

НОВЫЙ КОНВЕКТИВНО-ДИФФУЗИОННЫЙ МЕТОД ГЛОБАЛЬНОЙ МИНИМИЗАЦИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

В.В. Федоров, старший преподаватель кафедры
«Инженерная защита окружающей среды»
Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)
vvfmail@mail.ru

Ключевые слова: глобальная минимизация; обратная задача; идентификация параметров.

Аннотация: Разработан детерминированный метод глобальной минимизации функции многих переменных, основанный на численном решении краевой задачи конвективной диффузии. Этот метод применен для решения обратной задачи химической кинетики.

A NEW CONVECTION-DIFFUZION GLOBAL METHOD OF MINIMIZATION FOR THE SOLVING OF THE INVERSE PROBLEM OF CHEMICAL KINETICS

V.V. Fedorov, senior lecturer of the chair «Engineering environment protection»
Togliatti State University, Togliatti (Russia)
vvfmail@mail.ru

Keywords: global minimization; inverse problem; parameters identification.

Annotation: A new determinate global method of minimization of the function with many variables, based on the numerical solution of convection-diffusion boundary problem was developed. This method is applied for the solving of the inverse problem of chemical kinetics.

ВВЕДЕНИЕ

Решение обратных задач химической кинетики для идентификации констант скоростей химических реакций обычно сводят к решению задачи минимизации квадратичного отклонения расчетных и экспериментальных значений концентраций [1].

Как правило, математические модели химической кинетики представляют собой “жесткие” системы нелинейных дифференциальных уравнений, решение которых само по себе представляет сложную задачу. Как следствие, целевая функция может оказаться с “овражной” поверхностью и с несколькими локальными экстремумами.

Из-за больших вычислительных затрат, как в детерминированных так и в стохастических существующих методах, возникает необходимость применения алгоритмов с параллельными вычислениями [2], [3], [4], [5], [6], [7], для чего, в свою очередь, требуется использование мощных многопроцессорных суперкомпьютеров [3], [2], [8].

Таким образом, вопрос о выборе эффективного метода глобальной минимизации многоэкстремальных функций нескольких переменных для идентификации математических моделей, в том числе для решения обратной задачи химической кинетики, продолжает оставаться актуальным.

Данная статья представляет собой некоторое дополнение к выполненной ранее работе [9]. Предлагаемый метод основан на двух концепциях.

Первая концепция – сведение многомерной минимизации к одномерной, заложена в методе [10], где имитируется движение материальной точки по квазиоптимальным

траекториям, рассчитываемых с помощью системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = -\bar{\nabla} F(\bar{x}(t))$$

с разными начальными условиями.

Модификацией последнего метода является так называемый метод тяжелого шарика, в котором моделируется движение шарика массой m по неровной поверхности с заданной начальной скоростью:

$$m \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} + p \frac{d\bar{x}}{dt} + \bar{\nabla} F(\bar{x}(t)) = 0,$$

$$\bar{x}(0) = \bar{x}^0, \quad \left. \frac{d\bar{x}}{dt} \right|_{t=0} = \bar{v}^0.$$

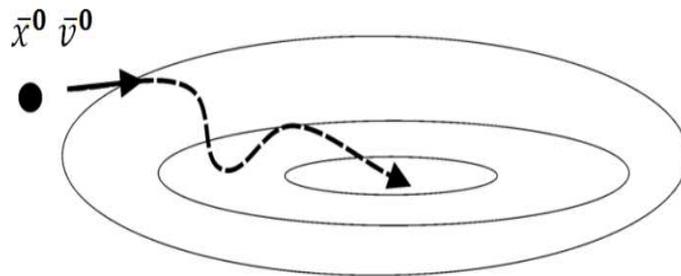


Рисунок 1. Движение тяжелого шарика по неровной поверхности

Здесь шарик с большой массой m по инерции проскакивает неглубокие минимумы. Однако при большой инерции он может проскочить и глобальный минимум, а при малой инерции может попасть в неглубокий локальный минимум. В результате требуется настройка нескольких параметров (массы, начальной скорости) для конкретной целевой функции, что собственно представляет собой дополнительную задачу оптимизации.

Вторая концепция – это *диффузионное сглаживание* поверхности целевой функции, заложенная в методе DEM [11], [12], в котором целевая функция $f(x)$ сглаживается в функцию $F(x)$ в результате решения уравнения диффузии

$$\frac{\partial F(\bar{x}, t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 F(\bar{x}, t)}{\partial x_i^2},$$

с начальными условиями:

$$F(\bar{x}, 0) = f(\bar{x}).$$

Поиск глобального минимума ведется на сглаженной функции $F(\bar{x}, t)$ без локальных минимумов, как изображено на рисунке 2. Но применение данного метода для решения обратных задач усложняется из-за вычисления вторых производных функционалов.

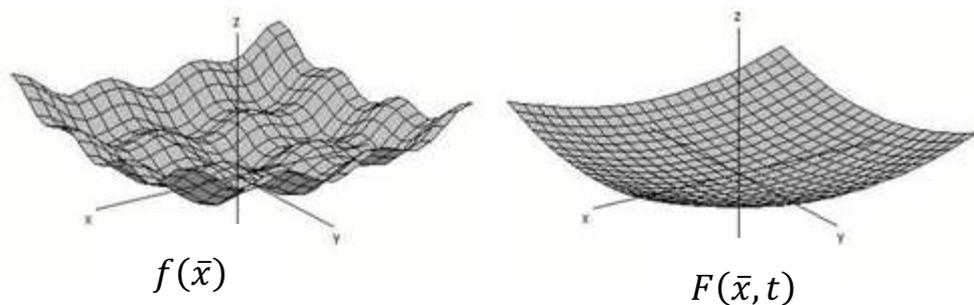


Рисунок 2. Исходная функция с локальными минимумами $f(\vec{x})$ и сглаженная функция $F(\vec{x}, t)$

Обе эти концепции: сведение многомерной минимизации к одномерной и диффузионное сглаживание присутствуют в уравнении конвективной диффузии.

ОПИСАНИЕ МЕТОДА

Метод основан на решении уравнений конвективной диффузии

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial l^2} - v_i \frac{\partial c_i}{\partial l}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (1)$$

с начальными условиями:

$$\text{при } \tau = 0 \quad c_i = \begin{cases} c_{i0} + \Delta c_i, & \text{для } -1 \leq l \leq 0 \\ c_{i0} - \Delta c_i, & \text{для } 0 < l \leq 1 \end{cases} \quad (2)$$

и граничными условиями:

$$c_i = c_{i0} + \Delta c_i \text{ при } l = -1; \quad c_i = c_{i0} - \Delta c_i \text{ при } l = 1 \quad (3)$$

В уравнениях переменные c_i – искомые параметры; $c_{i0}, \Delta c_i$ – величины для определения области поиска минимума; D_i – коэффициенты диффузии, имеющие значения $0,01 \div 0,1$; v_i – скорости конвективного движения, пропорциональные координатам градиента целевой функции:

$$v_i = - \frac{\partial F / \partial c_i}{\sqrt{\sum_{k=1}^n (\partial F / \partial c_k)^2}} \quad (4)$$

где F – целевая функция.

Физическая интерпретация метода

В методе имитируется диффузионный перенос вещества с концентрацией c_i в многокомпонентном потоке, движущемся в гравитационном поле по неровной поверхности $f(c_1, \dots, c_n)$ (см. рисунок 3).

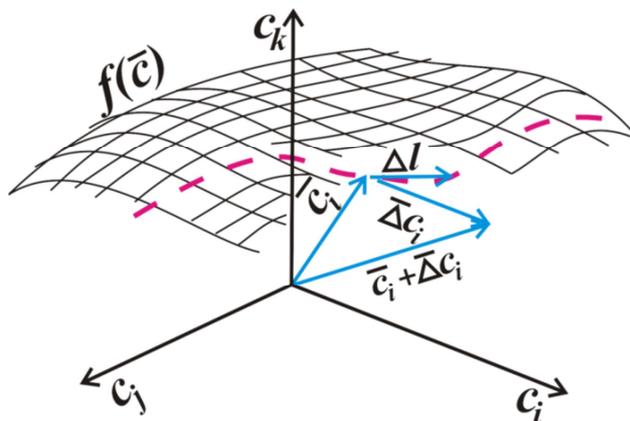


Рисунок 3. Физическая интерпретация метода

Движущими силами массопереноса являются градиент концентраций и скорость потока. Распределение концентраций i -го вещества в движущемся потоке описывается уравнением конвективной диффузии:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D \bar{\nabla}^2 c_i - \bar{v} \overline{\text{grad}} c_i, \quad i = 1, \dots, n. \quad (5)$$

В данном случае величины c_i имеют двойное назначение: с одной стороны они являются концентрациями i -го вещества в потоке, а с другой – координатами многомерного пространства, поэтому векторы $\bar{\nabla}^2 c_i$ и $\overline{\text{grad}} c_i$ будут иметь вид:

$$\bar{\nabla}^2 c_i = \left\{ 0, \dots, \frac{\partial^2 c_i}{\partial l^2}, \dots, 0 \right\}, \quad (6)$$

$$\overline{\text{grad}} c_i = \left\{ 0, \dots, \frac{\partial c_i}{\partial l}, \dots, 0 \right\}. \quad (7)$$

Скорости же потоков зависят от направления и степени уклона поверхности, на основании чего их координаты будут:

$$\bar{v} = \left\{ \frac{\partial f}{\partial c_1}, \dots, \frac{\partial f}{\partial c_i}, \dots, \frac{\partial f}{\partial c_n} \right\}$$

или

$$\bar{v} = \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial c_i} \right)^2}} \left\{ \frac{\partial f}{\partial c_1}, \dots, \frac{\partial f}{\partial c_i}, \dots, \frac{\partial f}{\partial c_n} \right\}. \quad (8)$$

Подставив выражения векторов в уравнение уравнения конвективной диффузии (5), получим уравнения вида (1).

Алгоритм минимизации

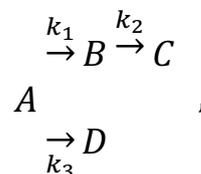
- 1) Назначается область поиска глобального минимума с помощью \bar{c}_0 и $\bar{\Delta} c_i$
- 2) Вычисляется стационарное распределение "концентраций" (значений переменных) на отрезке с помощью системы уравнений конвективной диффузии
- 3) На отрезке ищется точка с минимальным значением целевой функции и соответствующие значения переменных \bar{c}_{min}
- 4) Если заданная точность не достигнута, то назначается новая область поиска с центром в найденной точке ($\bar{c}_0 = \bar{c}_{min}$) и повторяются вычисления с пункта 2.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Пример 1. Обратная задача макрокинетики с точным решением

На практике параметрическая идентификация проводится по кинетическим кривым, получаемых в результате экспериментов. В данном же примере в качестве экспериментальных данных взяты кинетические кривые, полученные на основе точного решения.

Рассмотрим сложную реакцию:



где k_1, k_2, k_3 – константы скоростей химической реакции.

Математическая модель представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_3)C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1C_A - k_2C_B$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3C_A$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2C_B$$

с начальными условиями

$$\text{при } t = 0 \quad C_A = C_{A_0}, C_B = 0, C_C = 0, C_D = 0.$$

Точное решение имеет вид:

$$C_A = C_{A_0} e^{-(k_1+k_3)t},$$

$$C_B = C_{A_0} \frac{k_1}{k_1 - k_2 + k_3} (e^{-k_2t} - e^{-(k_1+k_3)t}),$$

$$C_D = \frac{k_3}{k_1 + k_3} (1 - e^{-(k_1+k_3)t}),$$

$$C_C = C_{A_0} - C_A - C_B - C_D.$$

В качестве экспериментальных данных приняты распределения концентраций, рассчитанные по точному решению математической модели, и проведена проверка предлагаемого метода.

Так как в предлагаемом конвективно-диффузионном методе используются производные целевой функции, то в данном примере эти производные можно вычислять с помощью уравнений чувствительности:

$$\frac{dz_{A,k_1}}{dt} = -C_A - (k_1 + k_3)z_{A,k_1}$$

$$\frac{dz_{A,k_3}}{dt} = -C_A - (k_1 + k_3)z_{A,k_3}$$

$$\frac{dz_{B,k_1}}{dt} = C_A + k_1z_{A,k_1} - k_2z_{B,k_1}$$

$$\frac{dz_{B,k_2}}{dt} = -C_B - k_2z_{B,k_2}$$

$$\frac{dz_{D,k_3}}{dt} = C_A + k_3z_{A,k_3}$$

$$\frac{dz_{C,k_2}}{dt} = C_B + k_2z_{B,k_2}$$

с начальными условиями

$$\text{при } t = 0 \quad z_{A,k_2} = z_{B,k_3} = z_{D,k_1} = z_{D,k_2} = 0,$$

где

$$z_{A,k_2} = \frac{\partial C_A}{\partial k_2}; z_{B,k_3} = \frac{\partial C_B}{\partial k_3}; z_{D,k_1} = \frac{\partial C_D}{\partial k_1}; z_{C,k_2} = \frac{\partial C_C}{\partial k_2}.$$

Частные производные функционала:

$$\frac{\partial F}{\partial k_i} = 2 \sum_{j=1}^4 \int_0^{t_{\text{кон}}} [(C_j^p(t) - C_j^T(t))] \frac{\partial C_j^p(x)}{\partial k_i} dt,$$

где C_j^T, C_j^p – точные и рассчитанные значения концентраций в процессе минимизации функционала.

На рисунке представлены кривые изменения искомым параметров k_1, k_2, k_3 и целевой функции в одномерной области, полученные конвективно-диффузионным методом при $D=0,01$. Минимальное значение целевой функции находится в точке 5, в которой $k_1 = 10,53; k_2 = 1,00; k_3 = 3,15$ (точные значения $k_1 = 10, k_2 = 1, k_3 = 3$). Следует отметить, что дополнительные итерации с уточнением области, как описано в алгоритме, не проводились.

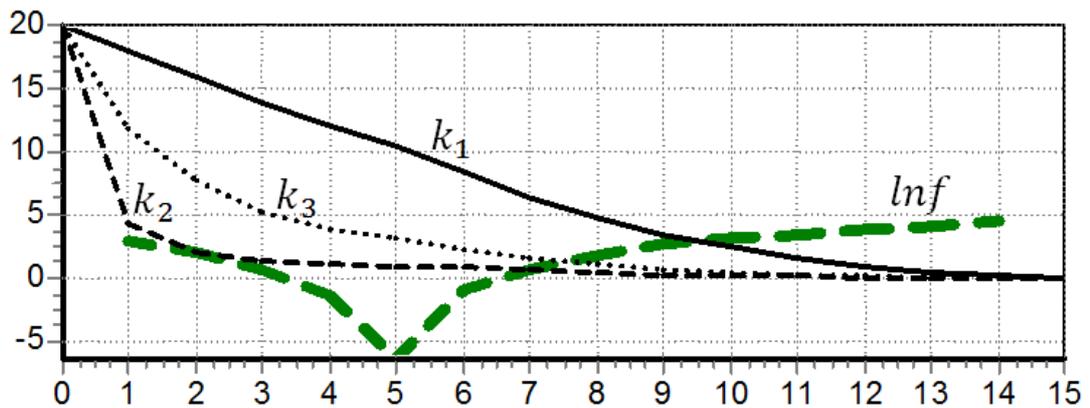


Рисунок 4. Стационарное распределение кривых параметров

На рисунке приведено графическое сопоставление численного решения математической модели, полученного в результате минимизации, с точным решением.

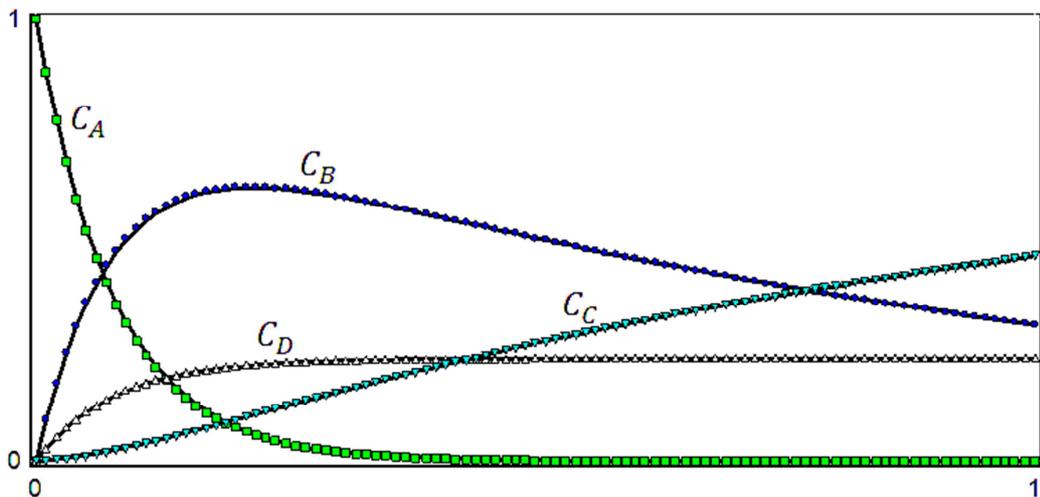


Рисунок 5. Расчетные и точные значения концентраций

Так как в реальных химических реакциях могут присутствовать десятки реагентов, то для большей убедительности далее приведен пример с участием восьми реагентов.

Пример 2. Обратная задача макрокинетики с нелинейными уравнениями

В ряде работ, например в [13], [14], [15], для тестирования поведения жестких систем дифференциальных уравнений приводится система, взятая из уравнений химических реакций HIREs, предложенных Шефером [16] для объяснения “роста и дифференциации растительной ткани независимо от фотосинтеза при высоких уровнях светового облучения”. Вопрос о численном решении жестких систем дифференциальных уравнений заслуживает отдельного внимания. Отметим лишь, что в данном случае система решалась по разностной схеме Розенброка с комплексными коэффициентами [17], [18], [19].

Математическая модель [15]:

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{dt} &= -k_1 \cdot C_1 + k_2 \cdot C_2 + k_6 \cdot C_3 + k_{10} \\ \frac{dC_2}{dt} &= k_1 \cdot C_1 - (k_2 + k_3) \cdot C_2 \\ \frac{dC_3}{dt} &= -(k_1 + k_6) \cdot C_3 + k_2 \cdot C_4 + k_5 \cdot C_5 \\ \frac{dC_4}{dt} &= k_3 \cdot C_2 + k_1 \cdot C_3 - (k_2 + k_4) \cdot C_4 \\ \frac{dC_5}{dt} &= -(k_1 + k_5) \cdot C_5 + k_2 \cdot C_6 + k_2 \cdot C_7 \\ \frac{dC_6}{dt} &= k_4 \cdot C_4 + k_1 \cdot C_5 - k_2 \cdot C_6 + k_- \cdot C_7 - k_7 \cdot C_6 \cdot C_8 \\ \frac{dC_7}{dt} &= -(k_2 + k_8 + k_9) \cdot C_7 + k_7 \cdot C_6 \cdot C_8 \\ \frac{dC_8}{dt} &= (k_2 + k_8 + k_9) \cdot C_7 - k_7 \cdot C_6 \cdot C_8 \end{aligned}$$

с начальными условиями: $C_1(0) = 1$; $C_2(0) = C_3(0) = C_4(0) = C_5(0) = C_6(0) = C_7(0) = 0$; $C_8(0) = 0,0057$.

В качестве экспериментальных данных приняты кинетические кривые, полученные в результате численного расчета с константами: $k_1 = 1.71$; $k_2 = 0.43$; $k_3 = 8.32$; $k_4 = 0.69$; $k_5 = 0.035$; $k_6 = 8.32$; $k_7 = 280$; $k_8 = 0.69$; $k_9 = 0.69$; $k_{10} = 0.0007$.

В результате минимизации невязки решения конвективно-диффузионным методом получено стационарное распределение кривых параметров на отрезке (см. рис.) с коэффициентом диффузии $D=0,02$. Минимальное значение целевой функции $f(k_1, \dots, k_{10})$ находится в точке 8. В таблице представлены расчетные и фактические константы химических реакций.

Таблица 1. Расчетные и фактические значения параметров

Наименование	Фактические значения	Расчетные значения
k_1	1.7100	1.7237
k_2	0.4300	0.4332
k_3	8.3200	8.2163

k_4	0.6900	0.6968
k_5	0.0350	0.0289
k_6	8.3200	8.3669
k_7	280.0000	279.4623
k_8	0.6900	0.1514
k_9	0.6900	1.1975
k_{10}	0.0007	0.0061

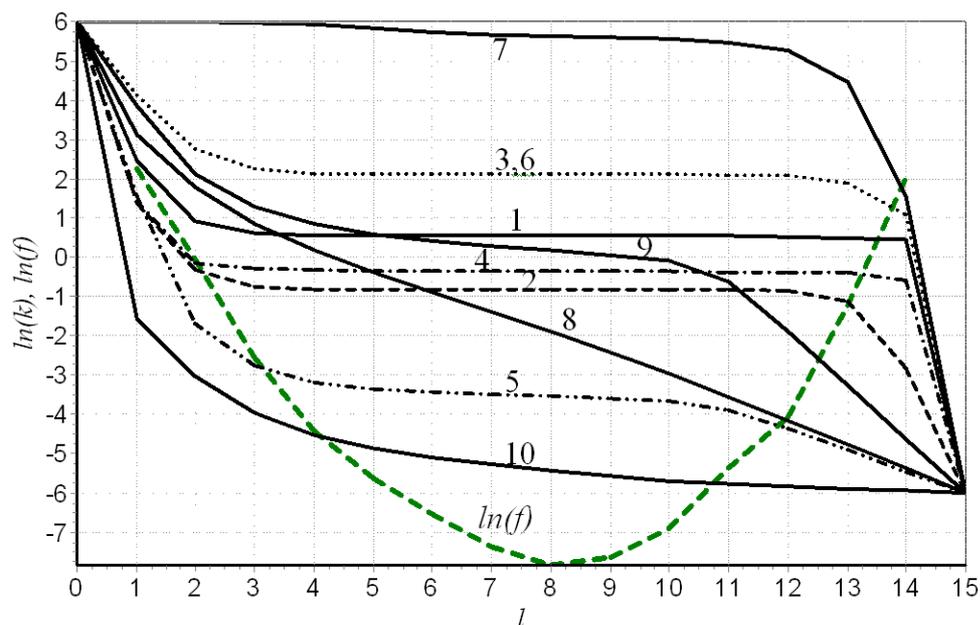


Рисунок 6. Стационарное распределение кривых параметров

На рисунке представлены кинетические кривые, рассчитанные с фактическими и расчетными константами химических реакций. Отклонение составляет менее $5 \cdot 10^{-4}$.

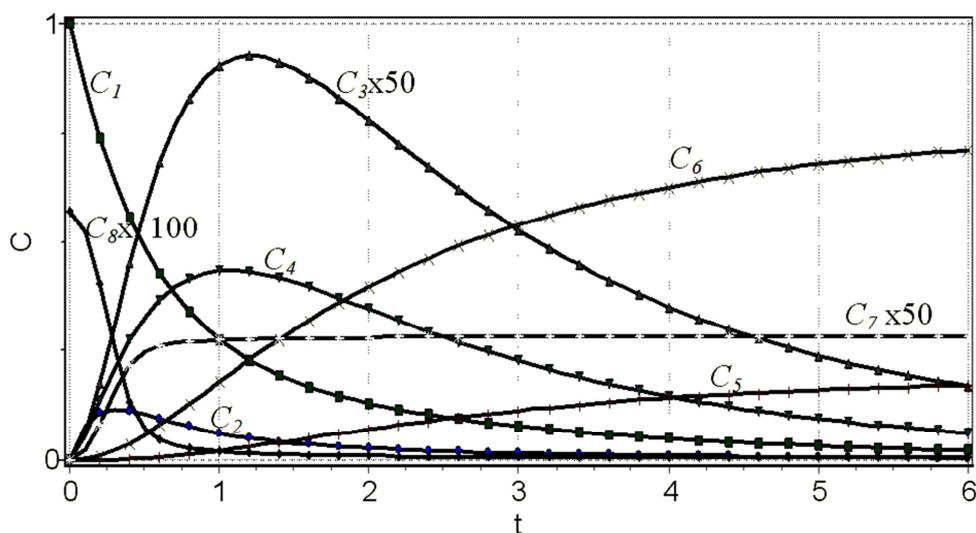


Рисунок 7. Расчетные и “экспериментальные” кинетические кривые

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нелинейная задача параметрической идентификации моделей химической кинетики легко решалась в реальном времени за считанные минуты на обычном компьютере с частотой процессора не более 3ГГц, хотя по сложности ничуть не уступала задачам в [2], [3]. Программа была разработана на Delphi 7.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А.** *Вычислительные методы в химической кинетике*. Москва : Наука, 1984.
2. **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 г., Т. 12.
3. **Линд Ю.Б.** Применение суперкомпьютера для решения обратных задач химической кинетики. *Вычислительные технологии*. 2006 г., Т. 11.
4. **Nemhauser G.L., Pruul E.A., Rushmeier R.A.** Branch-and-bound and Parallel Computation: a Historical Note. *Oper. Res. Let.* 1988 г., Т. 7, p.65-69.
5. **Bertsekas D.P., Tsitsiklis J.N.** *Parallel and Distributed Computation: Numerical Methods*. б.м. : N.J., Prentice Hall, 1989.
6. **Orlyanskaya I.V., Perunova Y.N., Zavriev S.K.** An Implementation of the Parallel Continuation Algorithm for Global Optimization. *Сборник трудов 3-й Московской международной конференции по исследованию операций*. 2001 г., с.91-92.
7. **Завриев С.К., Перунова Ю.Н.** Параллельные версии модифицированных методов покоординатного и градиентного спуска и их применение для решения некоторого класса задач глобальной оптимизации. *Прикладная математика и информатика*. М.: Диалог-МГУ, 2002 г., 10.
8. **Стронгин Р.Г., Гергель В.П., Баркалов К. А.** Параллельные методы решения задач. *ИЗВ. ВУЗОВ. ПРИБОРОСТРОЕНИЕ*. 2009 г., Т. 52, 10.
9. **Федоров В.В.** Метод конвективно-диффузионной глобальной минимизации для многопараметрической идентификации математических моделей. *Вектор науки ТГУ*. Тольятти, 2012 г., 3(21), с.46-48.
10. **SNYMAN A.J.** New and Dynamic Method for Unconstrained Optimization. *Applied Mathematical Modelling*, Vol. 6, pp. 449-462. 1982 г.
11. **Lucjan Piela, Jaroslaw Kostrowicki, and Harold A. Scheraga.** The multiple-minima problem in the conformational analysis of molecules. Deformation of the potential energy hypersurface by the diffusion equation method. *Journal of Physical Chemistry* . 1989 г., 93:3339–3346.
12. **Hartman-Baker, Rebecca Jean.** The Diffusion Equation Method for Global Optimization and Its Application to Magnetotelluric Geoprospecting. *IDEALS*. [В Интернете] 2005 г. <http://hdl.handle.net/2142/11055>.
13. **Хайрер Э., Ваннер Г.** *Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические задачи*. Москва : Мир, 1999.
14. **Холодов А.С., Лобанов А.И., Евдокимов А.В.** Разностные схемы для решения жестких обыкновенных дифференциальных уравнений в пространстве неопределенных коэффициентов. [crec.mipt.ru/study/materials/compmath/method/Zhestkie_Syst.pdf]
15. **A.Emimal Kanaga Pushpam and D.Paul Dhayabaran.** An Application of STWS Technique in Solving Stiff Non-linear System: 'High Irradiance Responses' (HIRES) of Photomorphogenesis. *Recent Research in Science and Technology*. 2011 г., Т. 3, 6.
16. **Schäfer.** A New Approach to explain the 'High Irradiance Responses' of Photomorphogenesis on the Basis of Phytochrome. *J. Math. Biology*. 2, 1975 г.

17. **Днестровская Е.Ю., Калиткин Н.Н., Ритус И.В.** Решение уравнений в частных производных схемами с комплексными коэффициентами. *Математическое моделирование*. 1991 г., Т. 3, 9.
18. **Альшин А.Б., Альшина Е.А., Калиткин Н.Н., Корягина А.Б.** Схемы Розенброка с комплексными коэффициентами для жестких и дифференциально-алгебраических систем. *Журнал вычислительной математики и математической физики*. 2006 г., Т. 46, 8.
19. **Rosenbrock Н.Н.** Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations. *Computer journ.* 1963 г., Т. 5, 4.