

# Itrio aliuminio granato sintezės kompiuterinis modeliavimas

Mažvydas Mackevičius<sup>1</sup>, Feliksas Ivanauskas<sup>2</sup>,  
Aivaras Kareiva<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Matematikos ir informatikos institutas*

Akademijos 4, LT-08663 Vilnius

<sup>2</sup>*Vilniaus universitetas, Matematikos ir informatikos fakultetas*

Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius

<sup>3</sup>*Vilniaus universitetas, Chemijos fakultetas*

Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius

E. paštas: mazvydasmackevicius@gmail.com; feliksas.ivanauskas@mif.vu.lt

E. paštas: aivaras.kareiva@chf.vu.lt

**Santrauka.** Šiame darbe dvimačio modelio pagrindu mes įvertiname difuzijos ir reakcijos greičio koeficientus itrčio aliuminio granato sintezėje prie aukštų temperatūrų.

**Raktiniai žodžiai:** Itrčio aliuminio granatas, sintezė, modeliavimas.

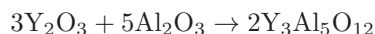
## 1 Įvadas

Itrčio aliuminio granatas ( $2Y_3Al_5O_{12}$ , YAG) yra plačiai naudojama optinė medžiaga, turi daugybę unikalių optinių savybių (žr., pavyzdžiui, [1]). YAG milteliai gali būti pagaminti skirtingais metodais, tokiais kaip kietafazių reakcijų, zolių-gelių ir kiti metodai. Sąlygos, prie kurių galimas monofazis YAG susiformavimas, labiausiai priklauso nuo sintezės metodo. Pavyzdžiui, keičiant kietafazių reakcijų sintezės metodą zolių-gelių metodu, YAG susiformavimui reikalinga temperatūra nukrenta nuo  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  iki  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

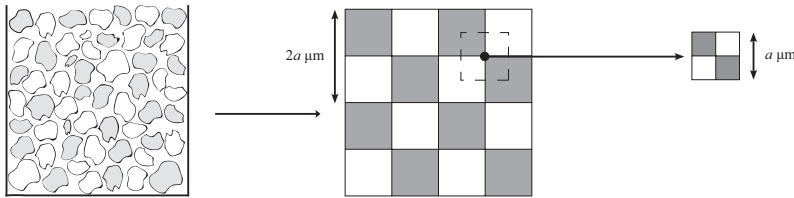
Matematinis YAG sintezės modelis vienmačiu atveju buvo nagrinėtas darbuose [2, 3, 4, 5]. Šiame darbe sintezės modelis yra dvimatis. Sprendžiame atvirkštinį uždavinį, naudodami žinomus laboratorinių bandymų duomenis, tokius kaip sintezės laikas, reagentų matmenys ir sintezės tipas. Ieškome nežinomų modelio parametrų – difuzijos ir reakcijos koeficientų.

## 2 Matematinis modelis

Sintezės modeliavimui naudojame antrąjį Fick'o dėsnį ir reakciją



aprašančią netiesinę sąveiką, grindžiamą veikiančių masių dėsnium. Be to, laikome, kad reakcijos pradžioje dviejų reagentų dalelės plokštumoje išsidėsčiusios ne chaotiškai, o periodiškai – „šachmatine“ tvarka (žr. 1 pav.). Mūsų modelyje reagentų



**1 pav.** Reakcijos tūris  $V = (0, a) \times (0, a)$ ,  $a = 1 \mu\text{m}^3$  taikant zolių-gelių metodą ir  $a = \sqrt{10} \mu\text{m}^3$  – kietafazių reakcijų metodą.

koncentracijos  $c_i(x, t)$ ,  $x = (x_1, x_2) \in V = (0, a) \times (0, a)$ ,  $t > 0$ , tenkina diferencialinių lygčių sistemą

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \sum_{j=1}^2 D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x_j^2} - \frac{1}{5} k c_1 c_2, \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \sum_{j=1}^2 D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x_j^2} - \frac{1}{3} k c_1 c_2, \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_3}{\partial t} = \sum_{j=1}^2 D_3 \frac{\partial^2 c_3}{\partial x_j^2} + \frac{2}{15} k c_1 c_2, \quad (3)$$

su pradinėmis sąlygomis

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

ir kraštinėmis sąlygomis

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

Čia  $D_i$  ir  $c_i$  yra  $i$ -tojo reagento difuzijos koeficientas ir koncentracija, o  $k$  – reakcijos greičio koeficientas. Mes laikysime, kad visų reagentų difuzijos koeficientai vienodi:  $D_1 = D_2 = D_3 = D$ .

Pagrindinis tikslas yra išanalizuoti sąryšius tarp koeficientų  $k$  ir  $D$  dvimačiame modelyje prie įvairių temperatūrų  $T = 1000^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  ir  $1600^\circ\text{C}$ . Pagrindinis parametras, kuriuo remiantis, ieškomas funkcinis sąryšis tarp  $D$  ir  $k$ , yra reakcijos puslaikis  $t_{1/2}$ , t.y., laikas, per kurį sureaguoja pusė reagentų:

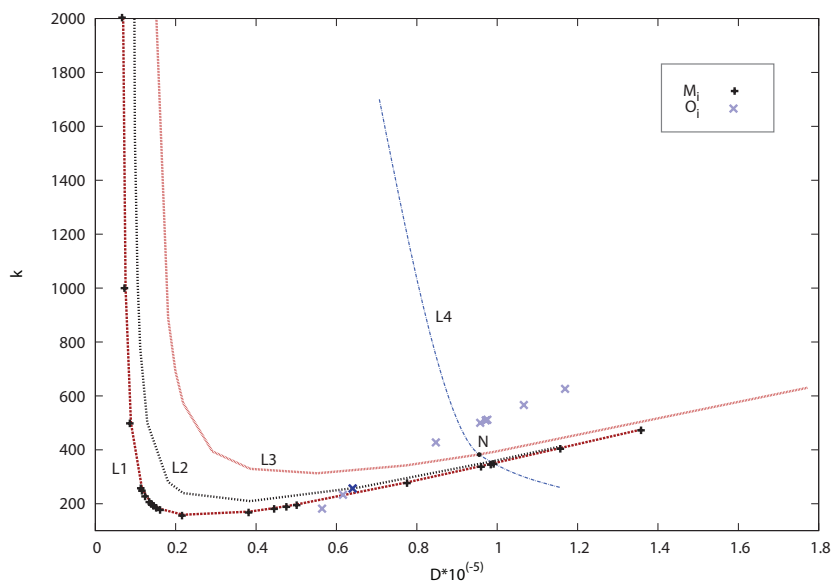
$$\int_V (c_1(x, t_{1/2}) + c_2(x, t_{1/2})) dx = \frac{1}{2} \int_V (c_1(x, 0) + c_2(x, 0)) dx. \quad (4)$$

Šis parametras gaunamas iš realių laboratorinių eksperimentų. Atitinkamos poros ( $D, k$ ) reikšmės gaunamos sprendžiant lygčių sistemą (1)–(3) išreikštiniais baigtinių skirtumų metodais [6]. Po to, naudodamiesi Arrhinius'o dėsniumi

$$D = D_0 \exp \left\{ -\frac{E_D}{RT} \right\}, \quad (5)$$

$$k = k_0 \exp \left\{ -\frac{E_A}{RT} \right\}, \quad (6)$$

randame nežinomus parametrus  $E_D$ ,  $E_A$ ,  $D_0$ ,  $k_0$ . Čia  $E_D$  – difuzijos aktyvavimo energija,  $E_A$  – reakcijos aktyvavimo energija,  $D_0$ ,  $k_0$ ,  $R = 8.314472$  – konstantos.



2 pav.  $D$  ir  $k$  sąryšiai prie skirtingų temperatūrų.

### 3 Skaičiavimai

Difuzijos ir reakcijos greičių koeficientų skaičiavimai išskaidyti į kelis žingsnius.

Pirmiausia mes skaičiuojame reikšmes  $D$  ir  $k$  zolių-gelių ir kietafazių reakcijų metodais prie skirtingų temperatūrų kol bus tenkinama atitinkamo puslaikio sąlyga (4). Rezultatai pateikti 2 pav. Kreivės  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  rodo  $D$  ir  $k$  sąryšius temperatūroms  $T = 1000^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  ir  $1600^\circ\text{C}$  naudojant zolių-gelių metodą, o kreivė  $L_4$  vaizduoja reikšmes prie temperatūros  $T = 1600^\circ\text{C}$  naudojant kietafazių reakcijų metodą. Kreivių  $L_3$  ir  $L_4$  sankirtos taškas  $N$  vienareikšmiškai apibrėžia  $D$  ir  $k$  prie  $T = 1600^\circ\text{C}$ :

$$N = (0.96 \cdot 10^{-5}, 383).$$

Toliau skaičiuojami koeficientai  $E_D$ ,  $E_A$ ,  $D_0$ ,  $k_0$ . Tam kreivėje  $L_1$  parenkami taškai  $M_i$ , randami kompiuterinio modeliavimo pagalba, puslaikį kiek galima priartinant prie realaus reakcijos puslaikio – 8 val. (žr. 2 pav.):

$$\begin{aligned} M_i = & (1.36 \cdot 10^{-5}, 474), (1.16 \cdot 10^{-5}, 406), (0.99 \cdot 10^{-5}, 350), (0.98 \cdot 10^{-5}, 348), \\ & (0.96 \cdot 10^{-5}, 340), (0.78 \cdot 10^{-5}, 280), (0.45 \cdot 10^{-5}, 184), (0.5 \cdot 10^{-5}, 198), \\ & (0.48 \cdot 10^{-5}, 191). \end{aligned}$$

Kiekvienai porai  $N$ ,  $M_i$ , nustatome nežinomuosius  $E_D^i$ ,  $E_A^i$ ,  $D_0^i$ ,  $k_0^i$ , naudodami (5) sąryšius. Naudodami gautąsias  $E_D^i$ ,  $E_A^i$ ,  $D_0^i$ ,  $k_0^i$  reikšmes ir vėl pasinaudoję (5), apskaičiuojame  $D$  ir  $k$  temperatūrai  $T = 1200^\circ\text{C}$  bei gauname naujus taškus  $O_i = O(D, k)_i$ :

$$\begin{aligned} O_i = & (1.17 \cdot 10^{-5}, 626), (1.07 \cdot 10^{-5}, 566), (0.98 \cdot 10^{-5}, 511), (0.97 \cdot 10^{-5}, 509), \\ & (0.96 \cdot 10^{-5}, 500), (0.85 \cdot 10^{-5}, 427), (0.62 \cdot 10^{-5}, 233), (0.66 \cdot 10^{-5}, 275), \\ & (0.64 \cdot 10^{-5}, 256). \end{aligned}$$

Lygindami taškus  $O_i$  su kreive  $L_2$ , pasirenkame jai artimiausią tašką  $O_i$ , t.y.

$$D = 0.64 \cdot 10^{-5}, \quad k = 256.$$

Apskaičiavę šias  $D$  ir  $k$  reikšmes atitinkančias vienintelės nežinomųjų koeficientų  $E_D$ ,  $E_A$ ,  $D_0$ ,  $k_0$  reikšmes, gauname tokią  $D$  ir  $k$  priklausomybę nuo temperatūros:

$$D = 4.19 \cdot 10^{-5} \exp \left\{ - \frac{2,29 \cdot 10^4}{RT} \right\},$$

$$k = 1,67 \cdot 10^2 \exp \left\{ - \frac{2,29 \cdot 10^4}{RT} \right\}.$$

## 4 Išvados

Šiame darbe matematinio dvimačio YAG sintezės modelio pagrindu sprendėme atvirkštinį uždavinį – naudodami tokius žinomus laboratorinių bandymų duomenis kaip sintezės reakcijos laikas, reagentų matmenys bei sintezės tipas ir spėdami trimatę reakcijos difuzijos lygtį, apskaičiavome difuzijos ir reakcijos greičio koeficientus itrio aluminio granato sintezėje prie aukštų temperatūrų.

## Literatūra

- [1] 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.
- [2] F. Ivanauskas, A. Kareiva, B. Lapcun. Itrio aluminio granato sintezės kompiuterinis modeliavimas. *Liet. mat. rink.*, 2003.
- [3] F. Ivanauskas, A. Kareiva and B. Lapcun. On the modeling of solid state reactions. synthesis YAG. *J. Math. Chemistry*, **37**(4):365–476, 2005.
- [4] 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.
- [5] F. Ivanauskas, A. Kareiva and B. Lapcun. Computational modeling of the YAG synthesis. *J. Math. Chemistry*, **46**(2):427–442, 2009.
- [6] A.A. Samarskii. *The Theory of Difference Schemes*. Marcel Dekker, New York, 2001.

## SUMMARY

### Computer modeling of yttrium aluminium garnet

M. Mackevičius, F. Ivanauskas, A. Kareiva

On the basis of a two-dimesional model, we estimate diffusion and reaction rates of the yttrium aluminium garnet synthesis at high temperatures.

*Keywords:* Yttrium aluminium garnet, synthesis, computer modeling.