

# 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](mailto: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](mailto: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:

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

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

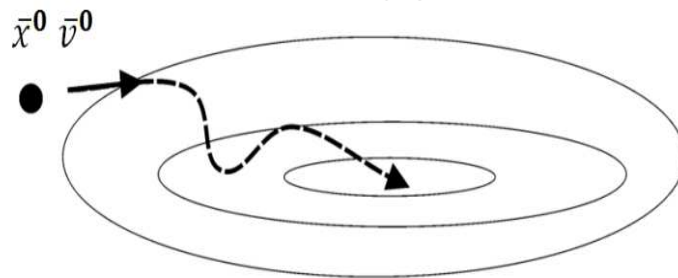


Рисунок 1. Движение тяжелого шарика по неровной поверхности

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.

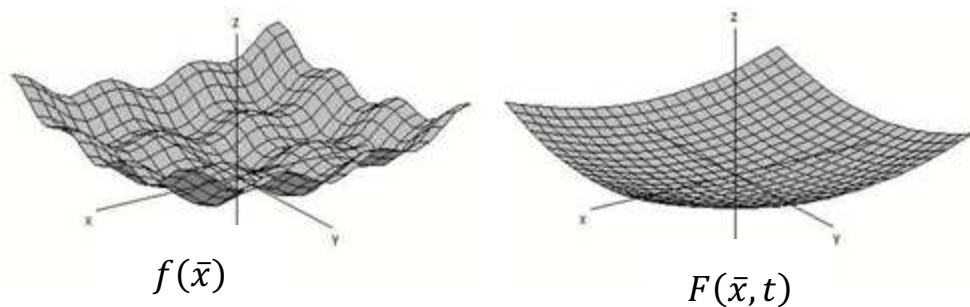


Рисунок 2. Исходная функция с локальными минимумами  $f(\bar{x})$  и сглаженная функция  $F(\bar{x}, t)$

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).

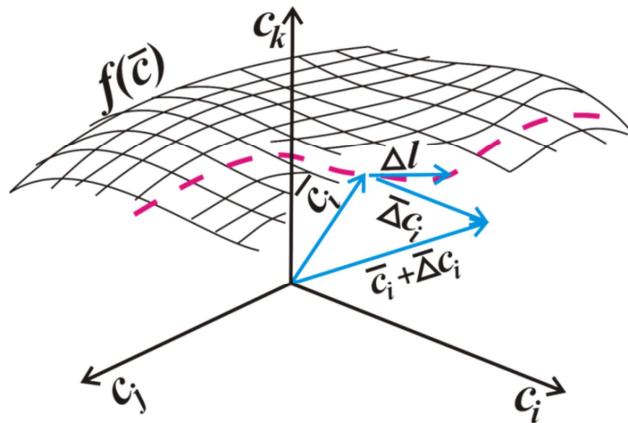


Рисунок 3. Физическая интерпретация метода

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*

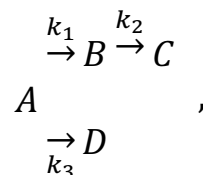
- 1) Назначается область поиска глобального минимума с помощью  $\bar{c}_0$  и  $\bar{\Delta} c_i$
- 2) Вычисляется стационарное распределение "концентраций" (значений переменных) на отрезке с помощью системы уравнений конвективной диффузии
- 3) На отрезке ищется точка с минимальным значением целевой 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.

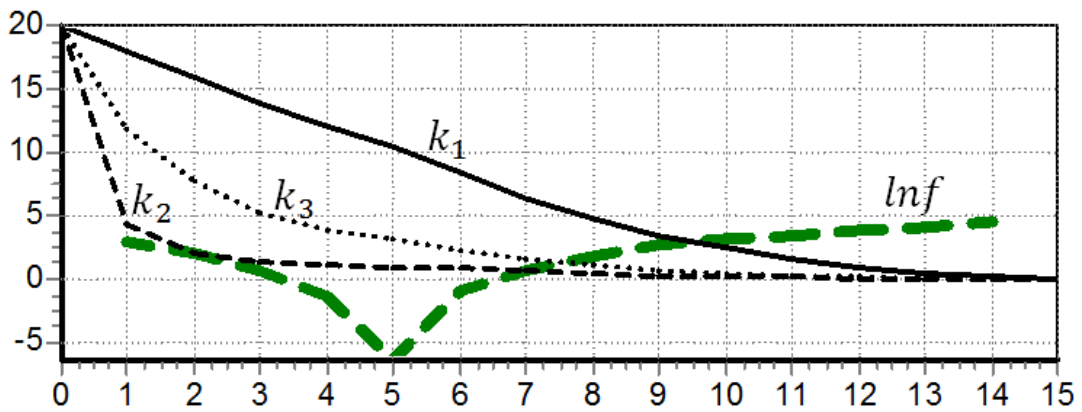


Рисунок 4. Стационарное распределение кривых параметров

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

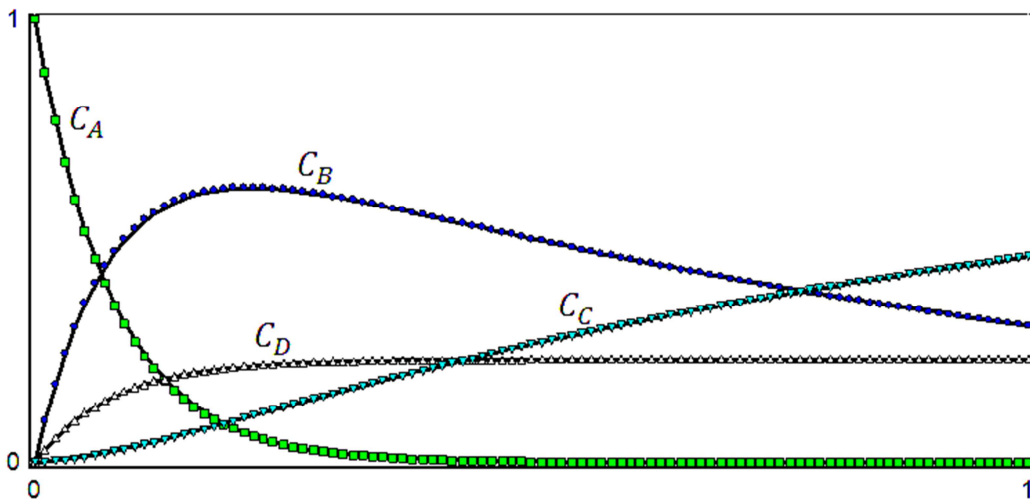


Рисунок 5. Расчетные и точные значения концентраций

Так как в реальных химических реакциях могут присутствовать десятки реагентов, то для большей убедительности дальше 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

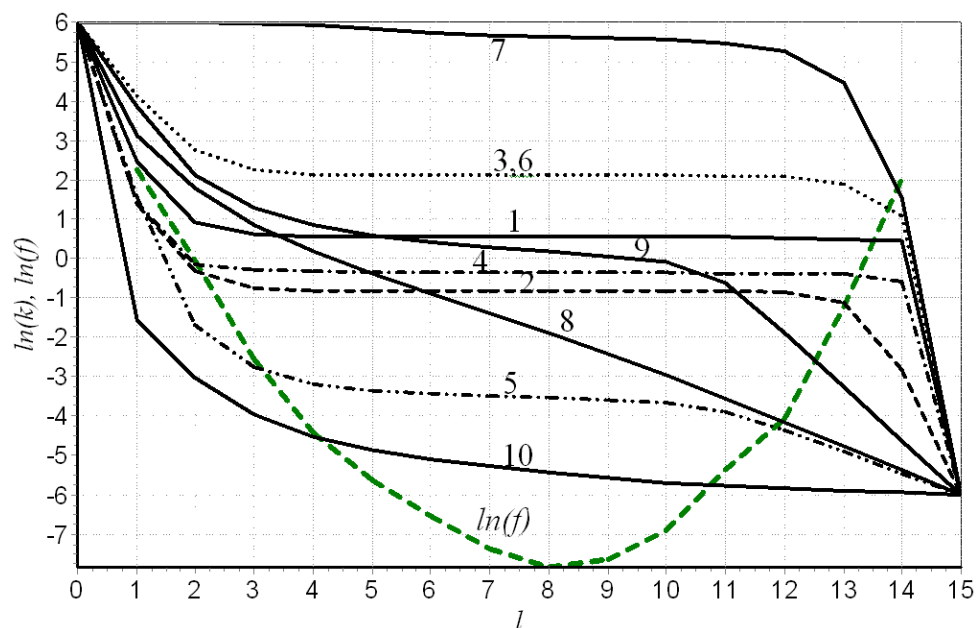


Рисунок 6. Стационарное распределение кривых параметров

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

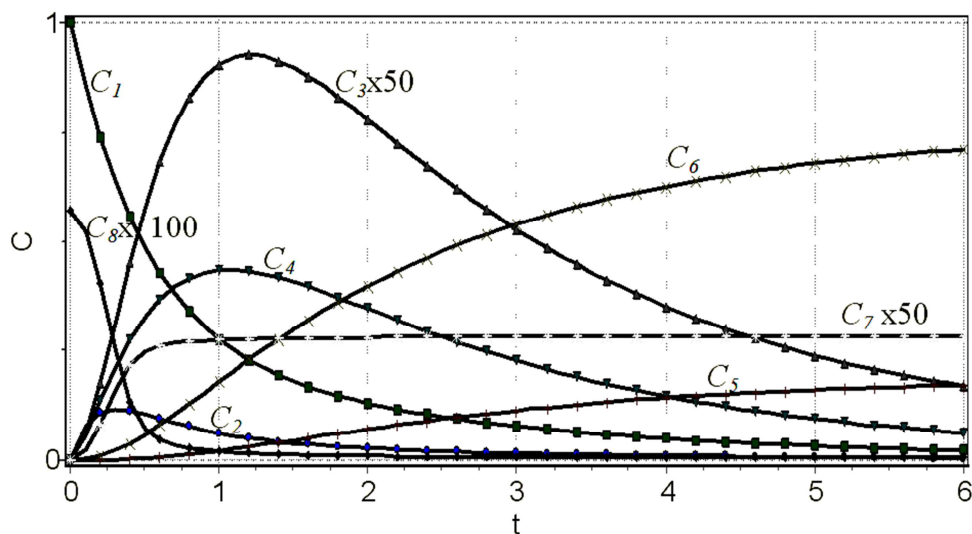


Рисунок 7. Расчетные и "экспериментальные" кинетические кривые



## 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.