

УДК 519.876.5

Автоматизированная система построения жестких кинетических моделей реакций с участием металлоорганических соединений (АС)

© Д. Ф. Масков¹, И. М. Губайдуллин²

Аннотация. В работе представлено описание программного комплекса. Приведены основные направления проектирования автоматизированной системы. Показаны структура базы данных кинетических исследований, схема взаимодействия вычислительных блоков, методы распараллеливания кинетических задач. Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ (гранты №12-07-00324 и №12-07-31029).

Ключевые слова: Кинетическая модель, программа, база данных, численные методы.

1. Введение

Исследование механизмов сложных химических реакций сопровождается обработкой большого объема экспериментальной информации, использованием математических аппаратов моделирования (алгоритмов и методов решения прямых и обратных задач химической кинетики), технических средств распределения вычислительной нагрузки. Эффективный процесс исследования механизмов химических реакций должен опираться на качественное решение приведенных выше задач: необходимо разработать базу данных натуральных и вычислительных экспериментов, определить основные вычислительные блоки и связи между ними, способ автоматизированного выбора математического аппарата в зависимости от жесткости химической системы, и метод распараллеливания кинетической задачи. Автоматизация процесса исследования позволит уделить больше внимания творческим задачам и предоставит большой простор для вычислительных экспериментов.

2. Этапы проектирования и разработки

2.1. База данных натуральных и вычислительных экспериментов.

База данных разработана на основе теории баз данных [1] и детального исследования процесса разработки кинетических моделей. Структура базы данных поделена на четыре логических блоков (рисунки №№ 1,2,3,4): сведения о реакциях, данные об участвующих в реакциях веществах, сведения по условиям и результатам проведения химических экспериментов, сведения по условиям и результатам проведения вычислительных экспериментов. Так, данные исследуемых реакций включают в себя принадлежность группе (таблица «Группа»), название (таблица «Реакция»), различные предполагаемые схемы реакций (таблицы «Схема реакции», «Стадия реакции», «Схема стадии»), на основе которых происходит формирование стехиометрической матрицы, необходимой для задания системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений. На основании схемы стадий и структуры веществ (таблицы

¹ Аспирант лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; denismaskov@mail.ru.

² Старший научный сотрудник лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; irekmars@mail.ru.

«Вещества реакции», «Вещество», «Атомы веществ», «Атом») осуществляется расчет атомарно-молекулярных матриц, которые необходимы для проверки закона сохранения масс. Условия и результаты проведения химического эксперимента (таблицы «Эксперимент», «Экспериментальные данные») в совокупности с условиями расчета (таблица «Расчет») позволяют определить кинетические параметры реакции (таблицы «Кинетическая константа», «Энергия активации»). Разработанная модель базы данных дает возможность хранить разные схемы и эксперименты исследуемой реакции. Разбиение структуры на четыре логических блока, следование стандартам теории баз данных и опыта создания кинетических моделей упрощает расширение и изменение базы данных.

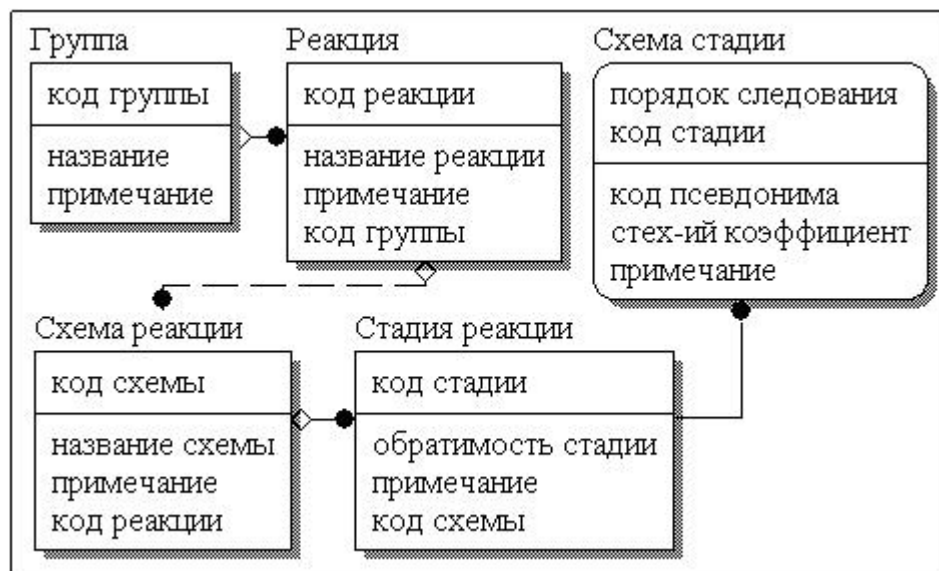


Рисунок 1. Логический блок «Сведения о реакции»



Рисунок 2. Логический блок «Данные о веществах реакции»

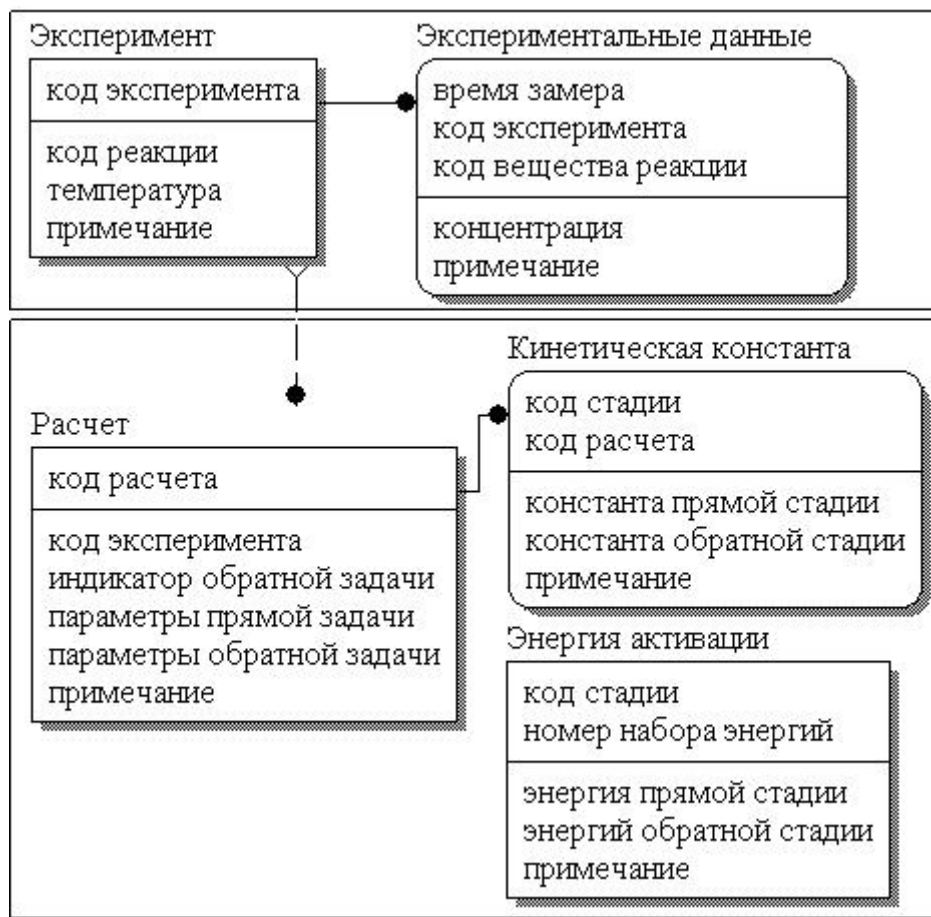


Рисунок 3. Логические блоки «Химический и вычислительный эксперименты»

2.2. Основные вычислительные блоки, их взаимодействие.

К основным вычислительным блокам АС следует отнести:

1. «Математическое описание»
2. «Анализ жесткости химической системы»
3. «Метод решения прямой задачи»
4. «Функционал минимизации»
5. «Метод решения обратной задачи»

1. «Математическое описание»- реализует функциональные зависимости, сформированные на основе стехиометрических матриц, и подставляемые в правые части системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) [2]. Реализована модель «закона действующих масс» [3].

2. «Анализ жесткости системы»- определяет жесткость химической системы на основе результатов решения матрицы Якобиана [4] из частных производных правых частей СОНДУ.

3. «Метод решения прямой задачи»- рассчитывает состав и скорость химической реакции на основе функций правой части СОНДУ. Реализованы: «Рунге-Кутта», неявный метод «Эйлера» [5].
4. «Функционал минимизации»- выполняет сравнение данных, полученных численным и экспериментальным путями. Реализованы: «Сумма абсолютных разностей», «Среднеквадратичное отклонение»
5. «Метод решения обратной задачи»- производит поиск кинетических констант на основе их начальных значений с целью минимизации указанного функционала. Реализованы: «Покоординатный спуск» [5], «Случайный поиск» [6].

Взаимодействие вычислительных блоков происходит следующим образом (рисунок 4): на первоначальном этапе, «центр вычислений» обращается к математическому описанию для установления вида СОНДУ, далее, проводится анализ жесткости химической системы и определяются численные методы решения СОНДУ (явные, неявные). На следующих этапах происходит итеративный вызов метода решения обратной задачи с запросом значения функционала минимизации, который в свою очередь обращается к методу решения прямой задачи для получения концентраций. Метод решения прямой задачи использует функцию правых частей из блока математического описания. На каждой итерации изменение значений кинетических констант производится до достижения требуемой точности.

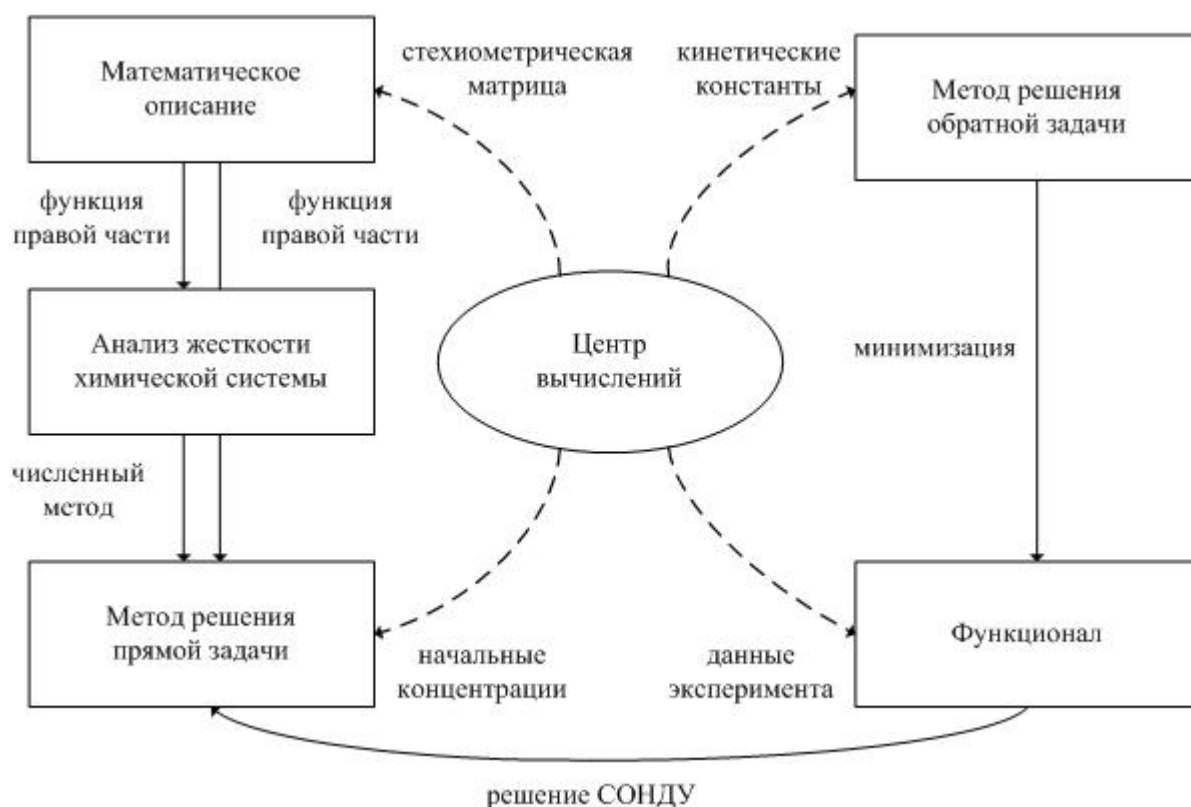


Рисунок 4. Взаимодействие вычислительных блоков.

2.3. Распараллеливание решения кинетической задачи

Исследование механизма сложной химической реакции сводится к циклическому решению множества обратных задач. Как следствие, поиск кинетических констант реакции требует серьезных затрат вычислительных ресурсов, и в среднем при определении механизма типовой реакции, прямая задача решается несколько миллионов раз [7].

Известно, что для каждой реакции при данной температуре константа скорости является постоянной величиной [8]. Рассчитав константы скорости решением обратной задачи при заданном в ходе эксперимента наборе температур, можно с уверенностью сказать, как поведет себя химическая реакция при изменении температуры, не проводя химический эксперимент и не возобновляя расчеты. При этом вследствие ресурсоемкости решения обратной задачи, возникает необходимость ускорить вычисления связанные с прямой задачей. Распараллеливание прямой задачи возможно по блокам экспериментальных данных, замеренных при разных температурах. Предлагаемая модель распараллеливания вычислительного процесса приведена на рисунке 3.

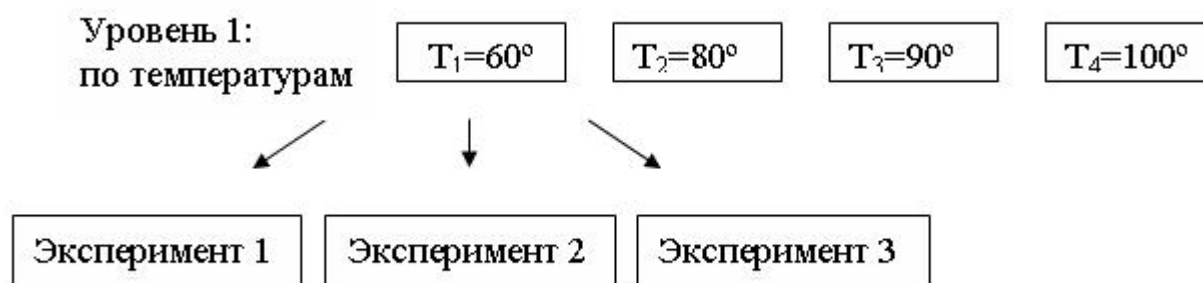


Рисунок 5. Распределенный процесс обработки частной реакции

Как видно из рисунка, разделение задач на первом уровне происходит по температурной составляющей экспериментальных данных, число температур которых ограничено, а на втором обрабатывается либо сразу серия экспериментов, либо каждый эксперимент по отдельности. Таким образом, имея достаточное количество вычислительных потоков возможно построение эффективного вычислительного процесса поиска оптимальных значений кинетических констант. Приведенная схема распараллеливания решения прямой задачи позволяет добиться кратного прироста производительности. В качестве платформ увеличения производительности в АС используются: регистры SSE одно- и многопроцессорных ЭВМ, графические карты, кластеры

3. Заключение.

Определены основные направления проектирования АС. Разработана и опробована база данных натуральных и вычислительных экспериментов. Выполняется заполнение базы данных данными химических реакций с участием металлоорганических соединений. Определены основные вычислительные блоки, их взаимодействие. Установлена типовая модель оптимизации вычислительного процесса с учетом жесткости химической системы и возможностью распараллеливания кинетической задачи. Проводятся работы по стандарти-

зации и интеграции алгоритмов и методов решения прямых и обратных задач химической кинетики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боуман Дж, Эмерсон С., Дарновски С., *Практическое руководство по SQL*, Питер, СПб, М., 2002, 325 с.
2. Фихтенгольц Г. М., *Курс дифференциального и интегрального исчисления*, ФИЗМАТЛИТ, М., 2005, 728 с.
3. Царева З.М., Орлова Е.И., *Теоретические основы химической технологии*, Киев, Высшая школа, 1986, 255 с.
4. Арнольд В. И., *Обыкновенные дифференциальные уравнения*, Наука, М., 1966, 368 с.
5. Самарский А. А., *Численные методы*, Наука, М., 1989, 240 с.
6. Карманов В. Г., *Математическое программирование*, Наука, М., 2000, 264 с.
7. Губайдуллин И.М., Рябов В.В., Тихонова М.В., “Применение индексного метода глобальной оптимизации при решении обратных задач химической кинетики”, *Вычислительные методы и программирование*, 2011, № 12, 137–45.
8. Спивак С.И., Губайдуллин И.М., Вайман Е.В., *Обратные задачи химической кинетики*, БашГУ, Уфа РИО, 2003, 110 с.

An automated system for constructing hard kinetic models of reactions involving organometallic compounds (AS)

© D. F. Maskov³ I. M. Gubaydullin⁴

Abstract. The paper describes the software system. The main directions of design automation system. Shows the structure of a database of kinetic studies, the scheme of interaction, computational units, parallelization techniques kinetic problems. This work is supported by RFFI (grants № 12-07-00324 and № 12-07-31029).

Key Words: kinetic model, program, database, numerical methods

³ Postgraduate student laboratory of mathematical chemistry, Institute of petrochemical and catalysis, Ufa; denismaskov@mail.ru

⁴ Senior research associate in the laboratory of mathematical chemistry, Institute of petrochemical and catalysis, Ufa; irekmars@mail.ru