

V. M. Vladimirov, E. F. Grinin, M. E. Sergiy, V. N. Shepov

## AUTOMATIC DEVICE FOR MEASURING RESISTIVITY OF SILICON FOUR-POINT PROBE METHOD

*An automatic device for measuring the resistivity of single-crystalline silicon by means of the four-point probe method had been developed.*

*Keywords: automatic device, single-crystalline silicon, resistivity, four-point probe method.*

© Владимирова В. М., Гринин Э. Ф., Сергий М. Е., Шепов В. Н., 2009

УДК 519.622

А. Е. Новиков, Е. А. Новиков

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦИКЛА ЦЕЗИЯ В ВЕРХНЕЙ АТМОСФЕРЕ L-УСТОЙЧИВЫМ МЕТОДОМ ВТОРОГО ПОРЯДКА ТОЧНОСТИ\*

*Описан алгоритм формирования правой части и матрицы Якоби дифференциальных уравнений химической кинетики. Численное моделирование цикла цезия в верхней атмосфере проведено посредством L-устойчивого метода второго порядка с контролем точности вычислений. Приведены результаты расчетов.*

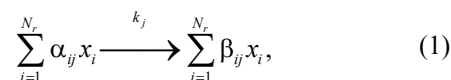
*Ключевые слова: химическая кинетика, цикл цезия, жесткая задача, L-устойчивый метод, контроль точности.*

Моделирование кинетики химических реакций применяется при исследовании разнообразных химических процессов. Особое внимание при этом уделяется изучению временных зависимостей концентраций реагентов, которые являются решением задачи Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Трудности решения таких задач связаны с жесткостью и большой размерностью.

Современные методы решения жестких задач используют обращение матрицы Якоби системы уравнений. В случае большой размерности исходной задачи декомпозиция такой матрицы практически полностью определяет общие вычислительные затраты. Для повышения эффективности расчетов в ряде алгоритмов используется замораживание матрицы Якоби, т. е. применение одной матрицы на нескольких шагах интегрирования [1; 2]. Наиболее успешно этот подход применяется в алгоритмах на основе многошаговых методов и, в частности, в формулах дифференцирования назад [3]. Однако использование данного подхода в алгоритмах интегрирования на основе известных безытерационных методов, к которым относятся методы типа Розенброка и их различные модификации, связано с определенными трудностями [1]. Ниже будет приведен алгоритм формирования правой части и матрицы Якоби дифференциальных уравнений химической кинетики, а также результаты численного моделирования ионизационно-деионизационного цикла цезия в верхней атмосфере L-устойчивым методом второго порядка точности, в ко-

тором допускается замораживание как численной, так и аналитической матрицы Якоби.

Кинетическая схема химической реакции состоит из элементарных стадий, записываемых в виде [4]



где  $x_i$ ,  $1 \leq i \leq N_r$  – реагенты;  $k_j$ ,  $1 \leq j \leq N_s$  – константы скоростей стадий;  $N_r$  и  $N_s$  – число реагентов и число стадий в реакции соответственно;  $\alpha_{ij}$  и  $\beta_{ij}$ ,  $1 \leq i \leq N_r$ ,  $1 \leq j \leq N_s$  – стехиометрические коэффициенты.

Процессу (1) в рамках сосредоточенной модели изотермического реактора постоянного объема соответствует система обыкновенных дифференциальных уравнений

$$C' = A^T V \quad (2)$$

с заданным начальным условием  $C(0) = C_0$ . Здесь  $A^T$  – стехиометрическая матрица,  $C$  и  $V$  – векторы концентраций реагентов и скоростей стадий соответственно. В случае протекания реакции в неизотермических условиях к системе (2) добавляется уравнение теплового баланса

$$T' = [Q^T V - \alpha(T - T_{01})]/C_V^T C, \quad (3)$$

где  $T$  – температура смеси в реакторе;  $T_{01}$  – температура стенок реактора;  $Q^T$  – вектор удельных теплот стадий;  $C_V^T$  – вектор теплоемкостей реагентов;  $\alpha = \alpha s/r$ , здесь  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи;  $s$  и  $r$  – площадь поверхности и объем реактора соответственно. Верхний индекс  $T$  у векторов  $Q^T$  и  $C_V^T$  означает транспонирование. Теплоемкости реагентов и коэффициент теплоотдачи могут быть

\* Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 08-01-00621 и Президента НШ-3431.2008.9

функциями концентраций реагентов, а коэффициент  $\alpha$  может зависеть еще и от температуры.

Если реакция протекает в изотермическом реакторе постоянного объема с обменом вещества (открытая система, реактор идеального смешения), то система дифференциальных уравнений (2) записывается в виде

$$C' = AV^T + \frac{1}{\Theta}(C_p - C), \quad (4)$$

где  $C_p$  – вектор концентраций реагентов на входе;  $\Theta$  – время пребывания смеси в реакторе,  $\Theta = r/u$ , здесь  $u$  – объемная скорость течения смеси через реактор. При протекании реакции в неизотермических условиях система (4) дополняется уравнением теплового баланса

$$T' = [Q^T V - \alpha(T - T_{01})]/C_V^T C - \frac{1}{\Theta}(T - T_{02}), \quad (5)$$

где  $T_{02}$  – температура смеси на входе в реактор. Температура реагирующей смеси может задаваться в виде функции времени и концентраций:  $T = T(t, C)$ .

Если стадия обратима, то за скорость стадии  $W_s$  принимается разность скоростей прямого  $W_s^+$  и обратного  $W_s^-$  процессов:

$$W_s = W_s^+ + W_s^-, \quad 1 \leq s \leq N_s.$$

Если в стадии участвует третья частица, то тогда скорость вычисляется по формуле

$$W_s = P_s W_s, \quad P_s = \sum_{i=1}^{N_r+N_m} \varepsilon_{si} c_i,$$

где  $\varepsilon_{si}$ ,  $1 \leq i \leq N_r$  – эффективности третьих частиц;  $N_{in}$ ,  $\varepsilon_{si}$  и  $c_i$ ,  $N_r + 1 \leq i \leq N_r + N_m$  – количество, эффективности и концентрации инертных веществ соответственно. Значения компонент вектора  $W_s$  определяются из схемы химической реакции (1) по соотношениям

$$W_s^+ = k_s \prod_{i=1}^{N_r+N_m} c_i^{\alpha_{si}}, \quad W_s^- = k_{-s} \prod_{i=1}^{N_r+N_m} c_i^{\beta_{si}},$$

где  $k_s$  и  $k_{-s}$ ,  $1 \leq s \leq N_s$  – константы скоростей прямой и обратной стадий соответственно, вычисляемые по формуле

$$k_j = A_j T^{n_j} \exp(-E_j/RT),$$

здесь  $T$  – температура смеси в реакторе,  $A_j$ ,  $n_j$  и  $E_j/R$  – заданные постоянные. Непосредственное использование этой формулы может приводить к неверному результату или переполнению арифметического устройства вследствие большого разброса данных постоянных [5; 6]. Поэтому для вычисления констант скоростей стадий используется следующее соотношение:

$$k_j = \exp(\ln A_j + n_j \ln T - E_j/RT).$$

Стехиометрическая матрица  $A^T$  с элементами  $\alpha_{ij}$  формируется из кинетической схемы (1) по следующему правилу: номер стадии совпадает с номером столбца, а номер реагента – с номером строки матрицы  $A^T$ . Если  $x_i$  выступает как исходный реагент, то  $\alpha_{ij} = -\alpha_{ij}$ ; если  $x_i$  – продукт, то  $\alpha_{ij} = \beta_{ij}$ ; если же  $x_i$  является одновременно исходным реагентом и продуктом, то  $\alpha_{ij} = \beta_{ij} - \alpha_{ij}$ .

Обычно в элементарной стадии участвует небольшое количество реагентов, т. е. стехиометрическая матрица сильно разрежена. Тогда для системы (2)  $j$ -й столбец  $b_j$  матрицы Якоби определяется по формуле

$$b_j = A^T \frac{\partial V}{\partial c_j}, \quad 1 \leq j \leq N_r. \quad (6)$$

В случае совместного решения системы (2), (3) полученная матрица дополняется строкой  $b_{Nr+1,j}$  столбцом  $b_{i,Nr+1}$  и угловым элементом  $b_{Nr+1,Nr+1}$ , которые определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} b_{Nr+1,i} &= \{Q^T \frac{\partial V}{\partial c_i} - \frac{\partial \alpha}{\partial c_i}(T - T_{01}) + \\ &+ [\alpha(T - T_{01}) - Q^T V] c_{vi} / C_V^T C\} / C_V^T C, \\ b_{i,Nr+1} &= (A \frac{\partial V}{\partial T})_i, \quad 1 \leq i \leq N_r, \\ b_{Nr+1,Nr+1} &= [Q^T \frac{\partial V}{\partial T} - \frac{\partial \alpha}{\partial T}(T - T_{01}) - \alpha] / C_V^T C - \\ &- [Q^T V - \alpha(T - T_{01})] (\frac{\partial C_V^T}{\partial T} C) / (C_V^T C)^2. \end{aligned}$$

Для реактора с протоком диагональные элементы полученной матрицы подправляются с учетом добавки  $1/\Theta$ .

Нетрудно видеть, что компоненты вектора  $\partial V/\partial c_i$  имеют вид

$$\begin{aligned} \partial v_s / \partial c_i &= \alpha_{si} p_s k_s c_i^{\alpha_{si}-1} \prod_{k=1, k \neq i}^{N_r+N_m} c_i^{\alpha_{sk}} - \\ &- \beta_{si} p_s k_{-s} c_i^{\beta_{si}-1} \prod_{k=1, k \neq i}^{N_r+N_m} c_i^{\beta_{sk}} - \varepsilon_{si} (W_s^+ - W_s^-), \end{aligned} \quad (7)$$

а для определения компонент вектора  $\partial V/\partial T$  используются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \partial v_s / \partial T &= p_s \frac{\partial k_s}{\partial T} \prod_{i=1}^{N_r+N_m} c_i^{\alpha_{si}} - \\ &- p_s \frac{\partial k_{-s}}{\partial T} \prod_{i=1}^{N_r+N_m} c_i^{\beta_{si}}, \quad 1 \leq s \leq N_s. \end{aligned}$$

Если в  $s$ -й стадии отсутствует третья частица, то в выражениях для  $\partial v_s/\partial c_i$  и  $\partial v_s/\partial T$  нужно положить  $p_s = 1$  и  $\varepsilon_{si} = 0$ .

Использование (6) для определения элементов  $b_{ij}$ ,  $1 \leq i, j \leq N_r$ , матрицы Якоби позволяет применять формулу

$$b_{ij} = \sum_{s=1}^{N_s} a_{js} \frac{\partial v_s}{\partial c_i}, \quad 1 \leq i, j \leq N_r.$$

Рассмотрим отдельное слагаемое (7), т. е.

$$\begin{aligned} \alpha_{js} p_s k_s \alpha_{si} c_i^{\alpha_{si}-1} \prod_{k=1, k \neq i}^{N_r+N_m} c_i^{\alpha_{sk}} - \\ - \alpha_{js} p_s k_{-s} \beta_{si} c_i^{\beta_{si}-1} \prod_{k=1, k \neq i}^{N_r+N_m} c_i^{\beta_{sk}} + a_{js} \varepsilon_{si} (W_s^+ - W_s^-). \end{aligned}$$

Для определения данного выражения требуется выполнить три шага:

– на первом шаге формируется выражение  $a_{js} p_s k_s \alpha_{si}$  и  $a_{js} p_s k_{-s} \beta_{si}$ , при этом предполагается, что соотношения  $p_s k_s$  или  $p_s k_{-s}$  вычислены;

– на втором шаге определяются соотношения

$$c_i^{\alpha_{si}-1} \prod_{k=1, k \neq i}^{N_r+N_m} c_i^{\alpha_{sk}}, \quad c_i^{\beta_{si}-1} \prod_{k=1, k \neq i}^{N_r+N_m} c_i^{\beta_{sk}};$$

– в случае присутствия в схеме реакции третьих частиц на третьем шаге задается выражение  $a_{js} \varepsilon_{si} (W_s^+ - W_s^-)$ .

Опишем численный метод, который применялся для численного моделирования ионизационно-деионизаци-

онного цикла цезия в верхней атмосфере. Для численного решения задачи Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$y' = f(t, y), \quad y(t_0) = y_0, \quad t_0 \leq t \leq t_k, \quad (8)$$

где  $y$  и  $f$  – вещественные  $N$ -мерные векторы-функции;  $t$  – независимая переменная, рассмотрим  $(m, k)$ -метод вида [7]

$$y_{n+1} = y_n + ak_1 + (1-a)k_2, \quad a = 1 - \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad (9)$$

$$D_n k_1 = h_n f(t_n + \beta h, y_n), \quad D_n k_2 = k_1,$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – стадии метода;  $D_n = E - ah_n A_n$ ;  $E$  – единичная матрица;  $h_n$  – шаг интегрирования;  $A_n$  – некоторая матрица, представленная в виде  $A_n = f''_n + hB_n + O(h^2)$ ;  $f''_n = \partial^2 f(y_n) / \partial y^2$  – матрица Якоби системы (8);  $B_n$  – не зависящая от шага интегрирования матрица. Метод (9) можно применять с замораживанием как численной, так и аналитической матрицы Якоби.

Используя разложения стадий в ряды Тейлора, локальную ошибку  $\delta_n$  метода (9) запишем в виде

$$\delta_n = (a-1/3)h^3 f''_y f + h^3 \left[ \frac{1}{24} f''_{yy} + \frac{1}{6} f''_{yy} f^2 + \frac{1}{3} f''_{yy} f - \frac{1}{2} f''_y f'_t - \frac{1}{2} B_n f \right] + O(h^4).$$

Тогда согласно [8] для контроля точности (9) используем оценку ошибки вида

$$\varepsilon_n = (a - \frac{1}{3})h^2 f''_y f + O(h^3).$$

Учитывая, что

$$k_2 - k_1 = ah^2 f''_{y,n} f_n + O(h^3),$$

величину  $\varepsilon_n$  с точностью до членов  $O(h^3)$  оценим по формуле

$$\varepsilon_n = a^{-1} (a - \frac{1}{3}) [k_2 - k_1].$$

В результате для контроля точности метода (9) можно применять неравенство

$$\varepsilon(j_n) = \| D_n^{1-j_n} (k_2 - k_1) \| \leq \frac{a\varepsilon}{1/3 - a},$$

где  $\varepsilon$  – требуемая точность интегрирования;  $\| \cdot \|$  – некоторая норма в  $R^N$ ; значение параметра  $j_n$ ,  $1 \leq j_n \leq 2$ , выбирается наименьшим, при котором выполняется данное неравенство. В конкретных расчетах норма  $\| \cdot \|$  в этом неравенстве определяется по формуле

$$\| D_n^{1-j_n} (k_2 - k_1) \| = \max_{1 \leq i \leq N} \frac{| [D_n^{1-j_n} (k_2 - k_1)]_i |}{| y_n^i | + tr},$$

где  $i$  – номер компоненты приближенного решения;  $tr$  – положительный параметр. Если по  $i$ -й компоненте решения выполняется неравенство  $| y_n^i | < tr$ , то контролируется абсолютная ошибка  $tr \cdot \varepsilon$ , в противном случае – относительная ошибка  $\varepsilon$ . В расчетах параметр  $tr$  должен выбираться так, чтобы по всем компонентам решения фактическая точность была не хуже задаваемой.

При численном вычислении матрицы Якоби шаг численного дифференцирования  $r_j$ ,  $1 \leq j \leq N$ , выбирается по формуле  $r_j = \max(10^{-14}, 10^{-7}|y_j|)$ . Решение жестких задач

обычно осуществляется с двойной точностью в силу плохой обусловленности матрицы Якоби системы (9). Константа  $10^{-7}$  введена в формулу определения шага численного дифференцирования с целью его выдвигания на середину разрядной сетки. Теперь  $j$ -й столбец  $a_n^j$  матрицы  $A_n$  в формуле (9) вычисляется следующим образом:

$$a_n^j = \frac{f(y_1, \dots, y_j + r_j, \dots, y_N) - f(y_1, \dots, y_j, \dots, y_N)}{r_j},$$

т. е. для определения матрицы  $A_n$  требуется  $N$  вычислений правой части задачи (8).

Попытка использования прежней матрицы  $D_n$  осуществляется после каждого успешного шага интегрирования. Для того чтобы не ухудшить свойства устойчивости численной схемы, при замораживании матрицы  $D_n$  величина шага интегрирования тоже остается постоянной. Размораживание матрицы происходит в следующих случаях:

- когда нарушена точность расчетов;
- число шагов с замороженной матрицей достигло заданного максимального числа  $I_h$ ;
- прогнозируемый шаг больше последнего успешного в  $Q_h$  раз;
- $\varepsilon(1) > \varepsilon(2)$ .

Числа  $I_h$  и  $Q_h$  могут влиять на перераспределение вычислительных затрат. При  $I_h = 0$  и  $Q_h = 0$  замораживания матрицы не происходит; при увеличении  $I_h$  и  $Q_h$  число вычислений правой части задачи (8) возрастает, а количество обращений матрицы Якоби убывает. Эффективность алгоритма интегрирования также зависит от  $I_h$  и  $Q_h$ , которые выбираются исходя из отношения стоимости вычисления функции  $f$  к стоимости декомпозиции матрицы Якоби и позволяют настраивать алгоритм на конкретный тип задач.

Теперь рассмотрим модель ионизационно-деионизационного цикла цезия в верхней атмосфере. Эта модель извлечена из большой кинетической схемы и широко используется в зарубежной литературе как типичный пример жестких систем кинетики [9]. Схема реакции имеет вид

- 1)  $O_2^- + C_s^+ \rightarrow C_s + O_2$
- 2)  $C_s^+ + e \rightarrow C_s$
- 3)  $C_s \rightarrow C_s^+ + e$
- 4)  $O_2 + C_s + M \rightarrow C_s O_2 + M$
- 5)  $O_2 + e + M \rightarrow O_2^- + M$
- 6)  $O_2^- \rightarrow O_2 + e$

где константы скоростей стадий имеют вид  $k_1 = 3,0 \cdot 10^{10}$ ,  $k_2 = 6,0 \cdot 10^5$ ,  $k_3 = 3,24 \cdot 10^{-3}$ ,  $k_4 = 3,63 \cdot 10^4$ ,  $k_5 = 3,63 \cdot 10^4$ ,  $k_6 = 4,0 \cdot 10^{-1}$ . Реакция протекает с участием инертного вещества  $N_2$ , причем концентрация  $[N_2] = 3,32 \cdot 10^{-3}$ . Эффективности третьих тел для всех реагентов равны 1, кроме эффективности  $O_2$  в пятой стадии, которая равна 12,4. Обозначим концентрации реагентов следующим образом:

$$c_1 = [e], \quad c_2 = [O_2^-], \quad c_3 = [C_s],$$

$$c_4 = [C_s O_2], \quad c_5 = [C_s^+], \quad c_6 = [O_2].$$

Соответствующая система состоит из шести дифференциальных уравнений вида

$$c_1' = -k_2 c_1 c_5 + k_3 c_3 - k_5 p_2 c_1 c_6 + k_6 c_2,$$

$$\begin{aligned} c_2' &= -k_1 c_2 c_5 + k_3 p_2 c_1 c_6 - k_6 c_2, \\ c_3' &= k_1 c_2 c_5 + k_2 c_1 c_5 - k_3 c_3 - k_4 p_1 c_3 c_6, \\ c_4' &= k_4 p_1 c_3 c_6, \\ c_5' &= -k_1 c_2 c_5 - k_2 c_1 c_5 + k_3 c_3, \\ c_6' &= k_1 c_2 c_5 - k_4 p_1 c_3 c_6 - k_3 p_2 c_1 c_6 + k_6 c_2, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $p_1 = c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5 + c_6 + [N_2]$ ;  $p_2 = c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5 + 12,4c_6 + [N_2]$ .

Интегрирование осуществляется на промежутке  $[0, 1000]$  с начальным шагом  $10^{-5}$  при следующих начальных концентрациях реагентов:

$$\begin{aligned} c_1 &= [e] = 1,66 \cdot 10^{-16}, \\ c_2 &= [O_2^-] = 8,63 \cdot 10^{-16}, \\ c_3 &= [C_s] = 1,66 \cdot 10^{-6}, \\ c_4 &= [C_s O_2] = 0,0, \\ c_5 &= [C_s^+] = 1,03 \cdot 10^{-15}, \\ c_6 &= [O_2] = 5,98 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Сравнение эффективности построенного алгоритма с известным методом Гира dlsode в реализации А. Хиндмарша [10] при точности расчетов  $\varepsilon = 10^{-2}$  показывает невысокую точность расчетов, которая связана с тем, что метод (9) имеет второй порядок точности и поэтому проводить с его помощью высокоточные расчеты нецелесообразно. В качестве критерия эффективности выбраны  $if$  – число вычислений правой части – и  $ij$  – количество декомпозиций матрицы Якоби задачи (10) на интервале интегрирования. Построенному алгоритму для решения задачи (10) потребовалось 101 вычисление правой части и 14 декомпозиций матрицы Якоби. В методе dlsode требуемая точность  $10^{-2}$  достигается при  $\varepsilon = 10^{-3}$  с вычислительными затратами  $if = 192$  и  $ij = 22$ .

Таким образом, построенный алгоритм имеет преимущество по числу вычислений правой части почти в два раза и по числу декомпозиций матрицы Якоби – при-

мерно в полтора раза. Наиболее эффективное применение данного алгоритма интегрирования предполагается на жестких задачах при точности расчетов  $\varepsilon = 10^{-2}$  (порядка 1 %) и ниже.

#### Библиографический список

1. Хайрер, Э. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические задачи / Э. Хайрер, Г. Ваннер. М.: Мир, 1999.
2. Новиков, Е. А. Явные методы для жестких систем / Е. А. Новиков. Новосибирск: Всерос. об-ние «Наука», 1997.
3. Byrne, G. D. ODE solvers: a review of current and coming attractions / G. D. Byrne, A. C. Hindmarsh // J. of Comput. Physics. 1987. № 70. P. 1–62.
4. Эммануэль, Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эммануэль, Д. Г. Кнорре. М.: Высш. шк., 1974.
5. Babushok, V. I. Numerical solution of direct kinetic problems / V. I. Babushok, E. A. Novikov // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. Vol. 21, № 1–2. P. 121–124.
6. Бабушок, В. И. Генератор правой части и матрицы Якоби дифференциальных уравнений химической кинетики: препр. № 359 / В. И. Бабушок, Е. А. Новиков; ВЦ Сиб. отд-ния АН СССР. Новосибирск, 1982.
7. Новиков, Е. А. (2, 1)-метод решения жестких неавтономных задач / Е. А. Новиков // Системы управления и информационные технологии. 2008. № 2 (32). С. 12–15.
8. Новиков, Е. А. Некоторые методы решения жестких систем, индуцированные одним и двумя вычислениями правой части / Е. А. Новиков, Ю. А. Шитов // Математические модели и методы решения задач механики сплошной среды. Красноярск, 1986. С. 11–19.
9. Edelson, D. The new book in chemical kinetics / D. Edelson // J. Chem. Ed. 1975. Vol. 52. P. 642–643.
10. Brown, P. N. Reduced Storage Matrix Methods in Stiff ODE Systems / P. N. Brown, A. C. Hindmarsh // J. Appl. Math. & Comp. 1989. Vol. 31. P. 40–91.

A. E. Novikov, E. A. Novikov

### NUMERICAL SIMULATION OF THE CESIUM CYCLE IN THE UPPER ATMOSPHERE BY MEANS OF L-STABLE METHOD OF THE SECOND ORDER OF ACCURACY

*An algorithm of right-hand side and Jacobian formation of differential equations of chemical kinetics is described. Numerical simulation of the cesium cycle in the upper atmosphere is conducted by means of the L-stable method of the second order of accuracy with the control accuracy. The results of the computation are presented.*

*Keywords: chemical kinetics, cycle of cesium, stiff problem, L-stability method, control accuracy.*

© Новиков А. Е., Новиков Е. А., 2009