

УДК 53.072+536.3+541.12.012.4

Сгадов С. О.¹

¹ст. викл. НУ «Запорізька політехніка»

КОМП'ЮТЕРНА МОДЕЛЬ ВЗАЄМОДІЇ АТОМІЗОВАНОГО ВОДНЮ З ПОВЕРХНЕЮ НАПІВПРОВІДНИКА

Розглядалося завдання про взаємодію атомізованого водню в протяжному хімічному реакторі з поверхнею напівпровідника. Це завдання можна представити, що полягає із двох підзадач:

1) розрахунки термодинамічної рівноваги в околиці деякої крапки реактора;

2) поширення збурювання уздовж довжини реактора.

Розрахунки термодинамічної рівноваги містить у собі ряд нетривіальних моментів таких, наприклад, як вибір коректного набору реакцій, добір надійних термодинамічних даних, розрахунки фазової рівноваги – тобто визначення фазової сполуки для деяких температури й тиску й, нарешті, розрахунки кількісної сполуки. У виді актуальності завдання фазової рівноваги вона аналізувалася багатьма дослідниками в плінні тривалого часу як з боку хімічної кінетики (так звана проблема реактора), так і з боку термодинаміки (метод фазових діаграм, константний метод, метод термодинамічних потенціалів і т.д.)[1-3]. Зрозуміло, кожний із цих підходів і методів має як свої гідності, так і недоліки. Більш привабливим для даного завдання видається метод мінімізації енергії Гиббса. Можна

відзначити два моменти, що, по-перше, він має велику спільність, тому що базується на засадах термодинаміки, а тому може в принципі описувати аксіоматику системи незалежно від природи процесів, що відбуваються там (тобто хімічних реакцій), отже, дозволяє абстрагуватися від хімізму процесів, що протікають у системі. І другий момент – похідні енергії Гіббса мають сенс хімічного потенціалу – тобто є заходом енергії, який потрібно затратити на зміну хімічного складу. У контексті даного завдання це є привабливим, оскільки через маніпулювання величинами хімічних потенціалів можна описати систему в стані зміщеного рівноваги, тобто під дією зовнішніх сил, які будь-яким образом впливають на хімічний склад. Тобто у виді спільності термодинамічних методів можна абстрагуватися від причин, що приводять до зміни хімічного складу. Тому, якщо ми говоримо, що виконання деякої роботи зовнішніх сил над хімічною системою описується зміною хімічного потенціалу на деяку величину, те вірно й зворотне – введення виправлення до хімічного потенціалу описує зміна кількісної сполуки з будь-якої причини (наприклад, через дифузію).

Очевидно, що, виходячи із принципів хімічної термодинаміки, завдання пошуку рівноважної сполуки формулюється просто: знайти мінімум функції Гіббса (1) при обмеженнях (2-3).

$$G(\bar{n}, \bar{N}) = \sum_{i=1}^I n_i \left(c_i + \ln \frac{n_i}{\sum n_i} \right) + \sum_{k=1}^K N_k c_k \quad (1)$$

де

$$c_i = \frac{\Delta_{f,0} H_i}{RT} - \frac{\Phi_i^*}{R} + \ln p$$

$$c_k = \frac{\Delta_{f,0} H_k}{RT} - \frac{\Phi_k^*}{R}$$

$$\sum_{i=1}^I a_{ji} n_i + \sum_{k=1}^K a_{jk} N_k = b_j, \quad j = 1..J \quad (2)$$

$$n_i > 0, \quad N_k \geq 0 \text{ for all } i \text{ and } k \quad (3)$$

Іноді це завдання формулюється через хімічні потенціали (тобто фактично в термінах перших похідних енергії Гіббса). Таке формулювання автоматично виникає при використанні методу Лагранжа або при

використанні методів оптимізації 1-го або 2-го порядку (метод Ньютона, наприклад). Однак варто помітити, що ці формулювання не еквівалентні. Особливо це очевидно при зникненні або виникненні фаз – при застосуванні методу Лагранжа не можна уникнути модифікації системи рівнянь. Гірше того вона може стати неспільною й (виродження матриці Якоби, лінійно залежні рядки). Особливо погано, що не всяку хімічну систему можна порахувати, оскільки в невдалому випадку система виявляється вырожденной відразу. Як не дивно більшу роль у цьому відіграють рівняння мат. балансу – у загальному випадку вони не зобов'язано бути лінійно незалежними.

Вихід у цьому випадку полягає в доборі формулювання оптимизационной завдання неспільної системи, що виключає розв'язок такої, і доборі по можливості не градиентного методу оптимізації. Аналіз вихідної оптимизационной завдання показує, що одні змінні будуть незалежні, а інші – навпаки залежними через рівняння зв'язку. А це значить, що, фактично, можна оптимізувати по незалежним змінним, кожні раз обчислюючи залежні змінні з рівняння зв'язку. Це значить, що можна вибрати й розділити змінні таким чином, що навіть якщо споконвічно рівняння зв'язку страждали надмірністю або вырожденностью, те після вони стануть розв'язуваними щодо залежних змінних. Зрозуміло, що цей спосіб не враховує обмежень у вигляді нерівностей (3), але цю проблему легко розв'язати, штрафуючи цільову функцію (4)

$$G(n_{j+1}, \dots, n_i, n_i, \dots, n_K) = \begin{cases} \sum_{i=1}^J n_i \left(c_i + \varphi_i - \ln \left(\frac{n_i}{\sum_{i=1}^J n_i} \right) \right) + \sum_{k=1}^K c_k n_k, & \text{where } n_i = \frac{1}{a_{ii}} \left(b_i - \sum_{i' \neq i} a_{ii'} n_{i'} - \sum_{k=1}^K a_{ik} n_k \right), i=1..J, \\ 10^{90}, & \text{if any } n_i \leq 0 \text{ or } n_k < 0 \end{cases} \quad (4)$$

Таким чином, ми одержали нове формулювання оптимизационной завдання. Більше того, це означає, що ми автоматично розв'язали проблему існування фаз, не вводячи які-небудь додаткові перевірки. Дійсно, цільова функція досягає мінімуму, відповідного до рівноважного стану, при цьому термодинамічески невідгідні фази стандартною процедурою мінімізації відкидаються до нуля тільки на тій підставі, що вони збільшують енергію Гіббса, а цього досить для пророкування фазової сполуки.

Було перепробовано кілька методів локальної й глобальної мінімізації. Найбільш удалими були знайдені методи Хука-Дживса й туннелювання Пиявського. У результаті численних тестів розроблений комбінований метод, що поєднує метод Хука-Дживса й метод Монте-Карло для пошуку найближчої крапкої точки в околі. Для початкового наближення

використана вдала варіація методу Монте-Карло – метод туннелювання Пиявського, який є непоганим методом глобальної оптимізації. Метод був випробуваний на системах H-H_2 , $\text{GeO}_2\text{-H-O}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Hillert M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations : A Thermodynamic Basis / Hillert M. Cambridge Univ. - Press : Cambridge, - 1998. - 596 pp.

2. Сгадов С.А. Применение методов термодинамики к описанию взаимодействия активизированной газовой фазы с приповерхностными слоями твердых тел / Сгадов С.А. // Известия Академии Наук. Серия физическая, - т.66, №1, - 2002г.- с.126-128

3. Горбенко В.И., Термодинамический анализ физико-химических процессов при обработке образцов GaP потоком увлажненного атомарного водорода в реакторе плазменном разрядом / Горбенко В.И., Горбенко А.Н., Швец Ю.А. // Тезисы докладов международного совещания конференции "Диагностика поверхности ионными пучками", - 1992, - с.98-99.