

ПРИМЕНЕНИЕ СУПЕРКОМПЬЮТЕРА ДЛЯ РЕШЕНИЯ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ*

Ю. Б. Линд

*Институт математики с вычислительным центром УНЦ РАН,
Уфа, Россия*

e-mail: LindYuB@yandex.ru

The given paper is devoted to the computation of coefficients of the differential equations employed in chemical kinetics modelling.

Введение

При выполнении кинетического анализа химических систем обычно имеют дело с задачами двух типов, которые традиционно называют прямой и обратной [1].

Прямая кинетическая задача — это расчет состава многокомпонентной реагирующей смеси и скорости реакции на основе заданной кинетической модели с известными параметрами.

Обратная кинетическая задача — это задача восстановления на основе экспериментальных данных вида кинетической модели и ее параметров.

Обратные задачи химической кинетики относятся к задачам, решение которых обычными способами крайне затруднено или вообще невозможно, однако развитие вычислительной техники позволило химикам обратиться к таким задачам, только программы для их решения предполагают значительный объем вычислений и занимают много времени. Применение многопроцессорных быстродействующих машин (суперкомпьютеров) позволяет решить эту проблему.

В данной работе предложен метод решения обратной задачи химической кинетики с использованием алгоритма распараллеливания на суперкомпьютере МВС-1000М Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

1. Решение обратной кинетической задачи

Будем рассматривать процессы, для которых изменение концентраций компонентов реакции однозначно задается задачей Коши [2]:

$$\frac{dx}{dt} = f(x), \quad x(0) = x_0, \quad 0 \leq t \leq T, \quad (1.1)$$

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-01-00597-а) и Программы № 14 Президиума РАН.

© Институт вычислительных технологий Сибирского отделения Российской академии наук, 2006.

где x — n -мерный вектор концентраций реагентов; $f(x)$ — вектор правых частей, вид которого определяется совокупностью кинетических постулатов (обычно это полином не выше третьей степени по x); t — независимая переменная.

Решение обратной кинетической задачи состоит в рассмотрении серии прямых задач и минимизации выбранного критерия отклонения расчетных и экспериментальных данных.

Пусть для n значений начальных условий $x_i(t_0)$, $i = 1, \dots, n$. В точках $j = 1, \dots, m$ проведены измерения n компонент вектора переменных x . В этом случае может быть построен функционал

$$F(k) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m w_{ij} (x_i^{\text{exp}}(t_j) - x_i^{\text{calc}}(t_j))^2, \quad (1.2)$$

где n — число веществ, по которым получены экспериментальные данные; m — число экспериментальных точек; w_{ij} — вес j -й точки i -го вещества — матрица весовых коэффициентов; $x_i^{\text{exp}}(t_j)$ — экспериментально полученная концентрация i -го вещества в j -й точке; $x_i^{\text{calc}}(t_j)$ — рассчитанная по модели (1.1) концентрация i -го вещества в j -й точке.

Варьированием параметров модели находится минимум выбранного функционала.

2. Методы для решения прямой и обратной кинетических задач

Прямая задача решена с использованием метода Рунге — Кутты четвертого порядка точности [3]:

$$k_1 = f(t, x), \quad k_2 = f\left(t + \frac{h}{2}, x + \frac{k_1}{2}\right), \quad k_3 = f\left(t + \frac{h}{2}, x + \frac{k_2}{2}\right), \quad k_4 = f(t + h, x + k_3),$$

$$x_{n+1} = x_n + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4).$$

Для решения обратной задачи разработан следующий алгоритм минимизации функционала (1.2) ($w_{ij} \equiv 1$). Область изменения параметров (многомерный прямоугольный параллелепипед) разбивается на подобласти, в каждой из которых действует один процессор многопроцессорной ЭВМ. В каждой подобласти происходит распределение по равномерной сетке большого числа точек, в каждой из которых решается прямая задача. Затем значения функционала невязки (1.2) в этих точках сравниваются между собой, и каждый процессор в результате этой процедуры “запоминает” координаты одной точки — точки с наименьшим значением функционала (1.2). Далее процессоры обмениваются данными, и мы находим точку с наименьшим значением функционала (1.2) во всей области. Если это значение оказывается больше некоторого наперед заданного числа ε (число ε взято равным 10^{-5}), то происходит следующее. Из найденных точек запоминаются те, в которых значение функционала (1.2) меньше другого наперед заданного числа $\delta > \varepsilon$. Затем вокруг этих точек строятся параллелепипеды, и процедура повторяется уже для областей меньшего размера с меньшим значением δ до тех пор, пока значение функционала (1.2) не станет меньше ε .

3. Рассмотренные задачи

Программа написана на языке C++ с использованием библиотеки MPI [4]. Программа апробирована на следующей модельной задаче [5]:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -k_1x_1 - k_2x_1x_2 + k_3x_2^2, \\ \frac{dx_2}{dt} = 2k_1x_1 - k_2x_1x_2 - 2k_3x_2^2 - k_4x_2x_3, \\ \frac{dx_3}{dt} = k_2x_1x_2 - k_4x_2x_3, \\ \frac{dx_4}{dt} = k_4x_2x_3, \end{cases} \quad (3.1)$$

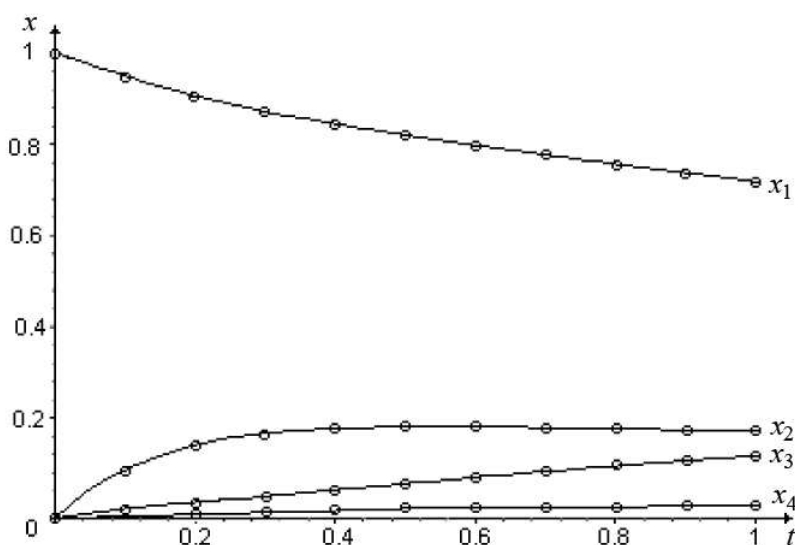
$$x_1(0) = 1, \quad x_2(0) = 0, \quad x_3(0) = 0, \quad x_4(0) = 0.$$

Для задачи (3.1) произведен расчет параметров модели с использованием одного и шестнадцати процессоров многопроцессорной вычислительной системы МВС-1000М Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (табл. 1). Результаты решения обратной задачи, полученные экспериментальным путем и рассчитанные по модели (3.1), представлены на рисунке.

В данное время обрабатывается модельная задача, система дифференциальных уравнений в которой описывает реальную задачу химической кинетики — реакцию циклоалюминирования олефинов с помощью AlEt_3 в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 (данные

Т а б л и ц а 1. Результаты решения задачи (3.1)

Число процессоров	Время, с	k_1	k_2	k_3	k_4	F
1	3.346	0.441	1.018	7.993	1.161	0.000492
16	2.369	0.497	1.007	9.969	1.052	0.000005
Реальное значение k_{ij}		0.5	1.0	10.0	1.0	—



Результаты решения обратной задачи, полученные экспериментальным путем и рассчитанные по модели (3.1).

Т а б л и ц а 2. Результаты решения задачи (3.2)

Число процессоров	Время, с	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	F
2	13,7	0.1000	0.0959	0.0101	0.0500	0.0050	0.0000045	0.0006	0.00007	0.000006
5	10,9	0.1000	0.0103	0.0099	0.0499	0.0049	0.0000001	0.0494	0.00014	0.000006
Реальное значение k_{ij}		0.1	0.05	0.01	0.05	0.005	0.000001	0.1	0.0001	—

получены от Л.М. Халилова, Л.В. Парфеновой, А.Т. Юлдашбаева, лаборатория структурной химии Института нефтехимии и катализа АН РБ), а экспериментальные данные смоделированы в системе аналитических вычислений Maple 7:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_1}{dt} = -k_1x_1x_2^{1/2} - k_2x_1x_8 + k_3x_3x_4 - k_5x_1x_5 - k_6x_1x_6^{1/2}, \\ \frac{dx_2}{dt} = -\frac{1}{2}k_1x_1x_2^{1/2}, \\ \frac{dx_3}{dt} = \frac{1}{2}k_1x_1x_2^{1/2} - k_3x_3x_4 - k_4x_3 + k_7x_7 - k_8x_3, \\ \frac{dx_4}{dt} = \frac{1}{2}k_1x_1x_2^{1/2} + k_2x_1x_8 - k_3x_3x_4 + k_6x_1x_6^{1/2}, \\ \frac{dx_5}{dt} = k_4x_3 - k_5x_1x_5 + k_7x_7, \\ \frac{dx_6}{dt} = \frac{1}{2}k_3x_3x_4 - \frac{1}{2}k_6x_1x_6^{1/2}, \\ \frac{dx_7}{dt} = \frac{1}{2}k_6x_1x_6^{1/2} - k_7x_7 + \frac{1}{2}k_8x_3, \\ \frac{dx_8}{dt} = -k_2x_1x_8 + k_5x_1x_5, \\ \frac{dx_9}{dt} = k_2x_1x_8, \\ \frac{dx_{10}}{dt} = \frac{1}{2}k_3x_3x_4 + k_4x_3 + k_5x_1x_5, \end{array} \right. \quad (3.2)$$

$$x_2(0) = 5/6, \quad x_1(0) = 1/6, \quad x_i(0) = 0, \quad i \neq 1, 2.$$

Результаты решения этой задачи представлены в табл. 2.

В настоящее время программа проходит апробацию на суперкомпьютере МВС-15000ВМ Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

Список литературы

- [1] СПИВАК С.И., ГУВАЙДУЛЛИН И.М., ВАЙМАН Е.В. Обратные задачи химической кинетики. Уфа: БашГУ, 2003.
- [2] ЯБЛОНСКИЙ Г.С., СПИВАК С.И. Математические модели химической кинетики. М.: Знание, 1977.

- [3] ДЕККЕР К., ВЕРВЕР Я. Устойчивость методов Рунге — Кутты для жестких нелинейных дифференциальных уравнений. М.: Мир, 1998.
- [4] ВОЕВОДИН В.В., ВОЕВОДИН ВЛ.В. Параллельные вычисления. СПб.: БХВ-Петербург, 2002.
- [5] Линд Ю.Б. Применение суперкомпьютера МВС-1000М для вычисления коэффициентов дифференциальных уравнений моделей химической кинетики // Матер. VIII Междунар. семинара-совещания “Кубатурные формулы и их приложения”. Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2005. С. 79–84.

Поступила в редакцию 15 сентября 2006 г.