

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОУРОВНЕВОЙ СХЕМЫ ФОТОПРОЦЕССОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ АЗИДАХ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Г. Б. АГУТОВА, Б. И. БАЛЫШЕВ, Ю. В. ГАВРИЩЕНКО,
А. И. РУБАН

(Представлена научным семинаром кафедры вычислительной техники)

Исследование фотопроецессов в твердых телах (фоторазложения, внутреннего фотоэффекта) позволяет установить механизм химических реакций, протекающих под действием световых излучений. Значительную помощь в установлении механизма реакций оказывает математическое моделирование процессов, которое значительно сокращает объем экспериментальной работы.

Ранее уже предпринимались попытки исследования одноуровневой схемы разложения [4]. Однако использованные методы проб и ошибок и последовательного перебора позволили только качественно интерпретировать полученные результаты.

В данной работе проведен анализ подобной схемы симплексным методом [3]. Исследование производилось на электронной линейной моделирующей установке типа МПТ-9-3.

Система дифференциальных уравнений, описывающих кинетику фотопроецессов в твердых неорганических азидах, имеет следующий вид:

$$(1) \left\{ \begin{array}{l} \frac{d(N_3^-)^*}{dt} = \alpha_3 I N_3^- - \alpha_5 (N_3^-)^* - \alpha_4 (N_3^-)^* + \alpha_6 N_3^0 e - \alpha_9 (N_3^-)^* \\ \frac{dN_3^0}{dt} = \alpha_4 (N_3^-)^* - \alpha_6 N_3^0 e + \alpha_1 I N_3^- - \alpha_2 N_3^0 e - \alpha_7 (N_3^0)^2 - \alpha_{10} N_3^0 \\ \frac{de}{dt} = \alpha_4 (N_3^-)^* - \alpha_6 N_3^0 e + \alpha_1 I N_3^- - \alpha_2 N_3^0 e - \alpha_8 T e \\ \frac{dN_2}{dt} = \alpha_1 (N_3^0)^2 + \alpha_9 (N_3^-)^* + \alpha_{10} N_3^0 \end{array} \right.$$

Начальные условия:

$$\begin{aligned} (N_3^-)^*|_{t=0} &= 0; \\ N_3^0|_{t=0} &= 0; \\ e|_{t=0} &= 0; \\ N_2|_{t=0} &= 0. \end{aligned}$$

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} IN_3^- &= I; & (N_3^-)^* &= x_1; \\ N_3^0 &= x_2; & e &= x_3; \\ N_2 &= x_4; & \alpha_8 T &= \alpha_8; \end{aligned}$$

тогда

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= \alpha_3 I - \alpha_5 x_1 - \alpha_4 x_1 + \alpha_6 x_2 x_3 - \alpha_9 x_1 \\ \frac{dx_2}{dt} &= \alpha_4 x_1 - \alpha_6 x_2 x_3 + \alpha_1 I - \alpha_2 x_2 x_3 - \alpha_7 x_2^2 - \alpha_{10} x_2 \\ \frac{dx_3}{dt} &= \alpha_4 x_1 - \alpha_6 x_2 x_3 + \alpha_1 I - \alpha_2 x_2 x_3 - \alpha_8 x_3 \\ \frac{dx_4}{dt} &= \alpha_7 x_2^2 + \alpha_9 x_1 + \alpha_{10} x_2. \end{aligned} \right.$$

Исходя из структурной схемы (рис. 1), машинное моделирующее уравнение запишется в следующем виде:

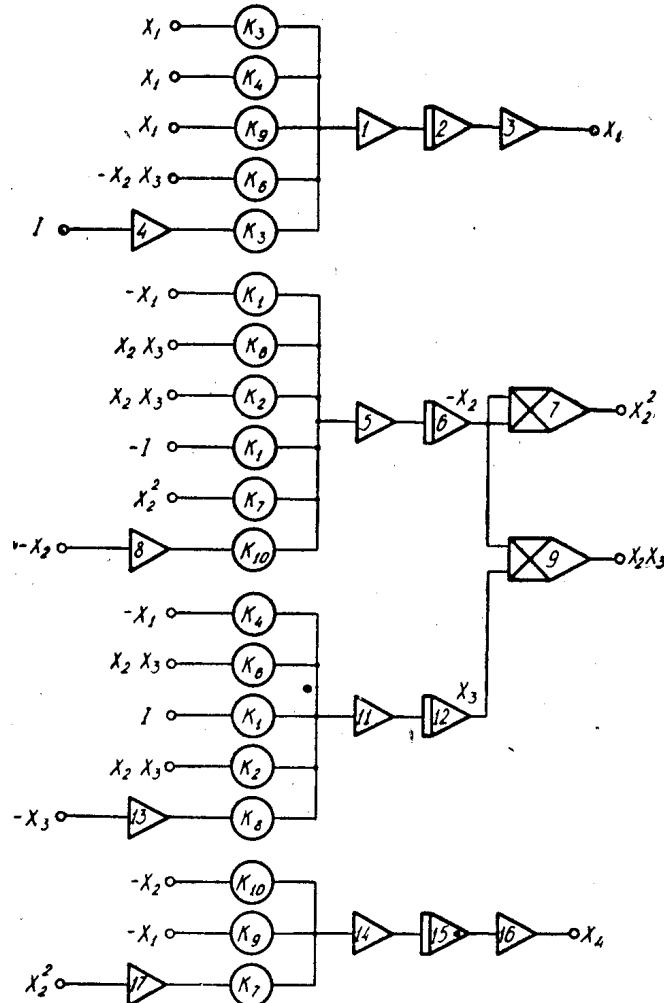


Рис. 1. Структурная схема,

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dU_1}{d\tau} &= k_1 U_0 - k_5 U_1 - k_4 U_1 + k_6 U_2 U_3 - k_9 U_1 \\ \frac{dU_2}{d\tau} &= k_1 U_1 - k_6 U_2 U_3 + k_1 U_0 - k_2 U_2 U_3 - k_7 U_2^2 k_{10} U_2 \\ \frac{dU_3}{d\tau} &= k_4 U_1 - k_6 U_2 U_3 + k_1 U_0 - k_2 U_2 U_3 - k_8 U_3 \\ \frac{dU_4}{d\tau} &= k_7 U_2^2 + k_9 U_1 + k_{10} U_2 \end{aligned} \right.$$

где $k_1 \div k_{10}$ — машинные коэффициенты при машинных переменных $U_1 \div U_{10}$, которые изменяются от 0 до 10, U_0 изменяется от 0 до 100 в.

Для того чтобы уравнения (2, 3) были тождественны, необходимо ввести масштабные коэффициенты.

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} m_1 &= \frac{x_1}{U_1}; & m_2 &= \frac{x_2}{U_2}; & m_3 &= \frac{x_3}{U_3}; \\ m_t &= \frac{t}{\tau}; & m_1 &= \frac{I}{U_0}; & m_4 &= \frac{x_4}{U_4}. \end{aligned} \right.$$

Произведем замену машинных переменных в машинном уравнении, используя масштабные коэффициенты, тогда система (3) запишется в следующем виде:

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= \frac{m_1}{m_t m_1} k_3 I_0 - \frac{1}{m_t} k_9 x_1 - \frac{1}{m_t} k_4 x_1 - \frac{1}{m_t} k_5 x_1 + \frac{0,01 m_1}{m_2 m_3 m_t} k_6 x_2 x_3 \\ \frac{dx_2}{dt} &= \frac{m_2}{m_1 m_t} k_1 x_1 - \frac{1}{m_2 m_t} 0,01 k_6 x_2 x_3 - \frac{m_3}{m_1 m_t} k_1 I_0 - \\ &\quad - \frac{1}{m_2 m_t} 0,01 k_7 x_2^2 - \frac{1}{m_t} k_{10} x_3 \\ \frac{dx_3}{dt} &= \frac{m_3}{m_1 m_t} k_1 x_1 - \frac{1}{m_2 m_t} 0,01 k_6 x_2 x_3 - \frac{m_3}{m_1 m_t} k_1 I_0 - \\ &\quad - \frac{1}{m_2 m_t} 0,01 k_2 x_2 x_3 - \frac{1}{m_t} k_8 x_3 \\ \frac{dx_4}{dt} &= \frac{m_4}{m_2^2 m_t} k_7 0,01 x_2^2 + \frac{m_4}{m_1 m_t} k_9 x_2 + \frac{m_4}{m_2 m_t} k_{10} x_2 \end{aligned} \right.$$

Следовательно, критериальные уравнения будут равны:

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{m_2}{m_1 m_t} k_1 &= \frac{m_3}{m_1 m_t} k_1 = \frac{m_2}{m_1 m_t} k_1 = \alpha_1 \\ \frac{0,01}{m_2 m_t} k_2 &= \frac{0,01}{m_3 m_t} k_2 = \alpha_2 \\ \frac{m_1}{m_1 m_t} k_3 &= \alpha_3 \\ \frac{m_3}{m_1 m_t} k_4 &= \frac{1}{m_t} k_4 = \alpha_4 \end{aligned} \right.$$

$$(6) \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{m_t} k_5 = \alpha_5 \\ \frac{m_1}{m_2 m_3 m_t} 0,01 k_6 = \frac{1}{m_3 m_t} 0,01 k_6 = \frac{1}{m_2 m_t} 0,01 k_6 = \alpha_6 \\ \frac{1}{m_2 m_t} 0,61 k_7 = \frac{m_4}{m_2^2 m_t} 0,01 k_7 = \alpha_7 \\ \frac{1}{m_t} k_8 = \alpha_8 \\ \frac{1}{m_t} k_9 = \frac{m_4}{m_1 m_t} k_9 = \alpha_9 \\ \frac{1}{m_t} k_{10} = \frac{m_4}{m_2 m_t} k_{10} = \alpha_{10} \end{array} \right.$$

Из выражения (6) следует: $m_1 = m_2 = m_3 = m_4 = m_5 = m$.
Тогда получим

$$(7) \left\{ \begin{array}{l} \frac{k_1}{m_t} = \alpha_1 \\ \frac{k_2 0,01}{m m_t} = \alpha_2 \\ \frac{k_3}{m_t} = \alpha_3 \\ \frac{k_4}{m_t} = \alpha_4 \\ \frac{k_5}{m_t} = \alpha_5 \\ \frac{0,01 k_6}{m \cdot m_t} = \alpha_6 \\ \frac{0,01 k_7}{m m_t} = \alpha_7 \\ \frac{k_8}{m_t} = \alpha_8 \\ \frac{k_9}{m_t} = \alpha_9 \\ \frac{k_{10}}{m_t} = \alpha_{10} \end{array} \right.$$

Набор экспериментальных кривых на блоках нелинейности (БН) проводился методом кусочно-линейной аппроксимации. Предварительно задача решалась методом проб и ошибок при периодическом режиме счета. Этот метод заключался в последовательном приближении кривой решения уравнения на машине к экспериментальным кривым. При этом в виде количественного эталона, характеризующего степень сходства кривых, была взята функция качества Φ , получаемая со схемы, изображенной на рис. 2. В результате этого были получены следующие значе-

ния коэффициентов и возмущающего воздействия, при которых кривые с модели максимально приближаются к экспериментальным.

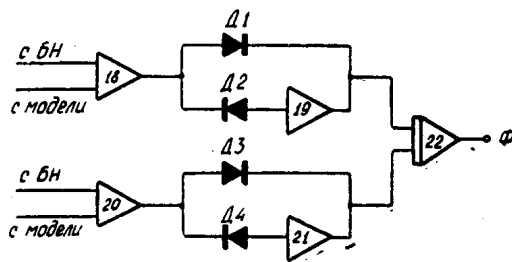


Рис. 2. Схема, реализующая функцию качества по двум параметрам.

1. Для области сильного поглощения

Таблица 1

κ_1	κ_2	κ_3	κ_4	κ_5	κ_6	κ_7	κ_8	κ_9	κ_{10}	$I_{\text{в}}$	$\Phi_t = 10 \text{ сек}(b)$
0,32	0,1	1	1	0,344	0,804	0,85	0,1	0,15	0,54	95	47

2. Для области слабого поглощения

Таблица 2

Факторы	κ_1	κ_2	κ_3	κ_4	κ_5	κ_6	κ_7	κ_8	κ_9	κ_{10}	$U_0(b)$
Основн. уровень	0,645	7,5	1	10	0,68	4,8	5	0,094	0,15	0,88	98

Дальнейшее приближение кривых производилось симплексным методом. Для этого была построена матрица исходного симплекса:

$$\begin{bmatrix} k_1 k_2 \dots k_{n-1} k_n \\ -R_1 k_2 \dots k_{n-1} k_n \\ 0 - R_2 \dots k_{n-1} k_n \\ \dots \\ 0 0 \dots k_{n-1} k_n \\ 0 0 \dots R_{n-1} k_n \\ 0 0 \dots 0 - R_n \end{bmatrix}, \quad (8)$$

где

$$R_i = \sqrt{\frac{i}{2(i+1)}};$$

$$k_i = \sqrt{\frac{1}{2i(i+1)}};$$

$$i = 1, 2, \dots, n.$$

Для данной задачи исходная числовая матрица имеет вид (8*). Матрица требуемого симплекса натуральных переменных находится по формулам:

$$(9) \begin{cases} x_1 = \frac{\alpha - l_1}{\Delta_1}; \\ x_2 = \frac{\beta - l_2}{\Delta_2}; \end{cases}$$

где

α, β — факторы;

x_1, x_2 — значения из исходной числовой матрицы;

l_1, l_2 — основной уровень факторов;

Δ_1, Δ_2 — интервалы варьирования.

В нашей задаче в качестве основного уровня факторов выступают коэффициенты $k_1 \div k_{10}$ и возмущающее воздействие U_0 . Основные уровни факторов приведены в табл. 1, 2, интервалы варьирования в табл. 3 и 4.

1. Для области сильного поглощения

Таблица 3

Факторы	κ_1	κ_2	κ_3	κ_4	κ_5	κ_6	κ_7	κ_8	κ_9	κ_{10}	$U_0(b)$
Основной уровень	0,32	0,1	1,0	1,0	0,344	0,804	0,85	0,1	0,15	0,54	95
Интервалы варьиров.	0,07	0,04	0,05	0,1	0,06	0,015	0,03	0,01	0,01	0,15	8

2. Для области слабого поглощения

Таблица 4

Факторы	κ_1	κ_2	κ_3	κ_4	κ_5	κ_6	κ_7	κ_8	κ_9	κ_{10}	$U_0(b)$
Основной уровень	0,645	7,5	1	10	0,67	4,8	5	0,094	0,15	0,38	97
Интервалы варьиров.	0,018	3,6	0,04	0,03	0,4	1,8	0,9	0,116	0,079	0,24	4

Анализ полученных результатов показал, что наилучший опыт из серии — опыт № 8 ($\Phi = 16 \text{ в}$). «Отражение» наилучшей точки (опыта) относительно центра противоположной грани симплекса дает условия для проведения нового опыта взамен исключенного.

Координаты центра грани были определены по формуле

$$x_i^c = \frac{\sum_{k=1}^{n+1} x_i^k}{n}; \quad k \neq j. \quad (10)$$

Условия проведения опыта в отраженной точке:

$$x_i^{n+2} = 2x_i^c - x_i^j; \quad i=1,2,\dots,n, \quad (11)$$

x_i^c — i -я координата центра противоположной грани;

x_i^j — i -я координата наилучшей точки;

x_{i+2} — i -я координата новой точки, полученной в результате отражения.

Таблица 5

N	κ_1	κ_2	κ_3	κ_4	κ_5	κ_6	κ_7	κ_8	κ_9	κ_{10}	U_0	Φ
1	0,654	8,54	1,01	10,005	0,72	4,99	5,08	0,104	0,156	0,396	97,2	13
2	0,636	8,54	1,01	10,005	0,72	4,99	5,08	0,104	0,156	0,396	97,2	10
3	0,645	5,5	1,01	10,005	0,72	4,99	5,08	0,104	0,156	0,396	97,2	12
4	0,645	7,5	0,98	10,005	0,72	4,99	5,08	0,104	0,156	0,396	97,2	14
5	0,645	7,5	1	9,99	0,72	4,99	5,08	0,104	0,156	0,396	97,2	10
6	0,645	7,5	1	10	0,41	4,99	5,08	0,104	0,156	0,396	97,2	13
7	0,645	7,5	1	10	0,67	3,62	5,08	0,104	0,156	0,396	97,2	15
8	0,645	7,5	1	10	0,67	4,8	4,41	0,104	0,156	0,396	97,2	16
9	0,645	7,5	1	10	0,67	4,8	5	0,014	0,156	0,396	97,2	10
10	0,645	7,5	1	10	0,67	4,8	5	0,094	0,1	0,396	97,2	9
11	0,645	7,5	1	10	0,67	4,8	5	0,094	0,15	0,37	97,2	10
12	0,645	7,5	1	10	0,67	4,8	5	0,094	0,15	0,38	94,3	10
13	0,663	7,41	1,002	10,002	0,67	4,81	5,69	0,093	0,15	0,388	96,99	10
14	0,649	7,40	1	10,002	0,74	5,18	5,1	0,092	0,144	0,391	96,9	9
15	0,649	7,40	1	10,003	0,62	4,85	5,12	0,078	0,144	0,391	96,8	9

Как видно из табл. 5, наихудшим является опыт № 8. В соответствии с изложенной выше методикой, заменим точку № 8 новой точкой № 13. Координаты этой точки и координаты центра грани, образованной точками с номерами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, имеют следующие значения:

$$k_1^c = \frac{0,654 + 0,636 + 0,645 \cdot 9}{11} = 0,6451,$$

$$k_2^c = \frac{2 \cdot 8,51 + 5,5 + 7,5 \cdot 8}{11} = 7,48,$$

.....

и т. д.,

а координаты тринадцатой точки выражаются:

$$x_1^{(13)} = 20,6451 - 0,645 = 0,5451,$$

$$k_2^{(13)} = 2 \cdot 7,5 - 7,5 = 7,5,$$

.....

и т. д.

После проведения опыта в точке № 13 наихудшей точкой симплекса (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 13, 9, 10, 11, 12) оказалась точка № 7. Ее определение относительно грани (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 13, 9, 10, 11, 12) дает также наихудшую точку № 4 в симплексе. Симплекс (1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15) соответствует почти стационарной области. Коэффициенты этого симплекса даны в табл. 6.

Таблица 6

κ_1	κ_2	κ_3	κ_4	κ_5	κ_6	κ_7	κ_8	κ_9	κ_{10}	U_0	Φ
0,649	7,4	1	10,003	0,62	4,85	5,12	0,078	0,144	0,391	96,8	9

Используя систему (7) и значения масштабных коэффициентов, найдем значения коэффициентов для системы (2):

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \frac{k_1}{m_t} = \frac{0,649}{1} = 0,649, \\ \alpha_2 &= \frac{0,01 k_2}{m m_t} = \frac{0,01 \cdot 7,5}{1 \cdot 0,125 \cdot 10^9} = 0,6 \cdot 10^{-9}, \\ \alpha_3 &= \frac{k_3}{m_t} = 1, \\ \alpha_4 &= \frac{k_4}{m_t} = 10, \\ \alpha_5 &= \frac{k_5}{m_t} = 0,62, \\ \alpha_6 &= \frac{0,01 k_6}{m \cdot m_t} = 0,548 \cdot 10^{-9}, \\ \alpha_7 &= \frac{0,01 k_7}{m \cdot m_t} = 0,409 \cdot 10^{-9}, \\ \alpha_8 &= \frac{k_8}{m_t} = 0,078, \\ \alpha_9 &= \frac{k_9}{m_t} = 0,144, \\ \alpha_{10} &= \frac{k_{10}}{m_t} = 0,391.\end{aligned}$$

Систему (2) можно записать

$$\left\{ \begin{aligned}\frac{dx_1}{dt} &= I - 0,62 x_1 - 10 x_1 + 0,548 \cdot 10^{-9} x_2 x_3 - 0,144 x_1 \\ \frac{dx_2}{dt} &= 0,649 x_1 - 0,548 \cdot 10^{-9} x_2 x_3 + 0,649 I - 0,6 \cdot 10^{-9} x_2 x_3 - \\ &\quad - 0,409 \cdot 10^{-9} x_2^2 - 0,391 x_2 \\ \frac{dx_3}{dt} &= 10 x_1 - 0,548 \cdot 10^{-9} x_2 x_3 + 0,649 I - 0,6 \cdot 10^{-9} x_2 x_3 - \\ &\quad - 0,078 x_3 \\ \frac{dx_4}{dt} &= 0,409 \cdot 10^{-9} x_2^2 + 0,144 x_1 + 0,391 x_2\end{aligned}\right.$$

Кривые, соответствующие проведению опыта № 15 для области слабого поглощения, представлены на рис. 3, 4, числовые данные — в табл. 6 и 7. Аналогично проводились исследования фотопроцессов для области сильного поглощения. Для области сильного поглощения получены следующие результаты: графики на рис. 5, 6; числовые данные в табл. 8, 9; значения коэффициентов и возмущающего действия, соответствующих им в табл. 10.

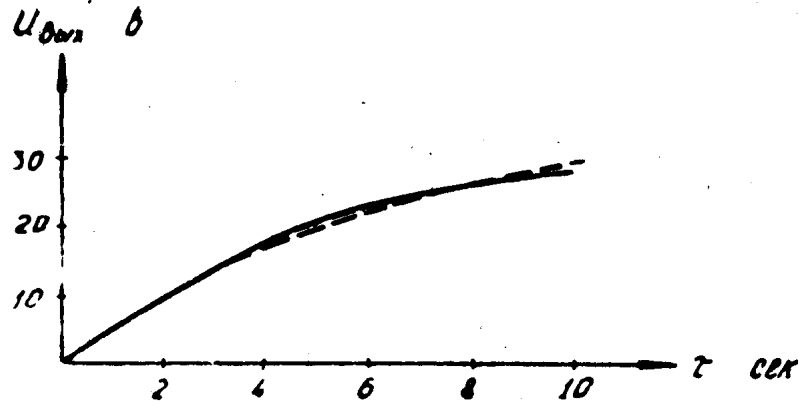


Рис. 3. Кривая скорости газовыделения в области слабого поглощения. — экспериментальная кривая, — кривая с модели

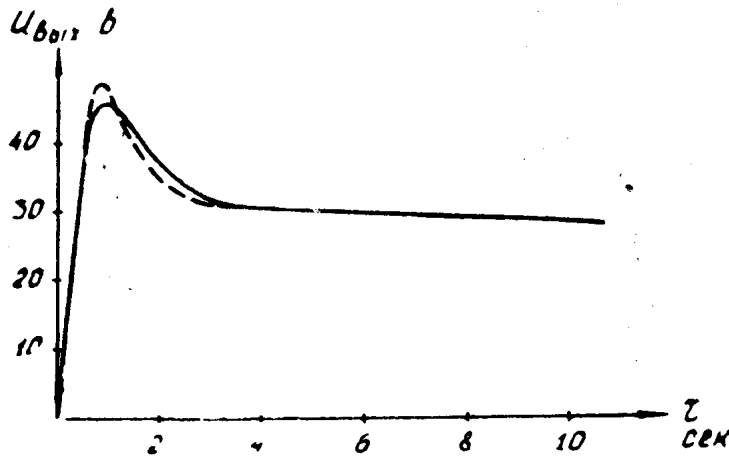


Рис. 4. Концентрация дырок N_3^0 при облучении светом (слабое поглощение). — экспериментальная кривая, — кривая с модели.

Таблица 6а

τ (сек)	1	2	3	4	5	7	10
$U_{2в}$	5	11	14	17,5	20	25	28

Таблица 7

τ (сек)	1	2	3	4	5	7	10
$\frac{dU_1}{d\tau}$ (в/сек)	47	36	33	31,5	31	30,5	30

Таблица 8

τ (сек)	1	2	3	4	5	6	7	10
$U_2(v)$	25	33	32,5	28	25,5	24,5	24,5	24

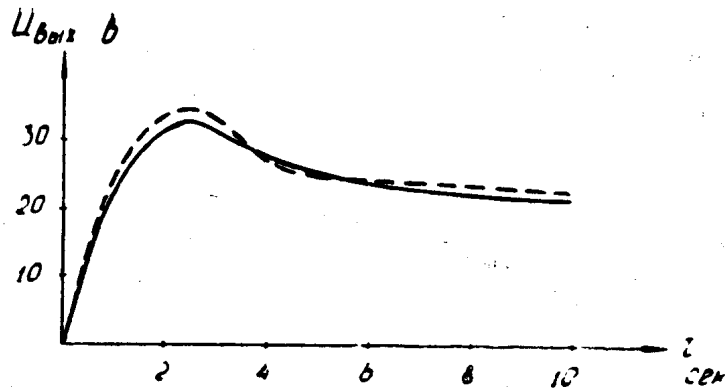


Рис. 5. Кривая скорости газовыделения в области сильного поглощения. — — — — — экспериментальная кривая, ————— кривая с модели.

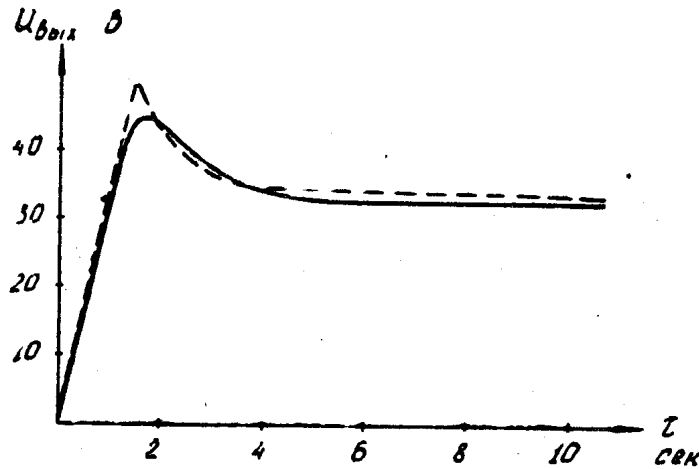


Рис. 6. Кривая концентрации дырок N_3^0 ($\times 10^{10}$) при облучении светом (сильное поглощение). — — — — — экспериментальная кривая, ————— кривая с модели

Таблица 9

τ (сек)	1	2	3	4	5	6	7	10
$\frac{dU_4}{dt}$ (в/сек)	35	45	37,5	34	33	33	33	32,5

Таблица 10

K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6	K_7	K_8	K_9	K_{10}	I (в)	Φ (в)
0,32	1	0,99	1	0,59	1	0,65	0,01	0,135	0,9	95	37

В связи с тем, что погрешность измерения экспериментальных кривых соответствует 10%, полученные результаты являются хорошим приближением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Левин. Методы решения технических задач с использованием АВМ. «Мир», 1966.
 2. Теория аналоговых и комбинированных вычислительных машин. Методы математического моделирования. «Наука», 1969.
 3. В. Г. Горский, В. Э. Бродский. Симплексный метод планирования экстремальных экспериментов. «Заводская лаборатория», 1965, № 7.
 4. Ю. В. Гаврищенко, Г. Г. Савельев. Изв. ТПИ, 251, 255, (1970).
-