

УДК 541.127:519.688

## Анализ алгоритмов решения задач химической кинетики с использованием GPGPU

© А. А. Юнусов<sup>1</sup>, И. М. Губайдуллин<sup>2</sup>, М. Р. Файзуллин<sup>3</sup>

**Аннотация.** В работе представлены результаты использования технологии ATI Stream для видеокарт персональных компьютеров при поиске значений кинетических констант сложных химических реакций. Номинальная производительность видеокарт по сравнению с центральными процессорами позволяет значительно ускорить и улучшить итоговые результаты расчётов.

**Ключевые слова:** параллельные алгоритмы, математическое моделирование, химическая кинетика, обратные задачи, системы обыкновенных дифференциальных уравнений, константы скоростей элементарных реакций, метод Рунге-Кутты.

### 1. Введение

Построение математической модели химической реакции является сложной задачей нахождения неизвестных кинетических констант и энергий активаций отдельных стадий реакции. Кинетические константы входят в математическое описание кинетики химического процесса, представляющее собой систему нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка. Поиск неизвестных констант при наличии многостадийной схемы реакции, кинетических зависимостей и экспериментальных данных называется решением обратной задачи химической кинетики.

Если обозначить числом  $N$  количество стадий, а  $K$  количество неизвестных кинетических констант, то при использовании стандартной кинетической зависимости, построенной по принципу закона действующих масс, число  $K$  будет равно  $N$ , в случае, когда мы имеем только необратимые реакции, и  $K$  будет равно  $2N$  при обратимости всех входящих в реакцию стадий. Таким образом, под решением обратной задачи будем понимать поиск точки (набор кинетических констант) в  $K$ -мерном пространстве, в которой достигается минимум между расчетными и экспериментальными данными.

В качестве примера рассматривалась реакция гидроалюминирования олефинов алкилаланами катализируемой  $Cp_2ZrCl_2$  ([1]). Данная реакция имеет шесть стадий, необратимых среди них нет. Следовательно, количество кинетических констант равно 6. Для данной задачи решить систему дифференциальных уравнений аналитическим способом не представляется возможным ([2]), и значит, для минимизации исходного функционала необходимо использовать численные методы оптимизации ([4]).

Ввиду большой размерности задачи и возможности попадания функционала в локальные минимумы на гиперповерхности невязки данная задача требует значительных вычислительных мощностей. Рассматриваемая система не является жесткой, и возможно использование стандартных численных методов решения дифференциальных уравнений, таких как Рунге-Кутта с фиксированным или переменным шагом интегрирования.

<sup>1</sup>Студент четвёртого курса кафедры математического моделирования, Башкирский государственный университет, г. Уфа; mc.yunusov@gmail.com.

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

<sup>3</sup>Аспирант, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; fayzullin@gmail.com.

В качестве аппаратной части было решено использовать графические чипы (GPGPU) современных видеокарт персональных компьютеров. Недавно появившиеся технологии nVidia CUDA и ATI Stream позволяют задействовать вычислительные мощности видеочипов не только для расчета трассировки лучей в 3D-сценах и отрисовки миллионов полигонов в секунду, но и для выполнения специализированных вычислительных задач. При этом, следует заметить, что мощности в указанных чипах на несколько порядков превышают соответствующие мощности центральных процессоров. Видеочип содержит в себе несколько сотен простых потоковых процессоров, каждый из которых может работать независимо от других. Таким образом, графические процессоры специализированы для высокопараллельных вычислений, что и было использовано в данной работе.

## 2. Математическое описание

Выпишем систему дифференциальных уравнений ([3]) для реакции гидроалюминирования катализируемой  $Cp_2ZrCl_2$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_1}{dt} = -w_1 + w_5; \\ \frac{dx_2}{dt} = -3w_1 - 2w_2 - 3w_4 - w_5 + w_6; \\ \frac{dx_3}{dt} = \frac{1}{2}w_1 - \frac{1}{2}w_2 - \frac{1}{2}w_3 + \frac{1}{2}w_4; \\ \frac{dx_4}{dt} = 2w_1 + w_2 + w_4 - w_6; \\ \frac{dx_5}{dt} = 2w_1 + w_2 + 2w_4; \\ \frac{dx_6}{dt} = w_2; \\ \frac{dx_7}{dt} = -2w_3; \\ \frac{dx_8}{dt} = w_3 - w_4 - w_5; \\ \frac{dx_9}{dt} = w_3 + w_5 - w_6; \\ \frac{dx_{10}}{dt} = w_4 + w_6; \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} w_1 = k_1 x_1 x_2^3 \\ w_2 = k_2 x_2^2 \sqrt{x_3} \\ w_3 = k_3 \sqrt{x_3} x_7^2 \\ w_4 = k_4 x_2^3 x_8 \\ w_5 = k_5 x_2 x_8 \\ w_6 = k_6 x_9 x_4 \end{array} \right. \quad (2.1)$$

где  $x_i$  - концентрации вещества  $X_i$ ,  $w_i$  - скорость  $i$ -й стадии;  $x_7(0) = 0.4507$ ,  $x_2(0) = 0.5413$ ,  $x_1(0) = 0.008$ ,  $x_i(0) = 0, i \neq 1, 2, 7$ .

$X_1$  -  $Cp_2ZrCl_2$ ,  $X_2$  -  $ClAlBu_2^i$ ,  $X_3$  -  $Cp_2ZrHCl \cdot HAlBu_2^i$ ,  $X_4$  -  $Cl_2AlBu^i$ ,  $X_5$  -  $C_4H_8$ ,  $X_6$  -  $Cp_2ZrH_2$ ,  $X_7$  -  $CH_2CHR$ ,  $X_8$  -  $Cp_2Zr(CH_2CH_2R)Cl$ ,  $X_9$  -  $Bu_2^i(CH_2CH_2)R$ ,  $X_{10}$  -  $Bu^iClAl(CH_2CH_2)R$ .

Обратная задача заключается в нахождении кинетических констант  $k_i$ , минимизирующих функционал

$$EE = \sum_j \sum_i |x_i(t_j) - x_i^e(t_j)| \quad (2.2)$$

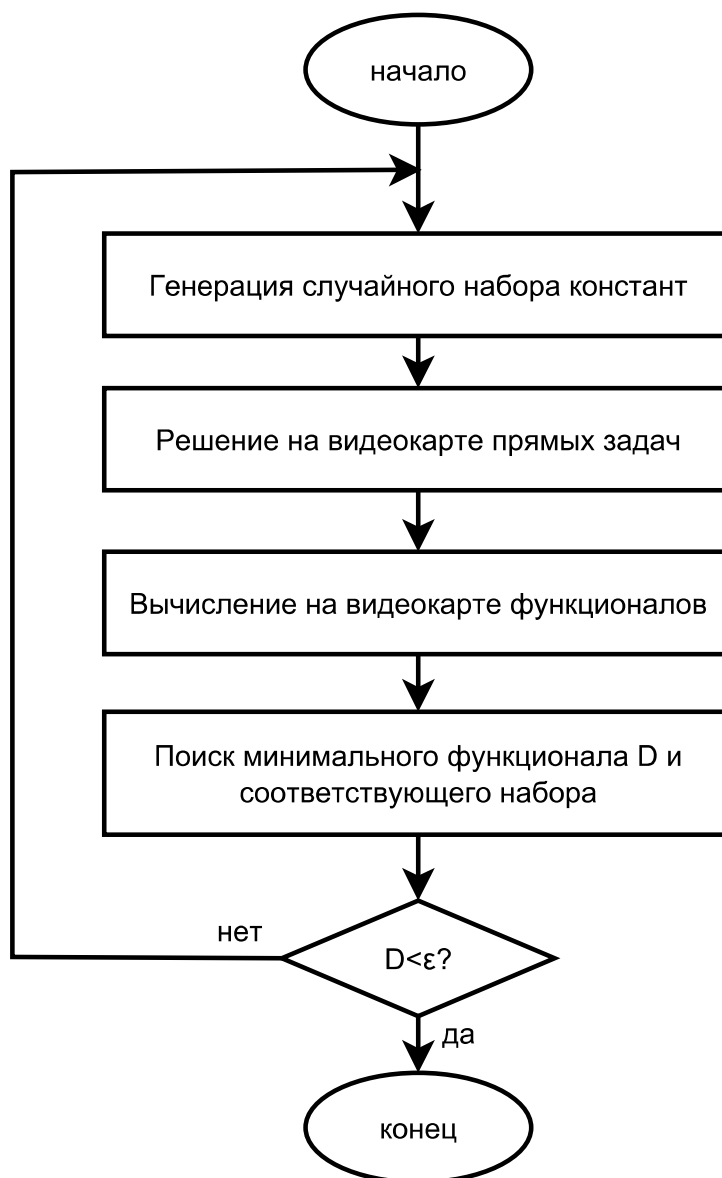
где  $t_j$  - моменты снятия натуральных экспериментальных данных,  $x_i^e(t_j)$  - концентрация  $i$ -го вещества в момент времени  $t_j$ , полученная из опыта.

### 3. Методы решения

При использовании многопроцессорных систем или вычислительных кластеров часто применяют алгоритмы осуществляющие перебор возможных значений по мелкой сетке, либо используя различные стохастические методы. Подобные алгоритмы хорошо поддаются распараллеливанию и находят широкое применение в указанных аппаратных средствах.

Для указанной задачи поиска кинетических констант было рассмотрено несколько вариантов методов оптимизации: метод случайного поиска, генетический алгоритм со случайными отклонениями согласно распределению Коши, генетический алгоритм с мутацией в виде покоординатного спуска.

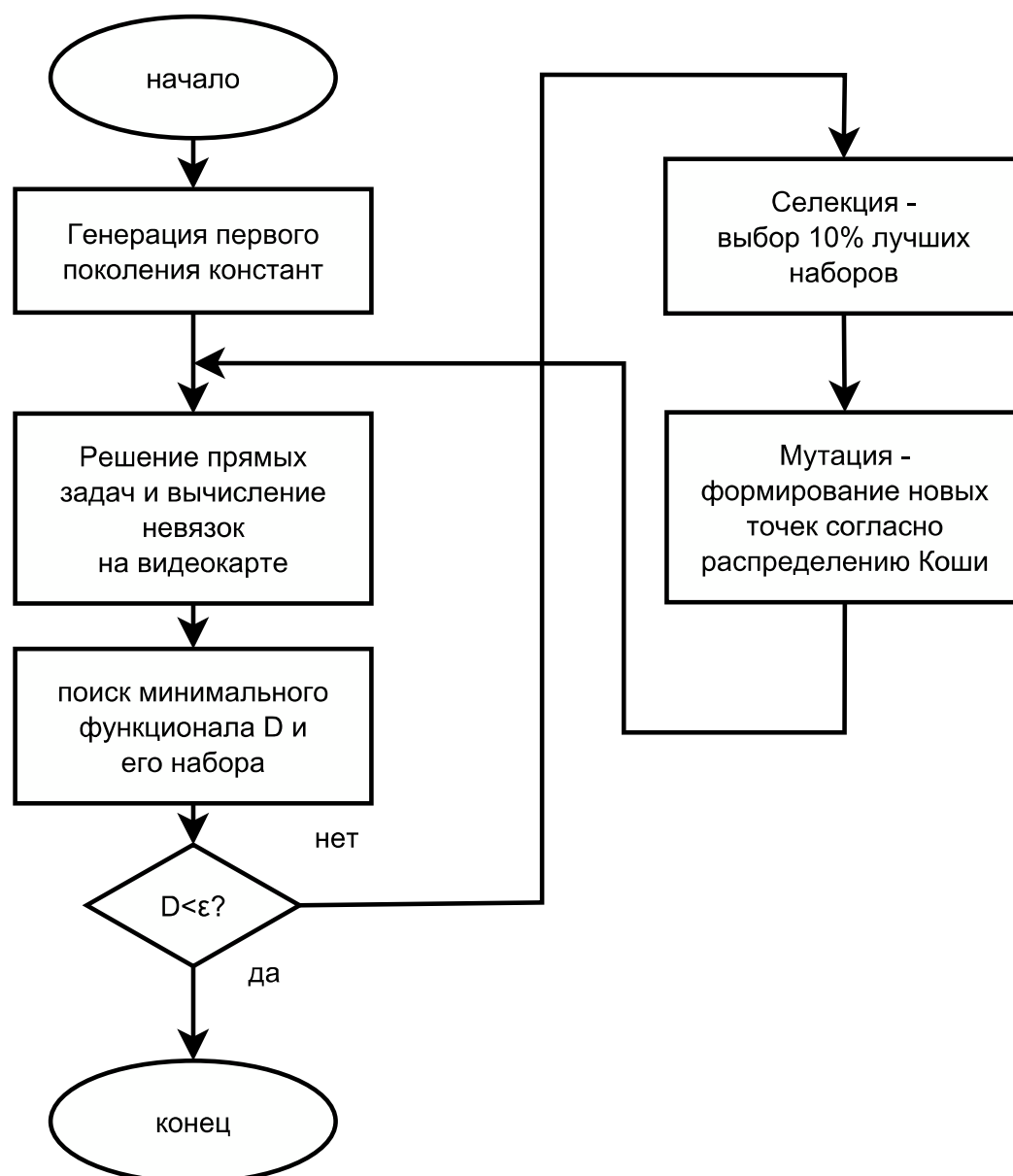
#### 3.1. Метод случайного поиска



Р и с у н о к 3.1

Алгоритм метода случайного поиска

### 3.2. Генетический алгоритм со случайными отклонениями согласно распределению Коши:



Р и с у н о к 3.2

Алгоритм метода случайного поиска

### 3.3. Генетический алгоритм с мутацией в виде покоординатного спуска:

Отличие от предыдущего пункта заключается в добавлении промежуточного пункта **мутация**, находящегося после между этапами **селекции** и **формирования нового поколения**.

Данный метод, очень хорошо подходящий для решения обратных задач химической кинетики на суперкомпьютерах([5]), не подходит для видеокарт ввиду того, что процедура покоординатного спуска для разных наборов констант может происходить за разное время, а технология ATI Stream предполагает, что операции над потоками проводятся идентичные.

### 3.4. Краткое теоретическое сравнение методов

Первый из методов является наиболее простым и не подвержен проблеме попадания в локальный минимум, но основная причина его слабой пригодности является время работы ввиду большой размерности задачи.

Третий метод значительно быстрее первого и более сложен в алгоритмическом плане. В случае достаточно овражной гиперповерхности невязки возникает большая вероятность остановки процесса в одном из локальных минимумов.

Второй метод ввиду более простой логики и отсутствия множества условных операторов на этапе «мутации» является, на наш взгляд, лучшим вариантом и требует меньшее количество решений системы дифференциальных уравнений.

## 4. Условия вычислительного эксперимента

Вычислительный эксперимент проводился на следующем оборудовании:

GPU	ATI Radeon HD 4770
RAM	3Гбайт
CPU	AMD Phenom II X4 940 3ГГц

Прямая задача в эксперименте решалась методом Рунге-Кутты четвёртого порядка, практически приемливым шагом является  $h = 0.0001$ .

Генерация констант для первого поколения в генетическом алгоритме и генерация констант в алгоритме случайного поиска проводилась по формуле

$$k_i = rand() \% m + \frac{1}{rand() \% 100 + 1} \quad (4.1)$$

где  $rand()$  - генератор случайных целых чисел, подчинённых равномерному распределению,  $\%$  - операция взятия остатка от деления.

Размер популяции ввиду ограничений техники был взят 4000, таким образом элементарные шаги выполняются для 4000 наборов констант одновременно на видеокарте.

Распределение Коши было выбрано стандартным, потому что генерировались следующим образом

$$k_i^{new} = k_i^{old} + \operatorname{tg} \left( rand() \cdot \pi / RAND\_MAX - \frac{\pi}{2} \right) \quad (4.2)$$

где  $RAND\_MAX$  - максимальное случайное число, которое может сгенерировать генератор случайных чисел.

## 5. Результаты и заключение

В работе были проанализированы два алгоритма решения обратных задач химической кинетики на GPGPU ATI. В дальнейшем планируется проведение вычислительного эксперимента на практически приемлемых значениях параметров алгоритмов для более точного их сравнения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хилько А.В., Спивак С.И., Губайдуллин И.М., Парфенова Л.В. Индукционный период в реакциях гидроалюминирования олефинов алкилаланами. //Вестник Башкирского университета, серия “Химия”, 2008, Т. 13, №3(1), С 843-846.
2. Джонсон К. Численные методы в химии: Пер. с англ. – М. Мир. – 1983. - С.504  
ОНТИ, 1935. – 336 с.
3. Яблонский Г.С., Спивак С.И. Математические модели химической кинетики. – М. Знание. – 1977. – С.5.
4. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. – М. Наука. – 1984. – С.135-136.
5. Линд Ю.Б.. Математическое моделирование обратных задач физической химии на основе параллельных вычислений. //Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. - Саранск.-2010.-179 с.

## Analysis of algorithms for solving chemical kinetics problems using GPGPU

© A. A. Yunusov<sup>4</sup>, I. M. Gubaydullin<sup>5</sup>, M. R. Fayzullin<sup>6</sup>

**Abstract.** In the work presents results of using ATI Stream technology for videocards of PC to find values of kinetic constants of complex chemical reactions. Nominal performance graphics cards compared with the central processors can significantly accelerate and improve the outcome results of calculations.

**Key Words:** mathematical modelling, chemical kinetics, inverse problems, systems of ODE, speed constants of elemental reactions.

---

<sup>4</sup>Student, Bashkir State University, Ufa; mc.yunusov@gmail.com

<sup>5</sup>Chief researcher of laboratory of mathematical chemistry, Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, Ufa; irekmars@mail.ru

<sup>6</sup>Graduate student, Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, Ufa; fayzullin@gmail.com