

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
MATEMATIKOS IR INFORMATIKOS FAKULTETAS  
PROGRAMŲ SISTEMŲ STUDIJŲ PROGRAMA

**Medžiagų maišymo modeliavimas cheminėse  
reakcijose**

**Modelling the mixing of reagents in chemical reactions**

Kursinis darbas

Atliko: 4 kurso 3 grupės studentas

Arnas Vaicekauskas

Darbo vadovas: Asist. Dr. Rokas Astrauskas

Vilnius – 2025

# Turinys

ĮVADAS .....	3
1. YAG REAKCIJOS MATEMATINIS MODELIAVIMAS .....	4
2. MATEMATINIS MODELIS .....	5
3. SKAITINIS MODELIS .....	7
3.1. Erdvės diskretizavimas .....	7
3.2. Dviejų dimensijų skaitinis modelis .....	8
3.3. Modelio skaitinis stabilumas .....	9
4. PROGRAMOS SUDARYMAS IR REZULTATAI .....	12
4.1. Modelio rezultatai .....	13
4.2. Programos korektiškumo tikrinimas .....	14
5. MAIŠYMO MODELIAVIMAS .....	17
5.1. Reakcijos stabdymo sąlyga .....	17
5.2. Atsitiktinis maišymas .....	17
5.3. Atsitiktinio maišymo rezultatai.....	19
5.4. Tobulas maišymas .....	20
5.5. Maišymo modeliavimas didesnėje erdvėje .....	22
REZULTATAI IR IŠVADOS .....	24
ŠALTINIAI .....	25

## Įvadas

Itrio aliuminio granato YAG kristalai legiruoti su neodimio arba kitų lantanoidų jonais yra naudojami kaip kietakūnių lazerių aktyviosios terpės dėl savo geidžiamų optinių savybių. Šios medžiagos lazeriai yra dažnai taikomi gamybos ir medicinos srityse [DY08; VPB<sup>+</sup>21]. Šiai medžiagai sintezuoti yra žinoma keletas būdų, tačiau kietafazės reakcijos metodas yra lengviausiai pritaikomas pramoninei gamybai [BG07; ZLH<sup>+</sup>05]. Praktikoje, YAG sintezė, kietafazės reakcijos metodu, užtrunka mažiausiai kelias valandas priklausomai nuo temperatūros, kurioje vykdomas atkaitinimo procesas [MIK<sup>+</sup>12]. Yra žinoma, kad chemikai bando spartinti šią reakciją periodiškai išmaišydami reagentus.

Ivanauskas et al [IKL05] pasiūlė matematinį kietafazės YAG reakcijos modelį ir nustatė reakcijos greičio ir difuzijos konstantas prie tam tikrų temperatūrų, tačiau šis modelis nemodeliuoja minėto išmaišymo proceso. Kompiuterinis modelis, apimantis išmaišymo procesą, galėtų padėti efektyviau suprasti kokią įtaką maišymas turi šiam procesui ir jo trukmei. Šiame darbe įgyvendinsime kompiuterinį reakcijos modelį, pateiksime porą skirtingų išmaišymo modelių ir juos integruosime į kompiuterinį modelį. Nagrinėsime modelio teorinį stabilumą ir modelio rezultatų korektiškumą. Pateiksime ir išanalizuosime įvairiai agreguotus modelio rezultatus.

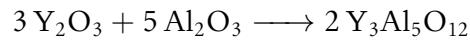
Šio **darbo tikslas** yra sukurti kompiuterinį YAG reakcijos maišymo modelį ir jį ištirti.

Iškelti darbo uždaviniai:

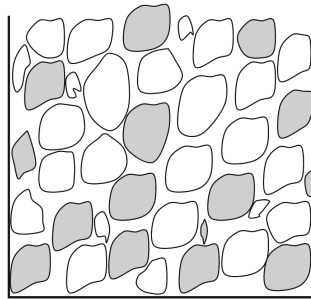
1. Sukurti kompiuterinį YAG reakcijos modelį
2. Patikrinti kompiuterinio modelio rezultatų korektiškumą
3. Papildyti kompiuterinį modelį su maišymo procesu
4. Ištirti kompiuterinio modelio rezultatus

# 1. YAG reakcijos matematinis modeliavimas

Šiame darbe yra modeliuojama kietafazė reakcija, kurios metu reaguodami itrio ir aliuminio oksidai sudaro itrio aliuminio granato kristalus arba tiesiog YAG:

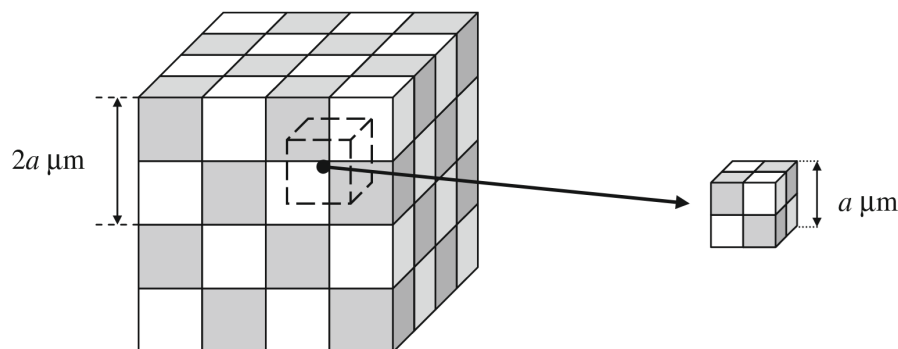


Prieš pradedant reakciją metalų oksidai yra sutrinami iki smulkiagrūdžių miltelių ir maišomi kol susidaro homogeniškas mišinys. Metalų oksidų mišinys yra nuolat kaitinamas 1600°C laipsnių temperatūroje ir periodiškai maišomas. Eksperimentiniu būdu išmatuota, kad individualių mikrodalelių turiai prie 1600°C temperatūros siekia apie  $10\mu\text{m}^3$  [IKL09]. Tokioje temperatūroje metalų oksidai lydosi ir vyksta medžiagų difuzija, todėl reakcijos produktas formuojasi ties mikrodalelių sienelėmis.



1 pav. Priartinto metalų oksidų mišinio iliustracija [IKL09]

Verta paminėti, kad 1-ame pavyzdyje matoma iliustracija nėra iki galo tiksli, yra žinoma, kad mikrodalelės yra išsidėsčiusios glaudžiai. [IKL05] Ivanauskas et al pasiūlė modelį, kuriame mikrodalelės yra laikomos kubo arba kvadrato formos priklausomai nuo dimensijos, kurioje modeliuojama reakcija. Laikoma, kad dalelės erdvėje yra periodiškai pasikartojančios, todėl užtenka modeliuoti mažą sritį, kurioje susiduria skirtingų medžiagų dalelės.



2 pav. Periodiškas reakcijos erdvės modelis, čia dalelės tūris  $V = a^3 = 10\mu\text{m}$  [IKL09]

Vykstant reakcijai, chemikai periodiškai ištraukia reagentus iš krosnies, kurioje vyksta reakcija, todėl maišymas vyksta prie daug žemesnės temperatūros. Milteliai yra išmaišomi nepažeidžiant mikrodalelių struktūros - t. y. maišoma taip, kad mikrodalelės neskiltų.

## 2. Matematinis modelis

Šiame darbe yra naudojamas YAG reakcijos modelis, kurį pasiūlė Ivanauskas et al [IKL05]. Yra žinoma, kad reakcijos produktas yra kristalas ir nedifunduoja, todėl difuzijos dėmens trečioje lygtyje nėra. Šis matematinis modelis yra reakcijos-difuzijos sistema, kuriai spręsti naudojamas išreikštinių baigtinių skirtumų metodas [PTV<sup>+</sup>07]. Procesas yra modeliuojamas dviejose dimensijose – stačiakampio srityje.

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -3kc_1c_2 + D \left( \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_1}{\partial y^2} \right) \quad (1a)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = -5kc_1c_2 + D \left( \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_2}{\partial y^2} \right) \quad (x, y, t) \in \Omega \times [0, T] \quad (1b)$$

$$\frac{\partial c_3}{\partial t} = 2kc_1c_2 \quad (1c)$$

Čia  $c_1, c_2, c_3$  yra medžiagų koncentracija,  $t$  – laikas,  $T$  – proceso trukmė,  $W$  – stačiakampio plotis,  $H$  – stačiakampio aukštis,  $D$  – medžiagų  $c_1$  ir  $c_2$  difuzijos konstanta,  $k$  – reakcijos greičio konstanta,  $\Omega = (0, W) \times (0, H)$  – stačiakampio sritis, kurioje vyksta reakcija. Srities  $\Omega$  kraštinę žymėsime  $\partial\Omega$ :

$$\partial\Omega = \{0, W\} \times [0, H] \cup [0, W] \times \{0, H\}$$

Šios sistemos modelis yra uždaras – medžiagos neprateka pro stačiakampio srities kraštinę  $\partial\Omega$ , t. y. taikoma Neumano kraštinė sąlyga:

$$\nabla c_m(x, y, t) \cdot \vec{n} = 0, \quad (x, y) \in \partial\Omega \quad t \in [0, T] \quad m = 1, 2, 3 \quad (2)$$

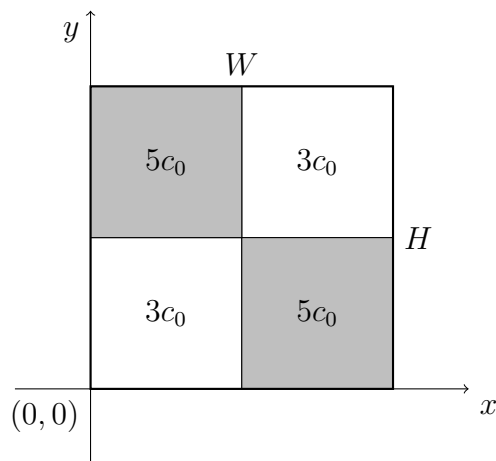
Čia  $\nabla c_m$  yra medžiagos  $c_m$  gradientas, o  $\vec{n}$  – paviršiaus  $\partial\Omega$  normalė. Išskleidus kraštines sąlygas (2) dviejose dimensijose gauname:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_m}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial c_m}{\partial x} \Big|_{x=W} = 0 \quad y \in [0, H] \quad t \in [0, T] \quad m = 1, 2, 3 \\ \frac{\partial c_m}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{\partial c_m}{\partial y} \Big|_{y=H} = 0 \quad x \in [0, W] \quad t \in [0, T] \quad m = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (3)$$

Ruošiant medžiagas reakcijai yra sudaromas stoichiometrinis medžiagų mišinys, todėl matematiniam modeliui yra taikomos šios pradinės sąlygos:

$$\begin{aligned}
 c_1(x, y, 0) &= \begin{cases} 3c_0, & \text{jei } (x, y) \in \Omega_1 \\ 0, & \text{kitaip} \end{cases} & \Omega_1 &= (0, \frac{W}{2}] \times (0, \frac{H}{2}] \cup [\frac{W}{2}, W) \times [\frac{H}{2}, H) \\
 c_2(x, y, 0) &= \begin{cases} 5c_0, & \text{jei } (x, y) \in \Omega_2 \\ 0, & \text{kitaip} \end{cases} & \Omega_2 &= (0, \frac{W}{2}) \times (\frac{H}{2}, H) \cup (\frac{W}{2}, W) \times (0, \frac{H}{2}) \quad (4) \\
 c_3(x, y, 0) &= 0 & (x, y) &\in \bar{\Omega} = \Omega \cup \partial\Omega
 \end{aligned}$$

Čia  $3c_0$  ir  $5c_0$  atitinkamai yra medžiagų  $c_1$  ir  $c_2$  dalelių tankiai.



3 pav. Sistemos pradinės sąlygos srityje  $\Omega$ . Tamsesnė spalva žymi sritį  $\Omega_2$ , o šviesesnė  $\Omega_1$

### 3. Skaitinis modelis

#### 3.1. Erdvės diskretizavimas

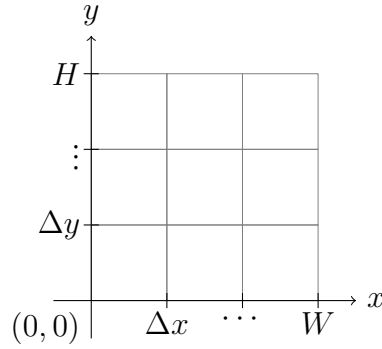
Sudarydami tinklėlį skaitiniam modeliui, padaliname stačiakampę erdvę  $\Omega$  į  $N \times M$  taškų, kurie yra nutolę vienas nuo kito fiksuotais atstumais  $\Delta x$  ir  $\Delta y$  atitinkamomis ašimis. Analogiškai, laiko erdvę  $[0, T]$  padalinsime į  $\tau + 1$  taškų, kurie vienas nuo kito yra nutolę tolygiais  $\Delta t$  atstumais. Apibūdinta diskretų tinklėlį galima užrašyti taip:

$$\omega_W = \{x_i : x_i = i\Delta x, \quad i = 0, 1, \dots, N - 1\} \quad \Delta x = \frac{W}{N - 1} \quad (5)$$

$$\omega_H = \{y_j : y_j = j\Delta y, \quad j = 0, 1, \dots, M - 1\} \quad \Delta y = \frac{H}{M - 1} \quad (6)$$

$$\omega_\tau = \{t_n : t_n = n\Delta t, \quad n = 0, 1, \dots, \tau\} \quad \Delta t = \frac{T}{\tau} \quad (7)$$

$$\omega = \omega_W \times \omega_H \times \omega_\tau \quad (8)$$



4 pav. Diskretizuota erdvė

### 3.2. Dviejų dimensijų skaitinis modelis

Remiantis išreikštinu baigtinių skirtumų metodu pakeisime sistemos (1) lygtis su išvestinių aproksimacijomis gautomis skleidžiant išvestines pagal Teiloro eilutę.

$$\left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_{x=x_i, y=y_j, t=t_n} = \frac{c_{i,j}^{n+1} - c_{i,j}^n}{\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t) \quad (9a)$$

$$\left. \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right|_{x=x_i, y=y_j, t=t_n} = \frac{c_{i-1,j}^n - 2c_{i,j}^n + c_{i+1,j}^n}{(\Delta x)^2} + \mathcal{O}((\Delta x)^2) \quad (9b)$$

$$\left. \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right|_{x=x_i, y=y_j, t=t_n} = \frac{c_{i,j-1}^n - 2c_{i,j}^n + c_{i,j+1}^n}{(\Delta y)^2} + \mathcal{O}((\Delta y)^2) \quad (9c)$$

Išstate aproksimacijų išraiškas gauname dvimatį skaitinį modelį:

$$\begin{aligned} \frac{c_{1,i,j}^{n+1} - c_{1,i,j}^n}{\Delta t} &= -3kc_{1,i,j}^n c_{2,i,j}^n \\ &+ D \left( \frac{c_{1,i-1,j}^n - 2c_{1,i,j}^n + c_{1,i+1,j}^n}{(\Delta x)^2} + \frac{c_{1,i,j-1}^n - 2c_{1,i,j}^n + c_{1,i,j+1}^n}{(\Delta y)^2} \right) \end{aligned} \quad (10a)$$

$$\begin{aligned} \frac{c_{2,i,j}^{n+1} - c_{2,i,j}^n}{\Delta t} &= -5kc_{1,i,j}^n c_{2,i,j}^n \\ &+ D \left( \frac{c_{2,i-1,j}^n - 2c_{2,i,j}^n + c_{2,i+1,j}^n}{(\Delta x)^2} + \frac{c_{2,i,j-1}^n - 2c_{2,i,j}^n + c_{2,i,j+1}^n}{(\Delta y)^2} \right) \end{aligned} \quad (10b)$$

$$\frac{c_{3,i,j}^{n+1} - c_{3,i,j}^n}{\Delta t} = 2kc_{1,i,j}^n c_{2,i,j}^n, \quad (10c)$$

Čia  $\Delta t$  - laiko žingsnis,  $\Delta x$  - diskrečios erdvės žingsnis  $x$  ašimi,  $\Delta y$  - diskrečios erdvės žingsnis  $y$  ašimi.  $c_{1,i,j}^n$ ,  $c_{2,i,j}^n$ ,  $c_{3,i,j}^n$  - atitinkamai pirmos, antros ir trečios medžiagų koncentracijos diskretizuotos erdvės tinklelio taške  $(x_i, y_i, t_n) \in \omega$ .



### 3.3. Modelio skaitinis stabilumas

Norint užtikrinti skaitinį programos stabilumą, reikia užtikrinti, kad visais laiko momentais, visuose diskretizuotos erdvės taškuose, visų medžiagų koncentracijos išliktų ne neigiamos. Šiai sąlygai išpildyti, užtenka pasirinkti pakankamai mažą laiko žingsnį  $\Delta t$ . Pirmiausia įvedame porą konstantų:

$$\mu_x = \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2}, \quad \mu_y = \frac{D\Delta t}{(\Delta y)^2}$$

Tada pertvarkome dviejų dimensijų skaitinį modelį (10) taip, kad kairėse lygčių pusėse liktų medžiagų koncentracija laiko momentu  $n + 1$ , o dešinėse lygčių pusėse sugrupuojame narius pagal medžiagų koncentraciją skirtinguose diskretizuotos erdvės taškuose:

$$c_{1,i,j}^{n+1} = \underbrace{(1 - 3k\Delta t c_{2,i,j}^n - 2(\mu_x + \mu_y))}_{R_1} c_{1,i,j}^n + \mu_x c_{1,i-1,j}^n + \mu_x c_{1,i+1,j}^n + \mu_y c_{1,i,j-1}^n + \mu_y c_{1,i,j+1}^n \quad (11a)$$

$$c_{2,i,j}^{n+1} = \underbrace{(1 - 5k\Delta t c_{1,i,j}^n - 2(\mu_x + \mu_y))}_{R_2} c_{2,i,j}^n + \mu_x c_{2,i-1,j}^n + \mu_x c_{2,i+1,j}^n + \mu_y c_{2,i,j-1}^n + \mu_y c_{2,i,j+1}^n \quad (11b)$$

$$c_{3,i,j}^{n+1} = c_{3,i,j}^n + 2k\Delta t c_{1,i,j}^n c_{2,i,j}^n \quad (11c)$$

Baziniu atveju, kai  $n = 0$ , medžiagų koncentracija visuose taškuose yra ne neigiama, kaip numatyta pradinėse sąlygose (4). Darome indukcijos hipotezės prielaidą, kad medžiagų koncentracija visuose diskretizuotos erdvės taškuose, laiko momentu  $n$  bus ne neigiama:

$$c_{m,i,j}^n \geq 0, \quad m = 1, 2, 3, \quad i = 0, 1, \dots, N-1, \quad j = 0, 1, \dots, M-1 \quad (12)$$

Akivaizdu, kad lygtyje (11c), medžiagos koncentracija  $c_{3,i,j}^{n+1}$  bus ne neigiama:

$$\Delta t > 0 \wedge c_{m,i,j}^n \geq 0 \implies c_{3,i,j}^{n+1} = c_{3,i,j}^n + 2\Delta t c_{1,i,j}^n c_{2,i,j}^n \geq 0$$

Pirmos medžiagos lygtyje (11a), galima pastebėti, kad dėmenys su medžiagų koncentracijomis iš aplinkinių diskretizuotos erdvės taškų visada bus ne neigiami dėl prielaidos (12) ir fakto, kad  $\mu_x > 0$  ir  $\mu_y > 0$ :

$$\mu_x c_{1,i-1,j}^n + \mu_x c_{1,i+1,j}^n + \mu_y c_{1,i,j-1}^n + \mu_y c_{1,i,j+1}^n \geq 0$$

Taigi,  $c_{1,i,j}^{n+1}$  ženklą lemia tik koeficientas  $R_1$ , todėl įvedame ribojimą, kad  $R_1 \geq 0$ . Analogiškai, iš antros medžiagos lygties (11b) gauname, kad  $R_2 \geq 0$  ir turime nelygybių sistemą:

$$\begin{cases} 1 - 3k\Delta t c_{2,i,j}^n - 2(\mu_x + \mu_y) \geq 0 \\ 1 - 5k\Delta t c_{1,i,j}^n - 2(\mu_x + \mu_y) \geq 0 \end{cases}, \quad i = 0, 1, \dots, N-1, \quad j = 0, 1, \dots, M-1 \quad (13)$$

Išreiškę nelygybes (13) per laiko žingsnį  $\Delta t$  gauname:

$$\begin{cases} \Delta t \leq (3kc_{2,i,j}^n + 2D((\Delta x)^{-2} + (\Delta y)^{-2}))^{-1} \\ \Delta t \leq (5kc_{1,i,j}^n + 2D((\Delta x)^{-2} + (\Delta y)^{-2}))^{-1} \end{cases} \quad (14)$$

Gautas nelygybes galima apjungti dėl jų panašios struktūros. Norint, kad apjungta nelygybė tenkintų sistemą (14), reikia išrinkti mažiausią įmanomą laiko žingsnį  $\Delta t$ , o taip bus tada, kai trupmenos vardiklis bus kuo įmanoma didesnis. Dėl to gauta nelygybė įgaus formą:

$$\Delta t \leq (\max(3kc_{2,i,j}^n, 5kc_{1,i,j}^n) + 2D((\Delta x)^{-2} + (\Delta y)^{-2}))^{-1} \quad (15)$$

Taigi, parodėme, kad su pakankamai mažu laiko žingsniu  $\Delta t$  išvengiame neigiamų sprendinio reikšmių. Tačiau čia sustoti būtų nenaudinga, nes turime rekursyvią priklausomybę – norint pasirinkti  $\Delta t$ , reikia žinoti maksimalią medžiagų reikšmę simuliacijoje, o jai sužinoti reikia atlikti simuliaciją su pasirinktu laiko žingsniu  $\Delta t$ .

Parodysime, kad galima panaikinti laiko žingsnio priklausomybę nuo laiko momento  $n$  ir kad  $\Delta t$  priklauso tik nuo pradinių sąlygų  $c_{1,i,j}^0$  ir  $c_{2,i,j}^0$ . Medžiagos kiekį sistemoje galima gauti integravus medžiagos koncentraciją erdvėje:

$$q = \int_{\Omega} c dV \quad (16)$$

Iš čia galime išvesti išraišką medžiagos kiekio pokyčiui per laiką:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} c dV = \int_{\Omega} \frac{\partial c}{\partial t} dV, \quad (17)$$

Įstatome pirmų dviejų medžiagų lygtis iš matematinio modelio (1) ir gauname lygtis pirmos  $q_1$  ir antros  $q_2$  medžiagos kiekio pokyčiams per laiką:

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = -3k \int_{\Omega} c_1 c_2 dV + D \int_{\Omega} \Delta c_1 dV = -3k \int_{\Omega} c_1 c_2 dV + D \int_{\Omega} \nabla \cdot (\nabla c_1) dV \quad (18)$$

$$\frac{\partial q_2}{\partial t} = -5k \int_{\Omega} c_1 c_2 dV + D \int_{\Omega} \Delta c_2 dV = -5k \int_{\Omega} c_1 c_2 dV + D \int_{\Omega} \nabla \cdot (\nabla c_2) dV \quad (19)$$

Pagal Gauso–Ostrogradskio divergencijos teoremą ir kraštinę sąlygą (2) gauname, kad:

$$\int_{\Omega} \nabla \cdot (\nabla c_m) dV = \int_{\partial\Omega} \nabla c_k \cdot \vec{n} dS = 0, \quad m = 1, 2 \quad (20)$$

Todėl pirmos ir antros medžiagų kiekio pokytis per laiką bus ne teigiamas:

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = -3k \int_{\Omega} c_1 c_2 dV \leq 0 \quad (21a)$$

$$\frac{\partial q_2}{\partial t} = -5k \int_{\Omega} c_1 c_2 dV \leq 0 \quad (21b)$$

Tai reiškia, kad maksimalios pirmos ir antros medžiagų reikšmės bus laiko momente  $n = 0$ , tad nelygybę galime suprastinti iki šios formos:

$$\Delta t \leq (\max(3kc_{2,i,j}^0, 5kc_{1,i,j}^0) + 2D((\Delta x)^{-2} + (\Delta y)^{-2}))^{-1} \quad (22)$$

Laiko žingsnis čia vis dar priklauso nuo diskretizuotos erdvės koordinatės  $(i, j)$ , tačiau nesunku pastebėti, kad užtenka parinkti didžiausią reikšmę iš kiekvienos pradinės sąlygos – tokiu būdu laiko žingsnis gausis mažiausias. Iš pradinės sąlygos (4) turime:

$$\max c_{1,i,j}^0 = 3c_0, \quad i = 0, 1, \dots, N-1, \quad j = 0, 1, \dots, M-1$$

$$\max c_{2,i,j}^0 = 5c_0, \quad i = 0, 1, \dots, N-1, \quad j = 0, 1, \dots, M-1$$

Taigi, kad simuliacija išliktų skaitiškai stabili, reikia, kad laiko žingsnis  $\Delta t$  tenkintų šią nelygybę.

$$\Delta t \leq (15kc_0 + 2D((\Delta x)^{-2} + (\Delta y)^{-2}))^{-1} \quad (23)$$

## 4. Programos sudarymas ir rezultatai

Pagal dviejų dimensijų skaitinį modelį (10) sudarytas uždavinį sprendžiantis skriptas ir kiti pagalbiniai skriptai duomenims vaizduoti ir tikrinti. Skriptai rašomi *Python* programavimo kalba, naudojant *NumPy*, *SciPy*, *Matplotlib* paketus.

Modelio rezultatai yra saugomi kaip atskiri *.npy* formato failai, kurie yra skirti saugoti *NumPy* masyvus. Dėl praktinių rezultatų panaudojimo ir tyrimo nebūtina saugoti informacijos apie visus laiko žingsnius, todėl išsaugotuose rezultatų failuose, simuliacijos kadrai laiko kryptimi gali būti praretinti iki tūkstančio kartų, priklausomai nuo pasirinktų parametrų. Pagalbiniai duomenų vaizdavimo skriptai šiuos duomenis agreguoja į grafikus, kurie išsaugomi *.png* formatu.

### Medžiagos kiekis

Dėl didelės rezultatų dimensijos būtų sunku interpretuoti grafiškai pavaizduotus sprendinio duomenis, todėl tyrimui yra naudinga vizualizuoti ir medžiagų kiekius sistemoje. Galime išskleisti formulę medžiagos kiekiui bendru atveju (16) ir gausime formulę diskrečiam atvejui [Str16]:

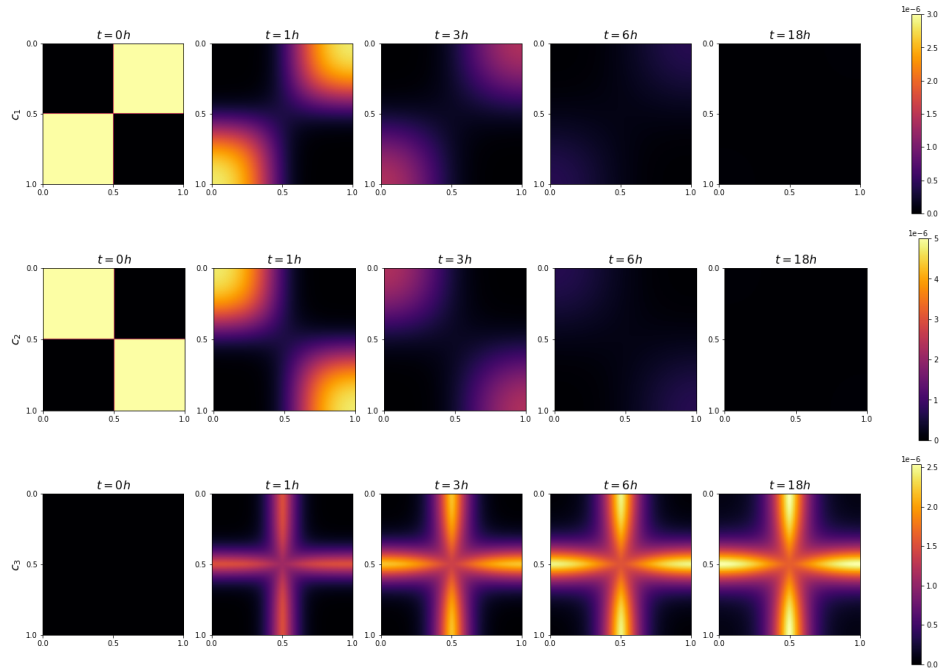
$$q(t) = \int_{\Omega} c \, dV = \int_0^W \int_0^H c(x, y, t) \, dy \, dx \quad (24)$$

Pakeičiam dvigubą integralą su dviguba Rymano suma ir gaunam, kad medžiagos  $c_m$  kiekis diskrečiu laiko momentu  $n$  yra:

$$q_{m,n} = \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{M-1} c_{m,i,j}^n \frac{W \cdot H}{N \cdot M} \quad m = 1, 2, 3 \quad (25)$$

Toliau nagrinėdami kompiuterinio modelio rezultatus naudosime šį žymėjimą. Šis indikatorius žymi kaip tam tikros medžiagos kiekis sistemoje keičiasi einant laikui, pavyzdžiui – pirma ir antra medžiagos reaguoja ir sukuria trečią medžiagą todėl turėtume matyti, kad pirmos ir antros medžiagos kiekiai per laiką mažėja, o trečios medžiagos kiekis per laiką auga.

## 4.1. Modelio rezultatai

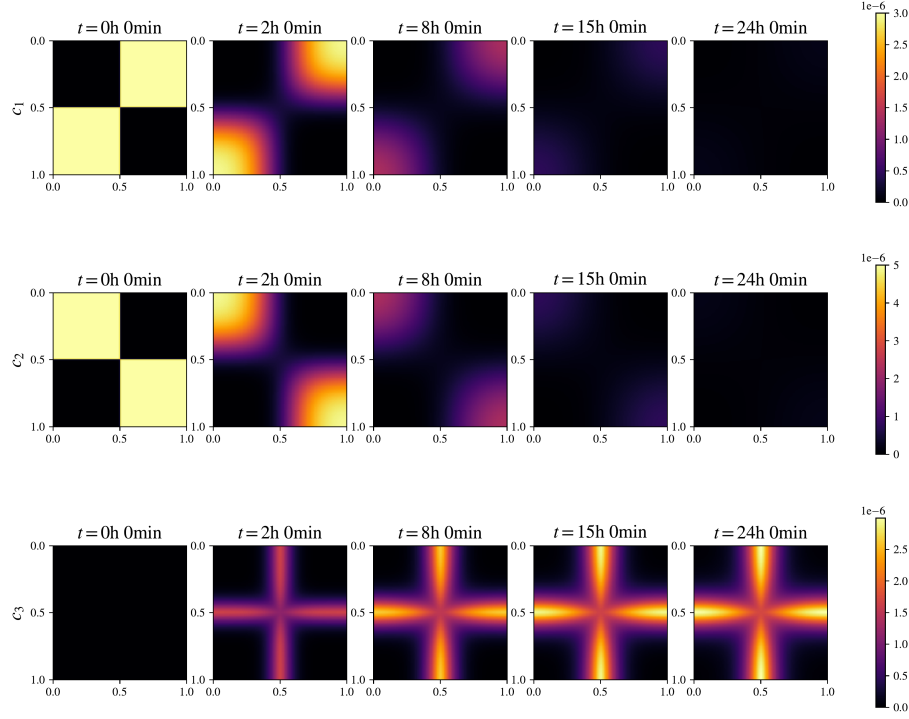


5 pav. Kompiuterinio modelio rezultato pavyzdys su parametrais gautais eksperimentiniu būdu, kai reakcija vyksta temperatūroje  $T = 1600^\circ C$  [MIK<sup>+</sup>12]. Parametrų reikšmės:

$$D = 28 \times 10^{-6} \frac{\mu m^2}{s}, W = \sqrt[3]{10} \mu m, H = \sqrt[3]{10} \mu m, \Delta x = \frac{\sqrt[3]{10}}{79} \mu m, \Delta y = \frac{\sqrt[3]{10}}{79} \mu m, k = 192 \frac{1}{\frac{g}{\mu m^3} \cdot s},$$

$$c_0 = 10^{-6} \frac{g}{\mu m^3}, \Delta t \approx 6.5157s - \text{pasirinktas pagal (23)}$$

5-ame pavyzdys vaizduoja kompiuterinio YAG reakcijos modelio rezultatus, kurie yra išdėstyti vertikalčiai kiekvienai medžiagai  $c_1, c_2, c_3$ . Kiekvienas kadrų stulpelis vaizduoja visų medžiagų koncentracijas tuo pačiu laiko momentu. Pavyzdyje nurodyti parametrai bus naudojami tolesniems pavyzdžiams ir nebus išreikštinai dar kartą nurodomi nebent jie keičiasi.



6 pav. Kompiuterinio modelio rezultato pavyzdys su parametrais gautais eksperimentiniu būdu, kai reakcija vyksta temperatūroje  $T = 1200^\circ C$  [MIK<sup>+</sup>12]. Parametrų reikšmės:

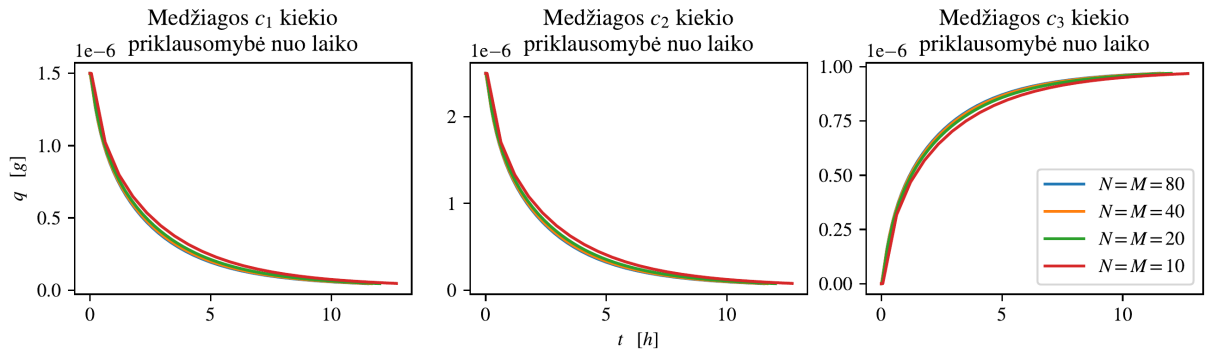
$$D = 10.5 \times 10^{-6} \frac{\mu m^2}{s}, k = 119 \frac{1}{\mu m^3 \cdot s}, \Delta t \approx 17.1651 s - \text{pasirinktas pagal (23)}$$

6-ame pavyzdyje matome kaip atrodo modelio rezultatai, kai parinkti parametrai atitinka reakcijos sąlygas, kuri vyksta prie temperatūros  $T = 1200^\circ$ . Šie rezultatai atitinka praktikoje pastebimą faktą, kad ši reakcija prie aukštesnės temperatūros vyksta greičiau [IKL09].

## 4.2. Programos korektiškumo tikrinimas

### Korektiškumo tikrinimas bendru atveju

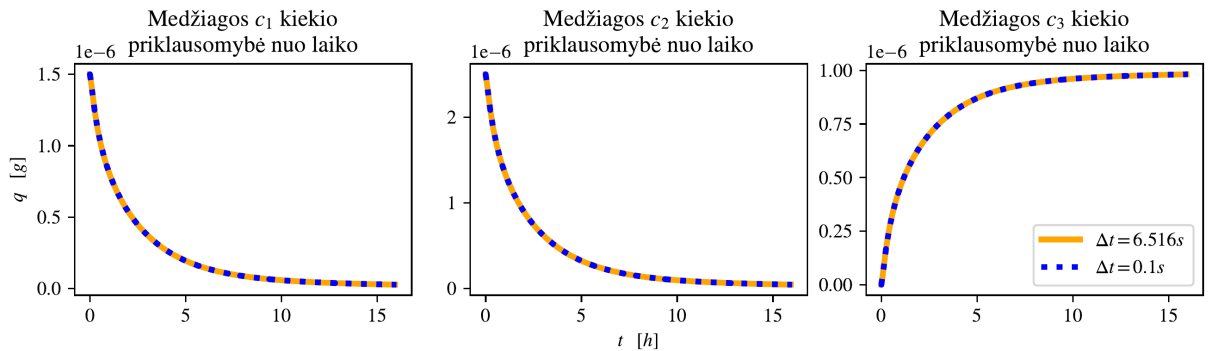
Nagrinėjant programos korektiškumą naudosime modelio rezultatų duomenis. Norint nustatyti, ar programa veikia korektiškai galima tikrinti, ar mažinant žingsnių dydį, skaitinis sprendinys artėja prie tikrojo sprendinio. Šiuo atveju mažinsime erdvės žingsnius  $\Delta x$  ir  $\Delta y$ . Tai lemia diskretaus tinklelio taškų kiekio padidėjimą, nes egzistuoja atvirkštinė priklausomybė tarp erdvinių žingsnių dydžio ir diskrečių taškų kiekio atitinkamomis ašimis (5, 6).



7 pav. Kompiuterinio modelio rezultatai – sprendinio tikslumo priklausomybė nuo diskrečių taškų skaičiaus.

7-ame pav. matome, kad eksponentiškai didinant diskrečių taškų skaičių, sprendinių grafikai tolygiai artėja prie sprendinio su didžiausiu tikslumu, darome prielaidą, kad didinant diskrečių taškų skaičių, skaitinis sprendinys konverguoja į tikrąjį sprendinį. Kažkuriuo momentu diskrečios erdvės taškų kiekio didinimas nebeduoda ypatingai didelių rezultato pagerėjimų. Sprendinių grafikuose taip pat galima išvelgti, kad pirmų dviejų medžiagų kiekiai per laiką griežtai ne mažėja – tai mes teoriškai parodėme (21), taip, žinoma, yra dėl medžiagų reakcijos.

Analogiškai galima būtų fiksuoti erdvinius žingsnius  $\Delta x, \Delta y$  ir stebėti kaip keičiasi skaitinis sprendinys mažinant laiko žingsnį  $\Delta t$ . Dėl priežasčių, kurios vėliau bus akivaizdžios vaizduosime du sprendinius – vienas iš jų gautas pasirinkus  $\Delta t$  pagal (23), o kitam paimta konkreti reikšmė  $\Delta t = 10^{-4}$ .

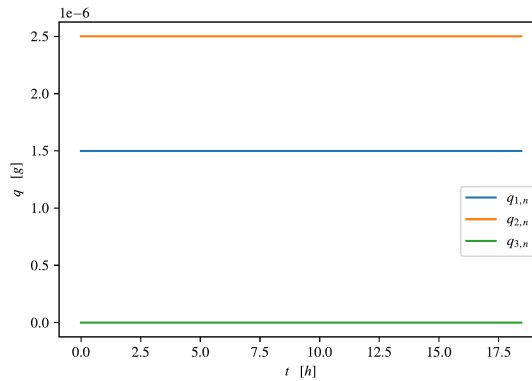


8 pav. Kompiuterinio modelio rezultatai – sprendinio priklausomybė nuo laiko žingsnio pasirinkimo. Čia reakcijos laikas  $T = 16h$ .

8-ame pav. matome, kad sprendiniai yra identiški. Laiko žingsnio  $\Delta t$  pasirinkimas pagal (23) yra pakankamai geras ir mažesnių laiko žingsnių pasirinkimas neduoda pastebimai tikslesnių rezultatų.

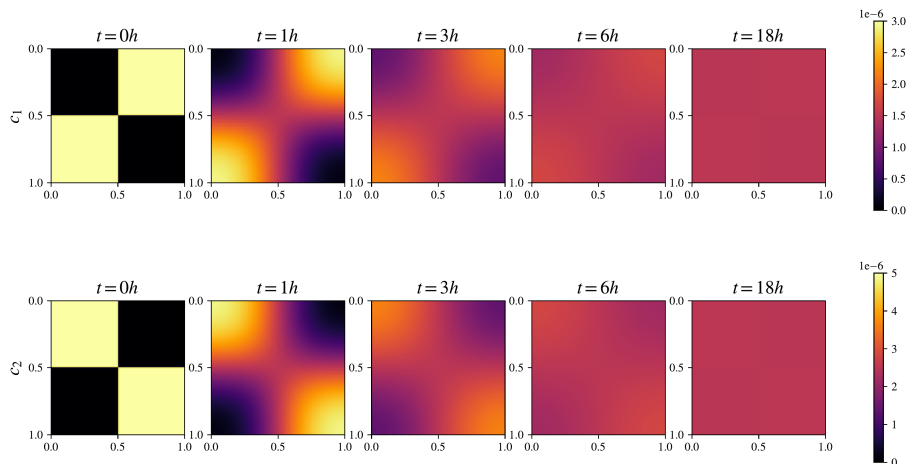
## Korektiškumo tikrinimas kai vyksta tik difuzija

Jei reakcijos koeficientas būtų lygus nuliui, vienintelis sistemoje vykstantis procesas būtų pirmų dviejų medžiagų difuzija. Jei skaitinis modelis veikia korektiškai, rezultatuose turėtų būti galima matyti, kad difuzijos metu medžiagos kiekis sistemoje nekinta, tai teoriškai parodėme skyriuje apie skaitinį stabilumą (20).



9 pav. Kompiuterinio modelio rezultatai - medžiagų kiekių priklausomybė nuo laiko, kai reakcija nevyksta. Čia diskrečių laiko žingsnių skaičius  $\tau = 10^4$ , o reakcijos greitis  $k = 0$ .

9-ame pavyzdyje kompiuterinės programos rezultatai yra būtent tokie, kokių tikėjomės, tačiau iš šio grafiko negalime užtikrinti, kad simuliacijoje išvis kažkas vyksta. Norint patikrinti, ar medžiagos difunduoja korektiškai galime pabandyti pavaizduoti medžiagų kiekį visoje srityje  $\Omega$  kaip rezultatų pavyzdyje (5).



10 pav. Kompiuterinio modelio rezultatai - medžiagų koncentracijų pasiskirstymas per laiką, kai vyksta tik difuzija. Čia diskrečių laiko žingsnių skaičius  $\tau = 10^4$ , o reakcijos greitis  $k = 0$ .

10-ame pavyzdyje akivaizdžiai matosi, kad medžiagų difuzija vyksta įprastai. Einant laikui, medžiagos iš didesnės koncentracijos sričių juda į sritis, kur koncentracija yra mažesnė. Reakcijai einant į pabaigą matome, kad medžiagos tolygiai pasiskirsto po erdvę.



## 5. Maišymo modeliavimas

### 5.1. Reakcijos stabdymo sąlyga

Kompiuterinio modelio rezultatai rodo, kad vykstant reakcijai, reagentų kiekis erdvėje artėja prie 0, tačiau niekad jo nepasiekia. Tai būdinga ir realybėje vykstančioms reakcijoms, dėl šios priežasties kompiuterinio modelio darbą stabdysime, kai sureaguos  $\eta_{\text{stop}}\%$  pradinių medžiagų kiekio. Matematiškai reakcijos stabdymo laiką  $t_{\text{stop}}$  galime apibrėžti taip:

$$q(t_{\text{stop}}) = \left(1 - \frac{\eta_{\text{stop}}}{100}\right) q(0), \quad \eta_{\text{stop}} \in [0, 100) \quad (26)$$

Tolimesniems pavyzdžiams ir analizei naudosime konkrečią reikšmę  $\eta_{\text{stop}} = 97$  ir reakciją stabdysime laiku  $t_{\text{stop}}$ , kai  $q(t_{\text{stop}}) = 0.03q(0)$ . Toks procentas pasirinktas todėl, kad sureagavus 97% reagentų, reakcija iš esmės yra pasibaigusi ir gautų duomenų užtenka atlikti analizei.

### 5.2. Atsitiktinis maišymas

Konstruojant kompiuterinį modelį šiam procesui atkreipsime dėmesį į kelias svarbias detales:

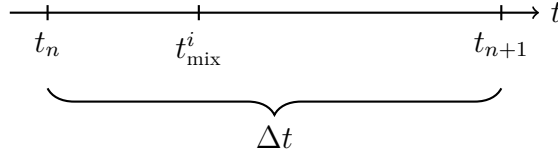
- Išmaišymas vyksta prie daug žemesnės temperatūros negu reakcija
- Išmaišymas gali vykti kelis kartus
- Išmaišymo procesas nėra deterministinis

**Maišymas prie žemesnės temperatūros.** Kadangi maišymas vyksta prie daug žemesnės temperatūros negu pati reakcija, darysime prielaidą, kad ištraukus reagentus iš krosnies cheminė reakcija ir difuzija nevyksta, todėl medžiagų maišymą modeliuosime kaip momentinį procesą, kuris įvyksta tarp diskrečių laiko žingsnių.

**Maišymas kelis kartus.** Praktikoje vykdant šią reakciją chemikai savo nuožiūra pasirenka laiką, kuriuo vykdys išmaišymą, todėl ir kompiuterinis modelis turėtų suteikti vartotojui pasirinkimą nurodyti konkrečius laiko momentus, kada vyks medžiagų išmaišymas. Šiuos laikus žymėsime taip:

$$t_{\text{mix}}^1, t_{\text{mix}}^2, \dots, t_{\text{mix}}^{T^*} \quad T^* \in \mathbb{N} \quad (27)$$

Čia  $T^*$  – bendras išmaišymų skaičius, o  $t_{\text{mix}}^i$  –  $i$ -tojo išmaišymo laikas. Kadangi kompiuterinis modelis laiko informaciją apie diskrečius laiko taškus  $t_n$ , mes negalime tiesiogiai apibrėžti sąlygos, kad išmaišymas vyks konkrečiu laiko momentu  $t_{\text{mix}}^i$ , todėl medžiagas išmaišysime einamajame laiko žingsnyje  $t_n$ , kuris yra artimiausias išmaišymo laikui  $t_{\text{mix}}^i$ :

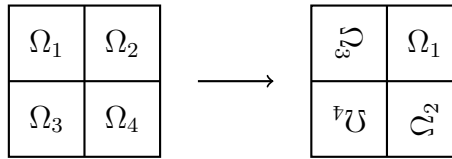


11 pav. Šiuo atveju, išmaišymas įvyks laiko žingsniu  $t_n$ , o ne  $t_{n+1}$ , nes  $t_{\text{mix}}^i$  yra arčiau laiko momento  $t_n$

arba kitaip sakant išmaišymas įvyks laiko žingsniu  $t_n$ , jei:

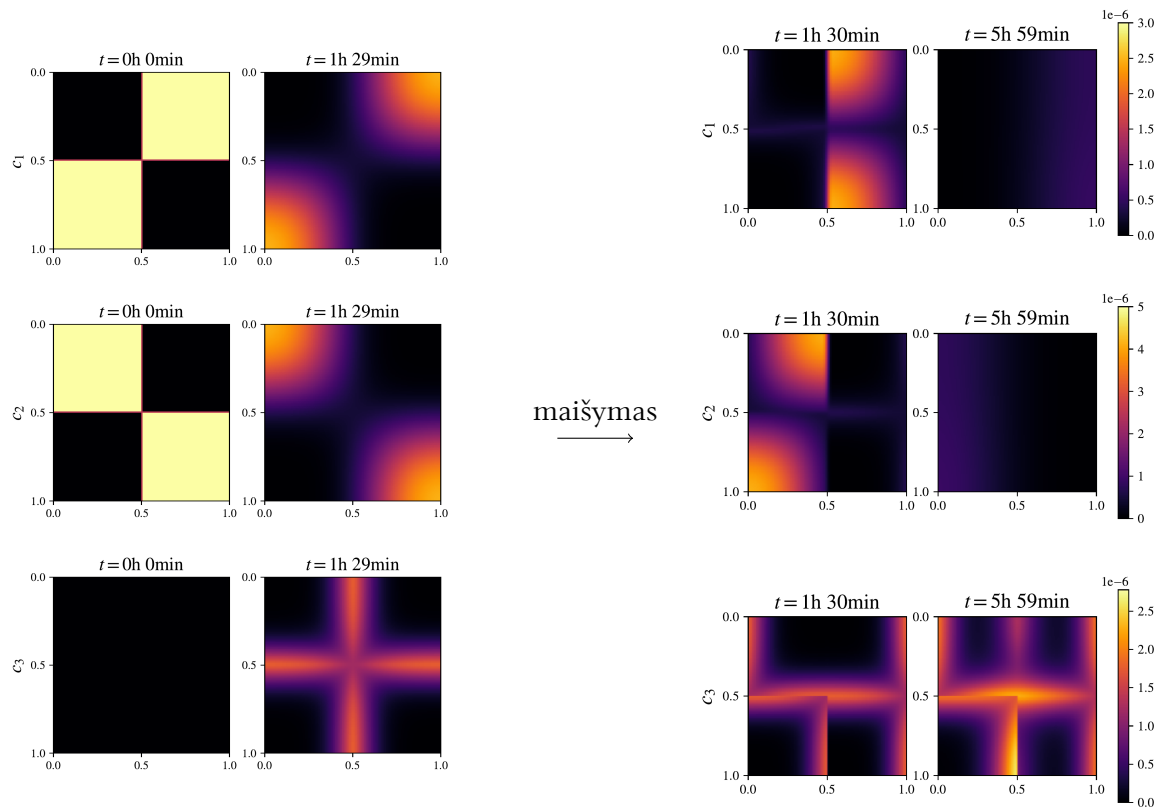
$$|t_n - t_{\text{mix}}^i| < \frac{1}{2}\Delta t \quad (28)$$

**Nedeterministinis maišymas.** Maišymas praktikoje yra chaotiškas procesas, todėl sudarydami kompiuterinį modelį turime į tai atsižvelgti. Maišymą modeliuosime kaip reakcijos erdvės sričių atsitiktinį išdėstymą. Pradinė erdvė  $\Omega$  padalinsime į mažesnes, nepersidengiančias, vienodas kvadratinės sritis  $\Omega_i$ , tada sugeneruosime atsitiktinę 4-permutaciją  $\sigma$  ir 4 atsitiktinius kampus  $\theta_i \in \{0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}\}$ . Kiekviena iš sričių  $\Omega_i$  keliauja į poziciją, kurioje yra sritis  $\Omega_{\sigma(i)}$ , tačiau pasukta kampu  $\theta_i$ .



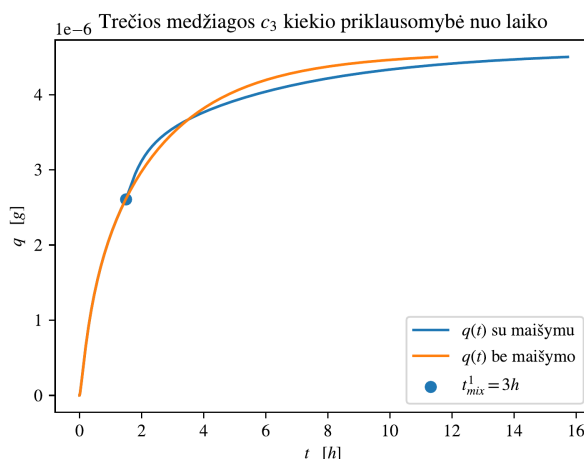
12 pav. Maišymo transformacijos pavyzdys

### 5.3. Atsitiktinio maišymo rezultatai



13 pav. Kompiuterinio modelio rezultatai – medžiagų koncentracijos per laiką, kai vyksta išmaišymas. Išmaišymo laikas  $t_{\text{mix}}^1 = 1h\ 30min$

13-ame pavyzdyje matome kaip atrodo reakcijos eiga, kada vyksta išmaišymas. Trečiame stulpelyje ir ypatingai trečios medžiagos koncentracijoje matome ryškių artefaktų. Taip yra todėl, kad nuo išmaišymo praejo labai mažai laiko ir medžiagos nespėjo sureaguoti naujoje aplinkoje. Tarp laiko momentų  $t = 1h\ 30min$  ir  $t = 5h\ 59min$  trečios medžiagos  $c_3$  koncentracija daugiausiai keitėsi tose vietose, kuriose iš pradžių vyko reakcija, tačiau galime matyti ir visiškai naujos sienelės susidaryma ties srities viduriu. Norint geriau suprasti kokią poveikį toks išmaišymas turi reakcijos pabaigos lakui reikėtų ištirti trečios medžiagos koncentracijos priklausomybę nuo laiko.

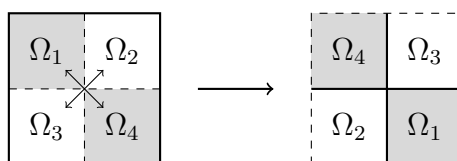


14 pav. Kompiuterinio modelio rezultatų palyginimas, kai išmaišymas vyksta ir nevyksta.

14-ame pavyzdyje puikiai matosi, kad išmaišymas nepagreitino reakcijos, o ją sulėtino. Reakcijos laikas su išmaišymu yra apytiksliai dvejom su puse valandom ilgesnis. Ši problema atsiranda todėl, kad mes modeliuojame ypač mažą reakcijos erdvės sritį, kurioje susiduria tik 4 mikrodalelės, dėl to nėra daug skirtingų išdėstymų, kada viena siennele galėtų dalintis skirtingų medžiagų dalelės, prie to žinoma prisideda ir faktas, kad šis modelis yra dviejų dimensijų. Eksperimentas parodė, kad nesuveiktų ir statistinis bandymas – vidutinis atsitiktinis išmaišymas taip pat neduoda geresnių rezultatų negu reakcijos modelis be išmaišymų. Dėl šios priežasties apsvaistysime alternatyvų išmaišymo metoda.

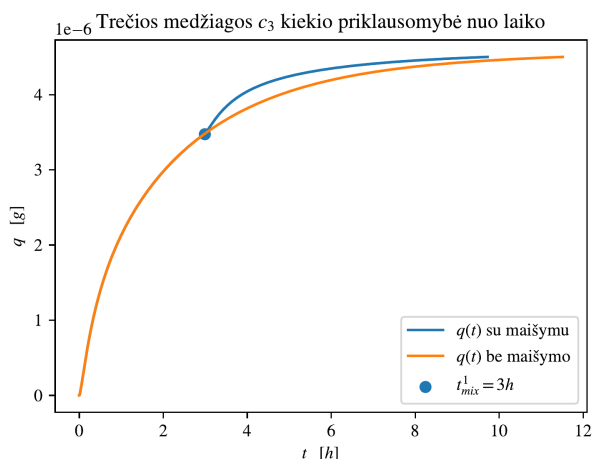
## 5.4. Tobulas maišymas

Kad išspręstume atsitiktinio maišymo problemą, modeliuosime tobulą teorinį išmaišymą, kuris turės didžiausią poveikį reakcijos greičiui. Pats maišymo modelis išliks toks pat, tačiau sritis  $\Omega_i$  sudėliosime ne atsitiktinai, o sukeisime įstrižai. Tobulas išmaišymas aišku priklauso nuo pradinėjų sąlygų, o šis galioja tik duotoms pradinėms sąlygoms (4).



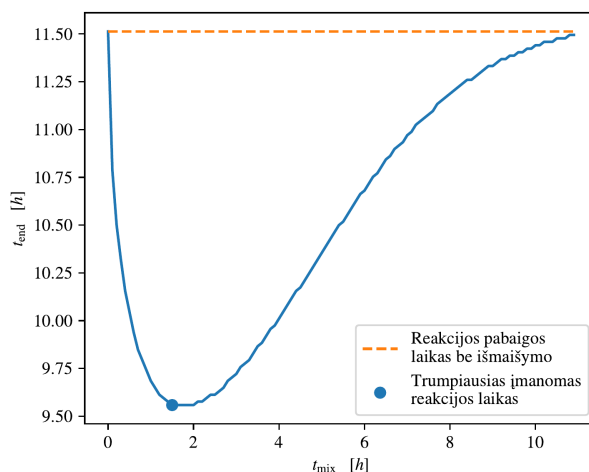
15 pav. Tobulo maišymo transformacija

15-ame pavyzdyje matoma prieš tai apibūdintą transformaciją. Punktyrinės linijos kairėje pusėje žymi sienelės ties kuriomis vyksta reakcija. Šiuo atveju po išmaišymo nėra sričių, kurios turėtų bendrą punktyrinę sienelę, o tai reiškia, kad tokiu būdu sumaišius sritis, visos vidinės sienelės turės didžiausią įmanomą skirtingų medžiagų kontrastą, kuris lems didžiausią įmanomą reakcijos pagreitėjimą.



16 pav. Kompiuterinio modelio rezultatų palyginimas tarp reakcijos be išmaišymo ir reakcijos su tobulu išmaišymu.

Šiuo atveju, 16-ame pavyzdyje matome, kad dėl tobulo išmaišymo galime matyti šuolį medžiagos kiekyje. Toks maišymas turi teigiamą poveikį reakcijos pabaigos laikui ir labiau atitinka eksperimentinius rezultatus negu atsitiktinis išmaišymas. Čia galime pasamprotauti, kaip reakcijos pabaigos laikas priklauso nuo išmaišymo laiko – jei išmaišome pradinę konfigūraciją pačioje reakcijos pradžioje, rezultatams tai neturės jokios įtakos ir gausime reakcijos modelį be išmaišymo. Lygiai tas pats nutiktų jei išmaišymas įvyktų ką tik prieš reakcijos pabaigą, tačiau išmaišymas kitais laiko momentais, kaip jau matėme, gali sutrumpinti reakcijos pabaigos laiką. Jei pavaizduotume reakcijos pabaigos laiko priklausomybę nuo išmaišymo laiko, gautume štai tokį grafiką:

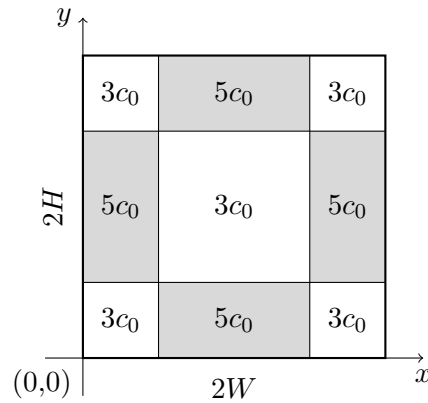


17 pav. Kompiuterinio modelio rezultatai – reakcijos pabaigos laiko priklausomybė nuo išmaišymo laiko.

17-ame pavyzdyje matome, kad priklausomybė nėra simetriška, reakcijos pabaigos laikas, kai išmaišymas nevyksta, yra  $11h\ 30min$ . Optimalus išmaišymo laikas yra  $1h\ 30min$  ir tokiu atveju 97% medžiagų sureaguos per  $9h\ 33min$ .

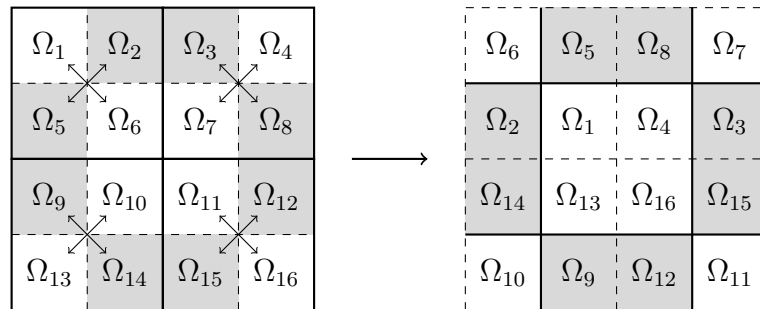
## 5.5. Maišymo modeliavimas didesnėje erdvėje

Modeliuoti mažą visos reakcijos erdvės sritį užtenka norint gauti tikslias aproksimacijas difuzijos bei reakcijos greičio konstantoms [MIK<sup>+</sup>12]. Tačiau modeliuodami medžiagų išmaišymą neturime priežasties daryti tokios pačios prielaidos. Norint modeliuoti didesnę erdvę, pradinės sąlygas reikia atkartoti veidrodiniu principu, tuo galima įsitikinti pažvelgus į 2-ą pavyzdį. Modeliuodami didesnę erdvę, ne tik padidės srities plotas, kaip pavaizduota 18-ame pavyzdyje, tačiau ir padvigubinsime diskrečių taškų kiekį kiekviena erdvine kryptimi.



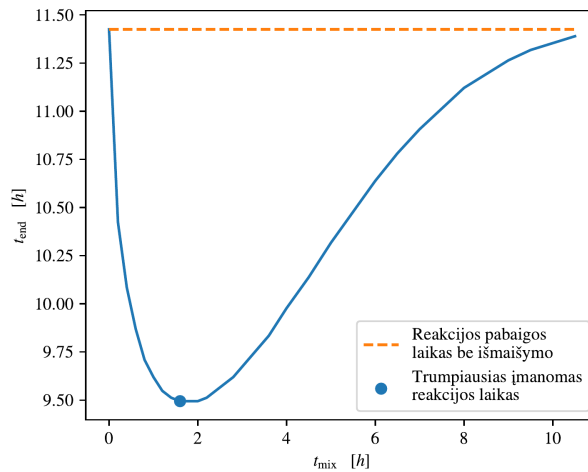
18 pav. Praplėstos pradinės sąlygos.

Kadangi prieš tai apibrėžtas maišymo modelis yra tinkamas tik įprastoms pradinėms sąlygoms (4), praplėstoms pradinėms sąlygoms reikės atskirai apibrėžti išmaišymą. Eksperimentas parodė, kad net su praplėstomis pradinėmis sąlygomis, atsitiktinio maišymo problema nedingsta – išmaišymas dažniausiai pailgina reakcijos pabaigos laiką. Dėl šios priežasties praplėsimu tobulo išmaišymo modelį analogiškai atkartodami jį veidrodžio principu kaip ir pradinės sąlygas.



19 pav. Tobulo maišymo transformacija ant praplėstų pradinių sąlygų

19-ame pavyzdyje matome kaip atrodo tobulas išmaišymas praplėstų pradinių sąlygų atveju. Punktyrinės linijos žymi skirtingų medžiagų bendras sienelės t. y. tas sienelės, ties kuriomis aktyviai vyksta medžiagų reakcija. Paprastos linijos žymi sienelės, ties kuriomis susiduria tos pačios medžiagos sritys arba sienelės, kurios yra nukreiptos į išorę. Toks išmaišymas žymiai padidina reakcijos greitį todėl, kad visos sienelės tarp skirtingų medžiagų yra dar nesureagavusios ir turi didelį koncentracijų kontrastą.



20 pav. Reakcijos pabaigos laiko priklausomybė nuo išmaišymo laiko, kai modeliuojamos praplėstos pradinės sąlygos (18).

20-ame matome, kad priklausomybė beveik tokia pati kaip 17-ame pavyzdyje su nežymiai skirtumais. Kai išmaišymas nevyksta, reakcijos pabaigos laikas yra  $11h\ 25min$ , skirtumas tarp šio ir rezultato su įprastomis pradinėmis sąlygomis yra  $5min$ . Optimalus išmaišymo laikas šiuo atveju yra  $1h\ 36min$ , skirtumas –  $6min$ . Reakcijos pabaigos laikas kai medžiagos išmaišomos optimaliu laiku –  $9h\ 29min$ , skirtumas –  $4min$ .

# Rezultatai ir išvados

## Rezultatai

Šiame darbe buvo įgyvendinti šie uždaviniai:

- Sukurtas kompiuterinis YAG reakcijos modelis.
- Teoriškai parodyta skaitinio modelio stabilumo sąlyga
- Kompiuterinio modelio rezultatai buvo analizuojami ir buvo užtikrinta, kad modelis veikia korektiškai
- Pasiūlyti du maišymo modeliai – atsitiktinis ir „tobulas“
- Išmaišymo modeliai integruoti į kompiuterinį YAG reakcijos modelį
- Atlikta papildyto kompiuterinio modelio rezultatų analizė

## Išvados

Iš rezultatų analizės galima daryti šias išvadas:

- Atsitiktinio maišymo modelio rezultatai neatitinka realybėje pastebimų rezultatų, kai reakcija modeliuojama mažoje srityje, kurioje susiduria tik 4-ios mikrodalelės. Norint iš šio modelio išgauti tikrovę atitinkančius rezultatus yra būtina modeliuoti didesnę erdvės sritį.
- „Tobulo“ išmaišymo modelio rezultatai atitinka realybėje pastebimą reakcijos pagreitėjimą.
- Modeliuojant didesnę erdvės sritį, „tobulo“ išmaišymo modelio rezultatai kinta gana nežymiai, todėl maišymo modeliavimui užtenka modeliuoti mažą reakcijos erdvės sritį su 4-iom skirtingų medžiagų mikrodalelėmis



## Šaltiniai

- [BG07] S. Bhattacharyya, S. Ghatak. Methods of Synthesis of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG)—A Review. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 2007, tomas 66, numeris 2, p.p. 77–84 [žiūrėta 2024-11-28]. ISSN 0371-750X. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1080/0371750X.2007.11012253>.
- [DY08] A. K. Dubey, V. Yadava. Experimental Study of Nd:YAG Laser Beam Machining—An Overview. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008, tomas 195, numeris 1, p.p. 15–26 [žiūrėta 2024-11-26]. ISSN 0924-0136. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.05.041>.
- [IKL05] F. Ivanauskas, A. Kareiva, B. Lapcun. On the Modelling of Solid State Reactions. Synthesis of YAG. *Journal of Mathematical Chemistry*. 2005, tomas 37, numeris 4, p.p. 365–376 [žiūrėta 2024-10-20]. ISSN 1572-8897. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1007/s10910-004-1103-2>.
- [IKL09] F. Ivanauskas, A. Kareiva, B. Lapcun. Computational Modelling of the YAG Synthesis. *Journal of Mathematical Chemistry*. 2009, tomas 46, numeris 2, p.p. 427–442 [žiūrėta 2024-10-20]. ISSN 1572-8897. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1007/s10910-008-9468-2>.
- [MIK<sup>+</sup>12] 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*. 2012, tomas 50, numeris 8, p.p. 2291–2302 [žiūrėta 2024-10-17]. ISSN 1572-8897. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1007/s10910-012-0031-9>.
- [PTV<sup>+</sup>07] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*. 3 leidimas. USA: Cambridge University Press, 2007. ISBN 978-0-521-88068-8.
- [Str16] G. Strang. *Calculus: Volume 3*. Place of publication not identified: OpenStax, 2016. Open Textbook Library. ISBN 978-1-938168-07-9.
- [VPB<sup>+</sup>21] C. Valenti, S. Pagano, S. Bozza, E. Ciurnella, G. Lomurno, B. Capobianco, M. Coniglio, S. Cianetti, L. Marinucci. Use of the Er:YAG Laser in Conservative Dentistry: Evaluation of the Microbial Population in Carious Lesions. *Materials*. 2021, tomas 14, numeris 9, p. 2387 [žiūrėta 2024-11-26]. ISSN 1996-1944. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.3390/ma14092387>.
- [ZLH<sup>+</sup>05] X. Zhang, H. Liu, W. He, J. Wang, X. Li, R. I. Boughton. Novel Synthesis of YAG by Solvothermal Method. *Journal of Crystal Growth*. 2005, tomas 275, numeris 1, e1913–e1917 [žiūrėta 2024-11-03]. ISSN 0022-0248. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2004.11.274>.