

Ю. Г. БАСОВ

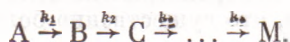
РЕШЕНИЕ СИСТЕМ КИНЕТИЧЕСКИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ МЕТОДОМ СТАТИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 1 IV 1974)

В данной работе для кинетического анализа последовательного процесса применен метод статистического моделирования ⁽¹⁾, отличие которого от классического использования метода Монте-Карло ⁽²⁾ можно усматривать в различном построении искусственного случайного процесса. Если в методе Монте-Карло определение искомых величин происходит путем наблюдения за случайным процессом и вычислением его статистических характеристик, приближенно равных объективным параметрам, то в методе статистического моделирования синтезируется некоторый моделирующий алгоритм, имитирующий процесс взаимодействия элементов исследуемой системы взаимодействием элементов электронно-вычислительной машины. При этом, например, в кинетическом анализе сложного процесса можно проследить за поведением промежуточных активных частиц, которое не поддается выяснению аналитическим путем.

Моделирование последовательных реакций позволяет уточнить применимость принципа стационарных концентраций, который основан на предположении, что концентрации нестабильных промежуточных веществ остаются постоянными в течение основного периода реакции.

Рассмотрим последовательный процесс типа



Можно предположить, что данный принцип справедлив при $k_n \gg k_{n-1}$ (как показали наши расчеты, это предположение верно). Однако даже в обычных реакциях, не говоря уже о быстрых процессах, такое условие может не всегда реализоваться. В этом случае константы скорости k_2, k_3, \dots расходования нестабильных промежуточных веществ В, С, ... будут сравнимы по порядку величины или подчиняться условию $k_n \leq k_{n-1}$. Поэтому представляло интерес выяснить возможность существования стационарных концентраций при указанных условиях.

На первом этапе моделировался процесс $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Решение задачи осуществлялось на вычислительной машине типа М-20. В счетном устройстве выделялось три части, имитирующие реакционное пространство. Первые две части содержали по 10^3 ячеек в соответствии с выбранным количеством молекул А и В, а третья служила для счета образующихся молекул С. На первом этапе моделирования ячейки первой части были заполнены единичками, а ячейки второй части — нулями. Каждая из ячеек обозначала нулевую, первую ... 999-ю молекулу А или В. Основная часть устройства ЭВМ была предназначена для генерирования случайных чисел между 0 и 999. Если генерировалось, например, 122 число, то это значило, что 122 молекула сорта А превращалась в 122 молекулу сорта В, заменяя единицу, представляющую ее в ячейке пространства А, нулем, а нуль в ячейке 122 пространства В — единицей. Процесс длился дальше, и происходили аналогичные замены в ячейках, на которые выпадали случайные числа.

При повторном генерировании 122 числа нуль заменялся нулем, и считалось, что реакции не произошло. Одновременно с этим случайные числа анализировались и в части В. Выпадение случайного числа на ячейку с единицей символизировало акт превращения молекулы В в молекулу С. Если соотношение констант $k_2/k_1=1$, то процесс обращения случайных чисел попеременный: одно случайное число анализировалось в части А, следующее в части В, третье в А и т. д. При соотношении констант, например, $k_2/k_1=10$ одно случайное число приходилось на часть А и 10 на часть В. В начальный момент времени процесса моделирования превращений В в С не происходило, но с увеличением числа превращений молекул А в В уве-

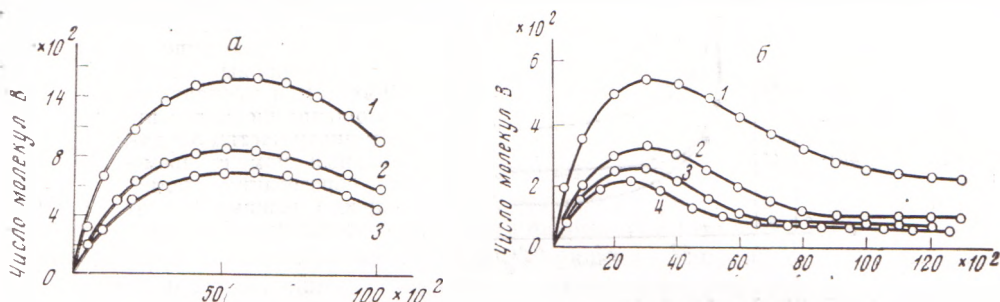


Рис. 1. Зависимость числа молекул В от времени (в произв. ед.)

личивалось и количество переходов В в С. Моделирование превращений В в С происходило аналогично $A \rightarrow B$. Отношения количеств случайных чисел, анализируемых в частях А и В за одинаковый промежуток времени при этом, были равны отношению вероятностных констант скорости.

Теоретическое сравнение скорости разложения молекул со скоростью исчезновения единиц в счетном устройстве, проведенное в работах (³, ⁴), показывает, что математические системы аналогичны.

На рис. 1 приведены результаты моделирования последовательного процесса при разных отношениях констант. Кривые 1–3 построены для величин k_1/k_2 , равных $1/4$, $1/3$ и $1/14$ соответственно. Как видно из рис. 1, стационарных концентраций (которые в нашем случае можно определить отношением числа ячеек, заполненных единицами в части В, к общему числу ячеек, имитирующих реакционное пространство) при указанных отношениях констант не наблюдается. То же можно сказать и для отношений констант, равных 7, 2 и 1 (эти результаты не приведены в данной работе). Кривые имеют монотонный характер с тенденцией постоянного плавного изменения числа молекул В со временем. При уменьшении величины k_1/k_2 , например до значения $1/19$ (рис. 1б, 1), начинают образовываться стационарные концентрации. С еще большим изменением этого отношения до $1/25$ (2), $1/50$ (3) и $1/100$ (4) время установления стационарности уменьшается так же, как и число частиц В, находящиеся в стационарных условиях. На рис. 2 показаны изменения времени (в произвольных ед.) установления стационарности (1), числа частиц В, находящиеся в стационарных условиях (кривая 2), и процентного отношения числа частиц В к числу частиц А в начальный момент времени образования стационарного режима в зависимости от роста величины k_2/k_1 . Анализ полученных данных показывает, что стационарность имеет место при условии $k_2/k_1 \geq 19$. Причем приведенные на рис. 2 зависимости с ростом k_2/k_1 изменяются по закону, близкому к экспоненциальному, и при $k_2/k_1 > 100$ практически не зависят от увеличения этого отношения.

Число частиц В (рис. 1б) в начальный момент времени увеличивается, проходит через максимум и уменьшается до стационарных значений. Аналогичный ход зависимости наблюдается и в экспериментальных исследова-

ниях. Например, изменение концентрации озона при синтезе двуокиси углерода из СО и О₂ в электрическом разряде имеет такой же вид (5).

На втором этапе решения задачи моделировался последовательный процесс с числом превращающихся частиц, равном 4. Как показали результаты моделирования, стационарные концентрации промежуточных веществ наблюдаются при условии $k_n/k_{n-1} \geq 19$.

При анализе результатов исследуемой задачи использовались варианты с различным числом ячеек, имитирующих реакционное пространство А и В.

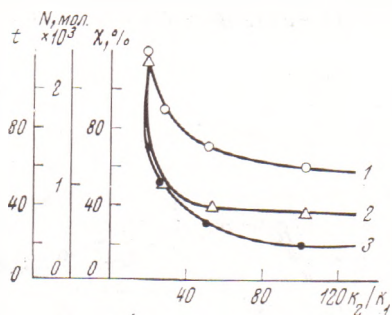


Рис. 2. Зависимость времени установления стационарности (1), числа частиц В, находящихся в стационарных условиях (2), и процентного отношения числа частиц В к числу частиц А в начальный момент времени образования стационарного режима (3) от соотношения констант

по 500, 1000, 2000 и 5000. Как выяснилось, наиболее оптимальным с точки зрения уменьшения времени счета и достижения удовлетворительной точности был вариант с 1000 ячейками в каждой из частей А и В. Расхождение получаемых при этом данных по отношению к варианту с 5000 ячеек не превышало 1%, а время счета составляло 2—3 мин. В работе использовались программы получения псевдослучайных чисел, описанные в монографии (6), а также случайные числа из таблицы в (7). В первом случае разброс показаний был значительным, и это усложнило проведение статистической обработки результатов. Применение табличных случайных чисел исключало этот недостаток, поскольку временные зависимости имели гладкий вид.

Поступило
22 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. П. Бусленко, Моделирование сложных систем, «Наука», 1968. ² Н. П. Бусленко и др., Метод статистических испытаний (метод Монте-Карло), М., 1962.
³ L. J. Schaad, J. Am. Chem. Soc., v. 85, 3588 (1963). ⁴ G. D. Cohen, Ind. Eng. Chem. Fund., v. 4, 471 (1965). ⁵ И. А. Семиохин, Ю. П. Андреев, ЖФХ, т. 40, 2154 (1966).
⁶ В. Ф. Ляшенко, Программирование для цифровых вычислительных машин, М., 1967. ⁷ М. Кадыров, Таблицы случайных чисел, Ташкент, 1936.