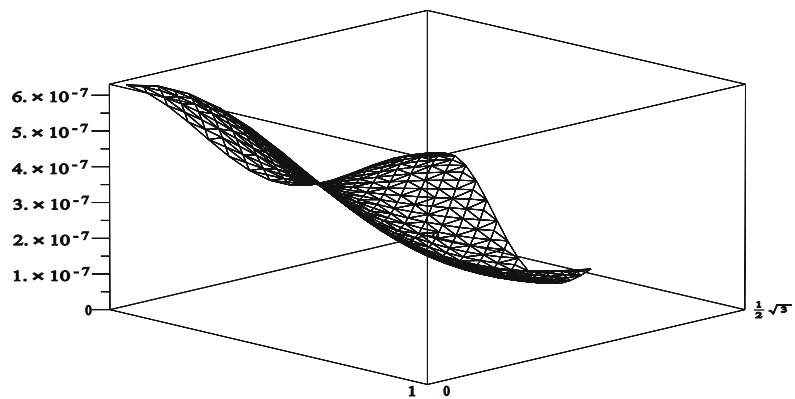
4.21 pav.: Reagentų koncentracijos CHAp sintezėje momentu $t = 0,5t_{1/2}$:
 (a) c_1 (Ca^{2+}); (b) c_2 (PO_4^{3-}); (c) c_3 (OH^-).



(a)

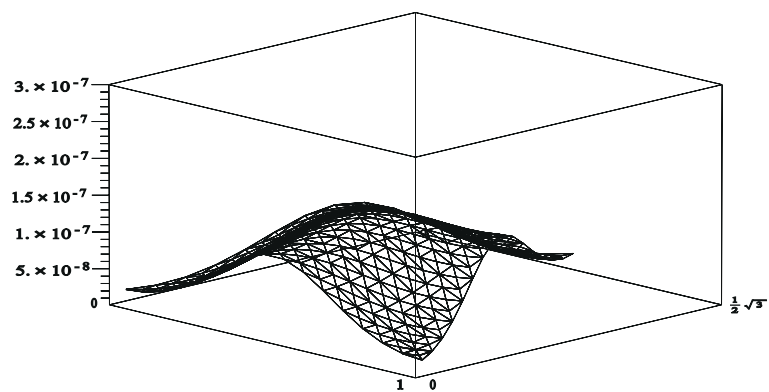


(b)

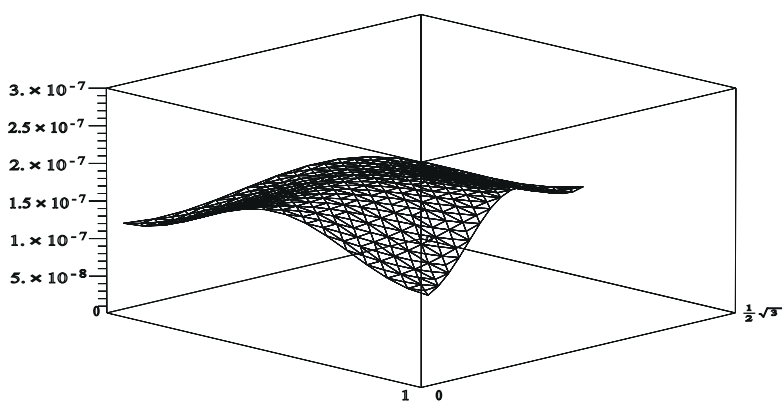


(c)

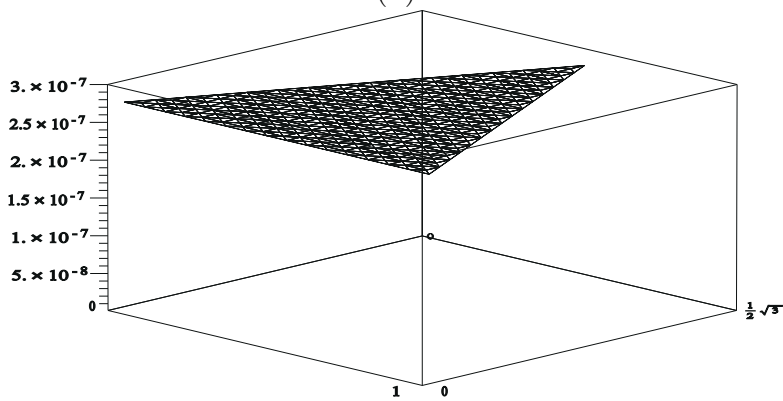
4.22 pav.: Reagentų koncentracijos CHAp sintezėje puslaikio momentu $t = t_{1/2}$:
 (a) c_1 (Ca^{2+}); (b) c_2 (PO_4^{3-}); (c) c_3 (OH^-).



(a)

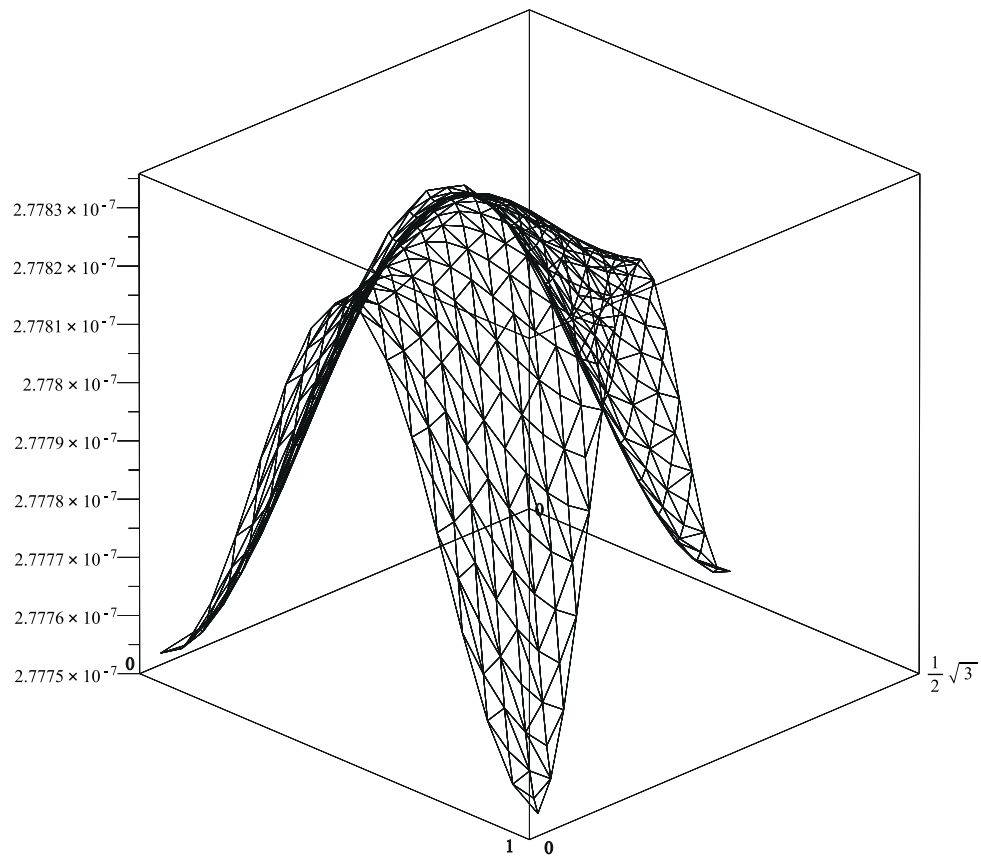


(b)



(c)

4.23 pav.: Produkto (CHAp) koncentracija c_4 skirtingais laiko momentais: (a) $t = 0.5 t_{1/2}$; (b) $t = t_{1/2}$; (c) $t = 4 t_{1/2}$.



4.24 pav.: Produkto (CHAp) koncentracija c_4 laiko momentu $t = 4t_{1/2}$ smulkiu masteliu.

4.3 Lygiagretinimo algoritmas parametrų (D, k) skaičiavime

Kadangi modelis reikalauja daugybės parametrų, atitinkančių realių cheminių sintezių duomenis, skaičiavimų, todėl racionalu juos kiek galima daugiau lygiagretinti. Daugiausiai laiko modelio skaičiavimuose reikalauja galimų (atitinkančių duotą puslaikį) difuzijos ir reakcijos greičio koeficientų porų (D, k) radimas, todėl smulkiau pateiksime jų skaičiavimų lygiagretinimo algoritmą. Lygiagretinimo biblioteka MPI leidžia skaičiavimo procesų gijoms bendrauti tarpusavyje, todėl buvo pasirinkta „šeimininko/tarno“ (angl. master/slave) algoritmo implementacija. Kiekviena „šeimininko“ proceso gija yra atsakinga už jai parinkto difuzijos koeficiento D atitinkamo reakcijos greičio koeficiento k radimą. Tuo tarpu „tarno“ proceso gijos gauna iš savo „šeimininko“ gijos difuzijos koeficientą D bei intervalą $[k_a, k_b]$, su kuriais turi apskaičiuoti puslaikį $t_{1/2}$ arba pranešti, kad puslaikis trunka žymiai ilgiau nei reikalauja realių sintezių duomenys. Jeigu „tarno“ tipo gijos pagal jiems pateiktus parametrus atlieka tik skaitinių metodų skaičiavimus ir apskaičiuoja reakcijos puslaikį, tai „šeimininko“ gijos, atsižvelgdamos į paskaičiuotus puslaikius, turi racionaliai siaurinti reakcijos greičio paieškos intervalą $[k_a, k_b]$, taip tikslindamos reakcijos greičio koeficiento k reikšmes.

4.3.1 Procesų gijų tipų paskirstymas

Kadangi MPI protokolas reikalauja išankstinių skaičiavimams reikalingų gijų užregistravimo, o kiekviena gija žino, kiek skaičiavimuose yra naudojama gijų bei koks yra jos numeris, tai pagal šiuos parametrus kiekviena gija atsirenka, ar ji yra „šeimininko“ ar „tarno“ tipo gija.

Require: x – gijos numeris, y – vienai (D, k) poros paieškai skirtų gijų skaičius

```
1: function GIJOSTIPAS( $x, y$ )
2:   if  $x \bmod y == 0$  then
3:     return 'MASTER'
4:   else
5:     return 'SLAVE'
6:   end if
7: end function
```

4.3.2 Reakcijos greičio koeficiento paieškos intervalo siaurinimas

Pradžioje apibrėžkime, kada laikoma, kad pasirinktam koeficientui D rastas k yra teisingas.

Require: t – puslaikis prie pasirinktų (D, k) , $t_{1/2}$ – duotas puslaikis, t_ϵ – leidžiama laiko paklaida

```
1: function ARPARAMETRASRASTAS( $t, t_{1/2}, t_\epsilon$ )
2:   if  $|t - t_{1/2}| \leq t_\epsilon$  then
3:     return TRUE
4:   else
5:     return FALSE
6:   end if
7: end function
```

Kiekviena „tarno“ tipo gija, gaudama naują intervalą $[k_a, k_b]$ iš savo „šeimininko“ gijos, naudodama funkciją *Priskirti_k*, apskaičiuoja, kokiam k reikia rasti puslaikį.

Require: i – gijos numeris, $[k_a, k_b]$ – intervalas, kuriame ieškomas tinkamas reakcijos greičio koeficientas k , $nodesForTask$ – vienai (D, k) poros paieškai skirtų gijų skaičius

```
1: function PRISKIRTI_K( $i, k_a, k_b, nodesForTask$ )
2:   return  $k_a + ((k_b - k_a) / (nodesForTask - 1)) * (rank / nodesForTask)$ 
3: end function
```

Žemiau pateikiamuose algoritmuose SEIMININKOGIJA bei TARNOGIJA funkcijos *Gauk_k_is_gijos* ir *Gauk_laika_is_gijos* atspindi *MPI_Recv* tipo procedūras, kurios grąžina iš i gijos jai priskirtą reakcijos greičio koeficientą rc_k bei apskaičiuotą puslaikį *recSeconds*, o procedūros *Siusk_ka_gijai*, *Siusk_kb_gijai* ir *Siusk_ArParametrasRastas_gijai* atspindi *MPI_Send* tipo procedūras, kurios išsiunčia susiaurintą reakcijos greičių intervalą $[k_a, k_b]$, kuriame reikėtų ieškoti tinkamą reakcijos greičio koeficientą k ir požymį, ar reikia tęsti skaičiavimus. Tarno tipo gijos tęsia puslaikių skaičiavimus vis siauresniuose intervaluose, kol negauna iš savo šeimininko gijos pranešimo, kad tinkamas puslaikis yra rastas.

Naudojantis MPI lygiagretinimo protokolo galimybėmis, programa lygiagrečiai paleidžia norimą kiekį „šeimininkų“ ir „tarnų“. Rezultate gaunamas tekstinis failas su aibe (D, k) reikšmių, atitinkančių duotą puslaikį $t_{1/2}$.

Require: $nodeIndx$ – šeimininko gijos numeris, $t_{1/2}$ – reikalaujamas puslaikis, $[k_a, k_b]$ – intervalas, kuriame ieškomas tinkamas reakcijos greičio koeficientas k , D - difuzijos koeficientas, kuriam reikia rasti k

```

1: procedure SEIMININKOGIJA( $nodeIndx, t_{1/2}, k_a, k_b, D$ )
2:   →  $numtasks$  – paskutinio „tarno“, priklausančio  $nodeIndx$  „šeimininkui“, gijos indeksas
3:   →  $nodesForTask$  – skaičius gijų, skirtų vienos ( $D, k$ ) poros radimui
4:    $numtasks \leftarrow (nodeIndx + nodesForTask)$ 
5:   while (!ArParametrasRastas( $t, t_{1/2}, t_\epsilon$ )) do
6:     for  $i \leftarrow (nodeIndx + 1) .. numtasks$  do
7:        $rc_k \leftarrow Gauk\_k\_is\_gijos(i)$ 
8:        $recSeconds \leftarrow Gauk\_laika\_is\_gijos(i)$ 
9:       if ( $recSeconds > t_{1/2}$  AND ( $recSeconds - t_{1/2}$ ) <  $bestTimeLimit$ ) then
10:         $bestTimeLimit \leftarrow recSeconds - t_{1/2}$ 
11:         $bestTime \leftarrow recSeconds$ 
12:       else if ( $recSeconds < halfTime$  AND ( $t_{1/2} - recSeconds$ ) <  $bestTimeLimit$ ) then
13:         $bestTimeLimit \leftarrow t_{1/2} - recSeconds$ 
14:         $bestTime \leftarrow recSeconds$ 
15:       end if
16:       if ( $recSeconds < t_{1/2}$ ) then
17:         if ( $rc_k < k_b$ ) then
18:            $k_b \leftarrow rc_k$ 
19:         end if
20:       else
21:         if ( $rc_k > k_a$ ) then
22:            $k_a \leftarrow rc_k$ 
23:         end if
24:       end if
25:     end for
26:     for  $i \leftarrow (nodeIndx + 1) .. numtasks$  do
27:        $Siusk\_ka\_gijai(k_a, i)$ 
28:        $Siusk\_kb\_gijai(k_b, i)$ 
29:        $Siusk\_ArParametrasRastas\_gijai(ArParametrasRastas(t, t_{1/2}, t_\epsilon), i)$ 
30:     end for
31:   end while
32: end procedure

```

Require: $nodeIndx$ – gijos numeris, $masterIndex$ – šeimininko gijos numeris, $nodesForTaskk$ – vienai (D, k) poros paieškai skirtų gijų skaičius, D – difuzijos koeficientas, kuriam reikia rasti k

```

1: procedure TARNOGIJA( $nodeIndx, masterIndex, nodesForTask, D$ )
2:   while (!Gauk\_ArParametrasRastas\_is\_gijos( $masterIndex$ )) do
3:      $k_a \leftarrow Gauk\_ka\_is\_gijos(masterIndex)$  → Gauna  $k_a$  dydį iš šeimininko gijos
4:      $k_b \leftarrow Gauk\_kb\_is\_gijos(masterIndex)$  → Gauna  $k_b$  dydį iš šeimininko gijos
5:      $k \leftarrow Priskirti\_k(nodeIndx, k_a, k_b, nodesForTask)$  → Apskaičiuoja  $k$  pagal intervalą  $[k_a, k_b]$ 
6:      $t_{1/2} \leftarrow Apskaiciuok\_puslaiki(D, k)$  → Puslaikis apskaičiuojamas sprendžiant difuzijos reak-
       cijos lygtis skirtuminiais metodais
7:      $Siusk\_k\_gijai(masterIndex, k)$  → Siunčia  $k$  šeimininko gijai
8:      $Siusk\_laika\_gijai(masterIndex, t_{1/2})$  Siunčia  $t_{1/2}$  šeimininko gijai
9:   end while
10: end procedure

```

Išvados

Remiantis antruoju Fick'o, aktyvių masių ir Arrhenius'o dėsniais, pateikti ir išnagrinėti dviejų reagentų (dvimatis ir trimatis) ir trijų reagentų (dvimatis) sintezės reakcijų prie aukštų temperatūrų matematiniai modeliai – difuzijos–reakcijos lygčių sistemos, aprašančios reagentų ir produkto koncentracijų dinamiką laike. Šių modelių pagrindu pateikti difuzijos ir reakcijos greičio koeficientų skaičiavimo metodai esant ribotiems realių laboratorinių eksperimentų duomenims (puslikiai ir apytikrai reagentų dalelių dydžiai). Taikant šiuos metodus konkrečiais itrio aluminio granato (YAG) dviejų reagentų ir kalcio hidroksiapatito (CHAp) trijų reagentų sintezės reakcijų atvejais su chemikų pateiktais duomenimis, gauti šie pagrindiniai rezultatai bei išvados:

1. Išvestos formulės difuzijos ir reakcijos greičio koeficientų formulės, išreiškiančios jų priklausomybę nuo temperatūros: (2.10)–(2.13) lygtys YAG'ui ir (3.9)–(3.10) CHAp'ui. Kartu spskaičiuotos aktyvacijos energijos, svarbios kitų sintezių analizei.

2. YAG sintezės atveju rezultatai reakcijos greičio koeficientui panašūs visų dimensijų modeliuose. Tačiau difuzijos koeficientui rezultatai panašūs tik dvimačiu ir trimačiu atvejais. Kadangi trimačiu atveju skaičiavimai yra ženkliai sudėtingesni ir reikalauja žymiai daugiau kompiuterinio laiko, tai panašiais atvejais racionalu pasirinkti dvimatį modelį.

3. Naudojant (2.12)–(2.13) lygtis, prie kelių skirtingų temperatūrų apskaičiuoti parametrai D bei k YAG sintezėje ir kompiuterinio modeliavimo keliu – atitinkami sintezės reakcijų puslaikiai. Jų pagrindu apskaičiuoti reakcijai suvartojami energijos kiekiai prie skirtingų temperatūrų ir rasta optimali temperatūra.

Literatūra

- [1] B. Adnadevic, B. Jankovic, and D. M. Minic, Kinetics of the apparent isothermal and non-isothermal crystallization of the alpha-Fe phase within the amorphous Fe₈₁B₁₃Si₄C₂ alloy, *J. Phys. Chem. Solids*, **71**(7):927–934, 2010.
- [2] T. Aichele, T. Lorenz, R. Hergt, and P. Gornert, Garnet layers prepared by liquid phase epitaxy for microwave and magneto-optical applications: A review, *Cryst. Res. Technol.*, **38**(7–8):575–587 (2003).
- [3] B. N. Arzamasov and V. N. Simonov, Circulation method for depositing diffusion coatings, *Met. Sci. Heat Treat.*, **52**(9–10):403–407, 2011.
- [4] R. Baronas, F. Ivanauskas, and J. Kulys, *Mathematical Modeling of Biosensors*, Springer, 2010.
- [5] J.L. Bates and J.E. Garnier, Electrical Conductivity of MgAl₂O₄ and Y₃Al₅O₁₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**:C138–C141 (1981).
- [6] H. Belhouchet, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, V. Garnier, and G. Fantozzi, Kinetics of mullite formation in zircon and boehmite mixture, *Annal. Chimie-Sci. Mater.*, **35**(1):17–25, 2010.
- [7] I. Bogdanoviciene, A. Beganskiene, K. Tõnsuaadu, J. Glaser, H.-J. Meyer, and A. Kareiva, Calcium hydroxyapatite, (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, HA) ceramics prepared by aqueous sol-gel processing, *Mater. Res. Bull.*, **41**:1754–1762 (2006).

- [8] I. Bogdanoviciene, K. Tõnsuaadu, and A. Kareiva, Influence of gelation temperature on the properties of sol-gel derived calcium hydroxyapatite ceramics, *Polish J. Chem.*, **83**:47–55 (2009).
- [9] I. Bogdanovičienė, A. Beganskienė, A. Kareiva, R. Juškėnas, A. Selskis, R. Ramanauskas, K. Tõnsuaadu, and V. Mikli, Influence of heating conditions on the formation of sol-gel derived calcium hydroxyapatite, *Chemija*, **21**:98–105 (2010).
- [10] I. Bogdanovičienė, K. Tõnsuaadu, V. Mikli, I. Grigoravičiūtė-Puronienė, A. Beganskienė, and A. Kareiva, pH impact on the sol-gel preparation of calcium hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, using a novel complexing agent DCTA, *Centr. Eur. J. Chem.*, **8**:1323–1330 (2010).
- [11] M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications*, London, Chapman and Hall (1988).
- [12] P. Budrugaec, An iterative model-free method to determine the activation energy of non-isothermal heterogeneous processes, *Thermochimica Acta*, **511**(1–2):8–16, 2010.
- [13] G.W. Chądzyński, V.V Kutarov, and P. Staszczuk, Kinetic study on thermal decomposition of the high-temperature superconductor in vacuum microbalance, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **76**:633–638 (2004).
- [14] C. Chen, W. L. Gong, W. Lutze, and I. L. Pegg, Kinetics of fly ash geopolymerization, *J. Mater. Sci.*, **46**(9):3073–3083, 2011.
- [15] C.K. Chua, K.F. Leong, K.H. Tan, F.E. Wiria, and C.M. Cheah, Development of tissue scaffolds using selective laser sintering of polyvinyl alcohol/hydroxyapatite biocomposite for craniofacial and joint defects, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **15**:1113–1121 (2004).
- [16] R. Čiegis, *Diferencialinių lygčių skaitiniai sprendimo metodai*, Vilnius, VGTU leidykla „Technika“, 2003.

- [17] C. J. Deng, J. M. Cai, and R. H. Liu, Kinetic analysis of solid-state reactions: Evaluation of approximations to temperature integral and their applications, *Solid State Sci.*, **11**(8):1375–1379, 2009.
- [18] J. Dong, P. Deng, and J. Xu, Study of the effects of Cr ions on Yb in Cr,Yb:YAG crystal, *Optics Commun.*, **170**(4–6):255–258, 1999.
- [19] L. Gan, J. Wang, A. Tache, N. Valiquette, D. Deporter, and R. Pilliar, Calcium phosphate sol-gel-derived thin films on porous-surfaced implants for enhanced osteoconductivity. Part II: Short-term in vivo studies, *Biomater.*, **25**:5313–5321 (2004).
- [20] E. Garškaitė, D. Jasaitis, and A. Kareiva, Sol-gel preparation and electrical behaviour of Ln: YAG (Ln = Ce, Nd, Ho, Er), *J. Serb. Chem. Soc.*, **68**(8–9):677–684 (2003).
- [21] C.J. Harlan, A. Kareiva, D.B. Macqueen, R. Cook, and A.R. Barror, Yttrium substituted alumoxanes: A *chemie duce* route to $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and $Y_4Al_2O_9$ (YAM), *Adv. Mater.*, **9**(1): 68–71 (1997).
- [22] A. Ikesue, K. Yoshida, and K. Kamata, Transparent Cr⁴⁺-doped YAG ceramics for tunable lasers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(2):507–509 (1996).
- [23] F. Ivanauskas, A. Kareiva, and B. Lapcun, On the modeling of solid state reactions. Synthesis YAG, *J. Math. Chemistry*, **37**(4):365–476, 2005.
- [24] F. Ivanauskas, A. Kareiva, and B. Lapcun, Diffusion and reaction rates of the yttrium aluminum garnet synthesis using different techniques, *J. Math. Chemistry*, **42**(2):191–199, 2007.
- [25] F. Ivanauskas, A. Kareiva, and B. Lapcun, Computational modeling of the YAG synthesis, *J. Math. Chemistry*, **46**(2):427–442, 2009.
- [26] V. Kabaila, *Matematinė analizė*, 2 tomas, Vilnius, Mokslas, 1986.

- [27] S.M. Kaczmarek, G. Domianiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, J. Kisielewski, and J. Wojtkowska, Changes in optical properties of Ce: YAG crystals under annealing and irradiation processing, *Cryst. Res. Technol.*, **34**(8), 1031–1036 (1999).
- [28] S.B. Kim, Y.J. Kim, T.L. Yoon, S.A. Park, I.H. Cho, E.J. Kim, I.A. Kim, and J.-W. Shin, The characteristics of a hydroxyapatite–chitosan–PMMA bone cement, *Biomater.*, **25**:5715 (2004).
- [29] B.H. King and J.W. Halloran, Polycrystalline yttrium aluminum garnet fibers from colloidal sols, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(8), 2141–2148 (1995).
- [30] L.D. Kudriavcev, Ostrogradskogo formula, *Matematičeskaja enciklopedija*, 4 tomas, Maskva, Sovetskaja enciklopedija, 1984.
- [31] E. Landi, G. Celotti, G. Logroscino, and A. Tampieri, Carbonated hydroxyapatite as bone substitute, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**:2931–2937 (2003).
- [32] B. Lapcun, Modelling of the YAG synthesis, Ph.D. thesis, Vilnius University, Vilnius, 2007.
- [33] A. Leleckaite and A. Kareiva, Synthesis of garnet structure compounds using aqueous sol–gel processing, *Opt. Mater.*, **26**(2):123–128 (2004).
- [34] Y. Liu, Z.F. Zhang, B. King, J. Halloran, and R.M. Laine, Synthesis of yttrium aluminum garnet from yttrium and aluminum isobutyrate precursors, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**:385–394 (1996).
- [35] M. Malinowski, M. Kaczkan, A. Wnuk, and M. Szuffliska, Emission from the high lying excited states of Ho^{3+} ions in YAP and YAG crystals, *J. Lumin.*, **106**:269–279 (2004).
- [36] R. Manalert and M.N. Rahaman, Sol–gel processing and sintering of yttrium aluminum garnet, *J. Mater. Sci.*, **31**:3453–3458 (1996).

- [37] F. Miyaji, Y. Kono, and Y. Suyama, Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite, *Mater. Res. Bull.*, **40**:209–220 (2005).
- [38] H. H. Mohamed, C. B. Mendive, R. Dillert, and D. W. Bahnemann, Kinetic and mechanistic investigations of multielectron transfer reactions induced by stored electrons in TiO₂ nanoparticles: A stopped flow study, *J. Phys. Chem. A*, **115**(11):2139–2147, 2011.
- [39] I. Muliulienė, S. Mathur, D. Jasaitis, H. Shen, V. Sivakov, R. Rapalavičiūtė, A. Beganskienė, and A. Kareiva, Evidence of the formation of mixed-metal garnets via sol-gel synthesis, *Opt. Mater.*, **22**, 241–250 (2003).
- [40] K. Muraleedharan, V. M. A. Mujeeb, M. H. Aneesh, T. Gangadevi, and M. P. Kannan, Effect of pre-treatments on isothermal decomposition kinetics of potassium metaperiodate, *Thermochimica Acta*, **510**(1–2):160–167, 2010.
- [41] A. Perejon, P. E. Sanchez-Jimenez, J. M. Criado, and L. A. Perez-Maqueda, Kinetic analysis of complex solid-state reactions. A new deconvolution procedure, *J. Phys. Chem. B*, **115**(8):1780–1791, 2011.
- [42] W. Preis, Modelling of surface exchange reactions and diffusion in composites and polycrystalline materials, *Montash. Chemie*, **140**(9):1059–1068, 2009.
- [43] R.C. Pullar, M.D. Taylor, and A.K. Bhattacharya, The sintering behaviour, mechanical properties and creep resistance of aligned polycrystalline yttrium aluminium garnet (YAG) fibres, produced from an aqueous sol-gel precursor, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**:1747–1758 (1999).
- [44] A.P. Purmal, Empirinė kinetika (Formalioji, fenomenologinė kinetika), mokymo priemonė, Maskva, Maskvos fizikos-technikos institutas, 2000 (rusų k.).
- [45] S.R. Ramanan and R. Venkatesh, A study of hydroxyapatite fibers prepared via sol-gel route, *Mater. Lett.*, **58**:3320–3323 (2004).

- [46] R.V.G. Rao, U. Bandyopadhyay, and R. Venkatesh, A new approach in the estimation of diffusion-coefficient and its pressure derivative in liquids, *Physica Status Solidi B – Basic Research*, **181**(1):1–5 (1994).
- [47] A. A. Samarskii, *The Theory of Difference Schemes*, Marcel Dekker, New York, 2001.
- [48] M. Shir Khanzadeh, Microneedles coated with porous calcium phosphate ceramics: effective vehicles for transdermal delivery of solid trehalose, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **16**:37–45 (2005).
- [49] Z. Sun, D. Yuan, H. Li, X. Duan, H. Sun, Z. Wang, X. Wei, H. Xu, C. Luan, D. Xu, and M. Lv, Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) by a new sol–gel method, *J. Alloys Comp.*, **379**(1–2), L1–L3 (2004).
- [50] H. Takaba, T. Suzuki, S. Nakao, Estimation of diffusion coefficient and permeance of aromatic molecules in silicalite and MgZsm-5 using quantum calculation and dynamic Monte Carlo simulation, *Fluid Phase Equilibria*, **219**(1):11–18 (2004).
- [51] H. Tanaka, Thermal analysis and kinetics of solid state reactions, *Thermochim. Acta*, **267**:29–44 (1995).
- [52] A.C. Tas and F. Aldinger, Formation of apatitic calcium phosphates in a Na-K-phosphate solution of pH 7.4, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **16**:167–174 (2005).
- [53] C.W. Thiel, H. Cruguel, Y. Sun, G.J. Lapeyre, R.M. Macfarlane, R.W. Equall, and R.L. Cone, Systematics of 4f electron energies relative to host bands by resonant photoemission of rare earth doped optical materials, *J. Lumin.*, **94–95**:1–6 (2001).

- [54] T. Tsuda, S. Kitagawa, T. Ono, and M. Maeda, Novel instrumentation for measurement of diffusion coefficient by capillary zone electrophoresis and its application to aqua lathanide ions, *J. Capillary Electrophor.*, **4**(3):113–116 (1997).
- [55] M. Vallet-Regi, Ceramics for medical applications, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2**:97–108 (2001).
- [56] H.K. Varma and S.S. Babu, Synthesis of calcium phosphate bioceramics by citrate gel pyrolysis method, *Ceram. Int.*, **31**:109–114 (2005).
- [57] S. Vyazovkin and C.A. Wight, Kinetics in solids, *Ann. Rev. Physic. Chem.* **48**:125–149 (1997).
- [58] F. Xia, J. Brugger, and A. Pring, Arsenian pyrite formation: Solid-state diffusion or dissolution-reprecipitation replacement?, In: *Smart Science for Exploration and Mining, Proc. 10th Biennial SGA Meeting of The Society for Geology Applied to Mineral Deposits, Ed. by P. J. Williams et al.*, **2**:700–702, 2010.
- [59] M. Yada, M. Ohya, M. Machida, and T. Kijima, Synthesis of porous yttrium aluminium oxide templated by dodecyl sulfate assemblies, *Chem. Commun.*, **18**:1941–1942 (1998).
- [60] J.-M. Yang, S.M. Jeng, and S. Chang, Fracture behavior of directionally solidified $Y_3Al_5O_{12}/Al_2O_3$ eutectic fiber, *J. Am. Ceram Soc.*, **79**(5):1218–1222 (1996).
- [61] X. Zhang, H. Liu, W. He, J. Wang, X. Li, and R.I. Boughton, Synthesis of monodisperse and spherical YAG nanopowder by a mixed solvothermal method, *J. Alloys Comp.*, **372**(1–2):300–303 (2004).
- [62] H. Zreiqat, R. Roest, S. Valenzuela, A. Milev, and B. Ben-Nissan, Human bone derived cell (HBDC) behaviour of sol-gel derived carbonate hydroxyapatite coatings on titanium alloy substrates, *Bioceramics*, **17**(1):541–544 (2005).