

Дальнейшие исследования в этом направлении, возможно, позволят перенести гипотезу об определяющей роли энергии распространения трещин и на разрушение произвольных конструкций при динамическом воздействии, когда нельзя пренебрегать волновыми процессами. В частности, следует ожидать масштабных эффектов и в процессе растрескивания грунтов при подземных взрывах, хотя и в меньшей степени ввиду хрупкости горных пород.

Поступила в редакцию
6/IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Иванов, С. А. Новиков, В. А. Синицын. ПМТФ, 1968, 6.
2. T. Wreeland, D. S. Wood, D. S. Clark. Amer. Soc. Metals, 1953, 45.
3. А. Г. Иванов, С. А. Новиков. ПТЭ, 1963, 1.
4. W. E. Baker. J. Appl. Mech., 1960, 27, 1.
5. G. Taylor. J. of the Inst. of Civil Eng., 1946, 8.
6. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев. ЖТФ, 1953, XXIII, 10.
7. Ю. И. Тарасов. Докл. АН СССР, 1965, 165, 2.
8. Л. В. Альтшулер, С. А. Новиков, И. И. Дивнов. Докл. АН СССР, 1966, 166, 1.
9. В. Н. Финкель, И. А. Куткин. Изв. вузов. Черная металлургия, 1967, 8.
10. Ф. А. Баум, К. П. Станюкович, Б. И. Шехтер. Физика взрыва. Физматгиз, 1969.

УДК 541.124

ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ПРЯМОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

В. И. Головичев, В. И. Димитров

(Новосибирск)

1. Основными задачами химической кинетики являются определение термодинамических параметров и состава реагирующей смеси в любой момент времени реакции и задача определения значений констант скоростей индивидуальных реакций в реагирующей смеси. По аналогии с известными задачами спектроскопических расчетов эти две основные кинетические задачи могут быть названы соответственно прямой и обратной.

При решении прямой кинетической задачи для многокомпонентной смеси исходная система уравнений представляет собой закон действующих масс, записанный по каждому реагирующему компоненту, к которым присоединяются уравнения состояния и сохранения энергии. Если компонентов N и возможных реакций S , то для i -го компонента уравнение сохранения массы имеет вид

$$\frac{dy_i}{dt} = M_i \sum_{j=1}^S (v_{ij}'' - v_{ij}') k_j \rho^{n_j} \prod_{i=1}^N \left(\frac{y_i}{M_i}\right)^{v_{ij}'} \left[1 - \rho \sum_{i=1}^N (v_{ij}'' - v_{ij}') K_{cj}^{-1} \prod_{i=1}^N \left(\frac{y_i}{M_i}\right)^{v_{ij}'' - v_{ij}'} \right], \quad (1)$$

где

$$\sum_{i=1}^N v'_{ij} A_i \xrightarrow{k_j} \sum_{i=1}^N v''_{ij} A_i -$$

— общая запись участия компонента A_i в j -реакции.

Если порядок хотя бы одной из реакций, имеющих место в системе (1) больше первого порядка, то аналитическое решение невозможно без введения упрощающих предположений, как это сделано, например, в [1, 2]. В этом случае форма решения получается замкнутой и вопроса о погрешностях решения не возникает.

Вектор состава реагирующей системы, находясь в симплексе реакций, в каждый момент времени меняет свое положение и находится последовательно сначала вдали от положения равновесия, затем в околоравновесной зоне и наконец достигает равновесия. Случай, когда система достигла положения термодинамического равновесия (реакция закончилась), является частным и простейшим. Для этого случая левые части уравнения (1) обращаются в нуль, дифференциальная система вырождается в алгебраическую, и все параметры определяются достаточно просто, как это сделано, например, в [3].

Основные трудности численного интегрирования возникают тогда, когда система находится в околоравновесных условиях, т. е. когда k -й неравновесный параметр близок к своему равновесному значению. В этом случае необходимо $\Delta t \rightarrow 0$, так как в системе появляется малый параметр при старшей производной. В силу разномасштабности значений k_i наиболее общей является ситуация, когда i -й компонент уже достиг своих околоравновесных зон, а j -й еще нет.

Поэтому система (1) является непрерывно «жесткой» на всем интервале решения, т. е. постоянно существует ситуация, когда малые изменения значения y_k влекут за собой большие изменения значений f_i .

Тогда для правой части уравнения (1)

$$|\vec{f}(t, y) - \vec{f}(t, y^*)| \leq L |y - y^*|$$

константа Липшица L оказывается большой по модулю величиной. Формулы для интегрирования «жестких» уравнений должны быть устойчивы для всех (или, по крайней мере, для любых, произвольно больших по модулю) фиксированных значений L , так же как и при $|L| \sim 1$. Большинство удобных формул интегрирования как раз и являются точными только в пределе, когда $L\Delta t \rightarrow 0$.

Определим для дальнейшего следующие векторы:

$\vec{y}(t)$ — вектор точного решения системы (1);

\vec{y}_m — вектор вычисленного значения системы (1) в точке $t \cdot t_m = m\Delta t$;

$\vec{\varepsilon}_m = \vec{y}_m - \vec{y}(t_m)$ — вектор невязки в точке $t = t_m$;

\vec{f} — вектор правых частей системы (1).

На примере модельного уравнения релаксационного процесса рассмотрим вопрос о сопоставимости решения обыкновенного дифференциального уравнения с малым параметром τ перед производной.

$$y' = \frac{y_{\text{eq}} - y}{\tau}, \quad (2)$$

где y_{eq} — равновесное значение функции y и аппроксимирующего его разностного уравнения в случае двухточечной разностной схемы

$$y_{m+1} - y_m - \Delta t [(1 - \mu) y'_{m+1} + \mu y'_m], \quad (3)$$

где μ и Δt — вещественные параметры.

Точное решение дифференциального уравнения (2) удовлетворяет следующему рекуррентному соотношению:

$$y(t_{m+1}) = y(t_m) \exp(-q) + y_{\text{eq}} \cdot [1 - \exp(-q)], \quad (4)$$

где $q = \frac{h}{\tau}$.

Численное решение уравнения (2), получаемое по формуле (3), также образует рекуррентную последовательность

$$y_{m+1} = r(q) y_m + R(q) y_{\text{eq}}. \quad (5)$$

Здесь

$$\begin{aligned} r(q) &= (1 - \mu q)[1 + (1 - \mu)q]^{-1}, \\ R(q) &= q[1 + (1 - \mu)q]^{-1}. \end{aligned} \quad (6)$$

Численный процесс, определяемый формулой (3), устойчив по Dohlquist [4], если $|r(q)| < 1$ для всех q , $\text{Re } q > 0$, что в данном случае эквивалентно выполнению условия

$$-\infty < \mu \leq \frac{1}{2}. \quad (7)$$

Разностная формула (3) содержит два вещественных параметра μ и Δt , подбирая которые добиваются близости решений дифференциальной и разностной задач. Пусть для некоторого значения q точное (4) и приближенное (5) решения в точке $t = t_m$ уравнения (2) совпадают, так что

$$\varepsilon_n(q) = y_n - y(t_n) = 0. \quad (8)$$

Тогда для точки $t = t_{m+1}$ имеет место следующее выражение для фактора распространения ошибки интегрирования $\varepsilon_{m+1}(q)$:

$$\varepsilon_{m+1}(q) = [r(q) - \exp(-q)] y_m + [R(q) - 1] y_{\text{eq}}. \quad (9)$$

При выполнении условий

$$\frac{1 - \mu q}{1 + (1 - \mu)q} - \exp(-q) = 0, \quad (10)$$

$$\exp(-q) + \frac{q}{1 + (1 - \mu)q} - 1 = 0 \quad (11)$$

налагаются ограничения на значения вещественных параметров μ и Δt исходной формулы интегрирования (3). Повышение степени разностной формулы (например, фиксируя $\mu = 1/2$) не приводит к успеху, так как при этом формула (3) не содержит параметров, отличных от шага интегрирования Δt . Фиксируя μ , далее необходимо добиваться удовлетворительного согласия точного и приближенного решений дифференциального уравнения (2) вариацией только величины Δt , что может оказаться практически неприемлемым. Условие (11) при этом нарушается, выполнение условия (10) возможно лишь при $\Delta t \rightarrow 0$. Этот факт иллюстрируется графическим решением трансцендентного уравнения (10) при различных численных значениях параметра μ на рис. 1.

Таким образом, разностная формула (3) мало пригодна для интегрирования модельного релаксационного уравнения (2) при фиксированном численном значении вещественного параметра μ , так как в этом случае для успешного интегрирования необходимо потребовать $q \simeq 0$, т. е. $\Delta t \ll \tau$, что практически неприемлемо в околоравновесных условиях при $\tau \rightarrow 0$. Аналогичный вывод, по-видимому, можно сделать и в отношении интегрирования системы (1).

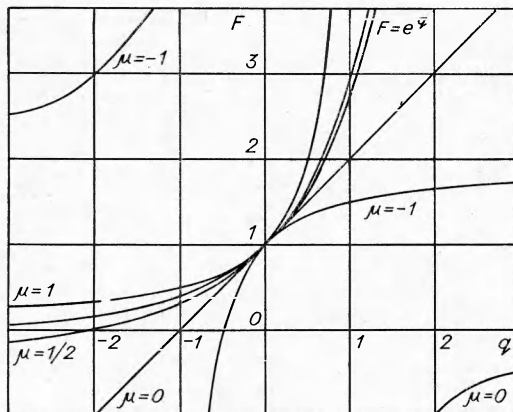


Рис. 1.

2. Существует группа методов [5—8], основанная на использовании физических особенностей в поведении функций при приближении к равновесию. Для достижения точности вычислений в околоравновесной области учитывают экспоненциальный характер такого решения. Этого добиваются различными способами. Если в явных методах типа Рунге — Кутты аппроксимационная система уравнений представляет собой разложение вектора правых частей системы (1) \vec{f} в ряд по t :

$$\vec{y}' = \vec{f} = \vec{A} + \vec{B}(t - t_1) + \frac{\vec{C}}{2}(t - t_1)^2 + \dots, \quad (12)$$

то в методах, использующих экспоненциальный характер решения, вектор правых частей аппроксимируется как

$$\vec{y}' = -\vec{P}(y - y_1) + \vec{A} + \vec{B}(t - t_1) + \frac{\vec{C}}{2}(t - t_1)^2 + \dots, \quad (13)$$

где \vec{P}^{-1} — матрица релаксационных коэффициентов. Интегрируя (12) и (13), получаем формулы для вычисления $\vec{\Delta y}$ соответственно

$$\vec{\Delta y} = \vec{A} \Delta t + \frac{\vec{B}}{2!} (\Delta t)^2 + \frac{\vec{C}}{3!} (\Delta t)^3 + \dots, \quad (14)$$

$$\vec{\Delta y} = [\vec{I} - \exp(-\vec{P} \Delta t)] \vec{P}^{-1} \vec{A} + [\vec{P} \Delta t + \vec{I} + \exp(-\vec{P} \Delta t)] \times \\ \times \vec{P}^{-2} \vec{B} + \left[\frac{1}{2} (\vec{P} \Delta t)^2 - \vec{P} \Delta t + \vec{I} - \exp(-\vec{P} \Delta t) \right] \vec{P}^{-3} \vec{C} + \dots \quad (15)$$

Ясно, что формула (15) вследствие наличия экспоненциальных функций при $p_{ij} > 0$ позволяет точнее аппроксимировать решение вблизи положения равновесия, а область с большими градиентами параметров рассчитывать с большим шагом Δt . При $\vec{P} \rightarrow 0$ формулы (14) и (15) совпадают, что является важным, так как одни уравнения интегрируемой системы (1) могут быть «негибкими», а другие — наоборот. Вычислительный процесс конкретизируется способом вычисления элементов матрицы \vec{P} . Тем самым достигается большое разнообразие как в форме записи аппроксимационного уравнения, так и в способе его разрешения. Известные литературные методы различаются выбором \vec{P} , количеством членов разложения в аппроксимационном уравнении, способами нахождения неизвестных коэффициентов и решения аппроксимационного уравнения. В большинстве случаев матрица \vec{P} строится как матрица Якоби из частных производных, элементы которой определяются либо численно, либо локальной линеаризацией исходного уравнения (1). Применение метода экспоненциальных решений ограничивается тем, что при таком способе выбора элементов матрицы \vec{P} решение будет доста-

точно точным лишь в областях, для которых $p_{ii} > 0$. В самом деле, предполагая, что для (1) модуль вектора $\vec{\epsilon}$ настолько мал, что можно пренебречь членами порядка выше первого по $\vec{\epsilon}$, для вектора-функции \vec{f} будем иметь из разложения Тейлора:

$$\vec{f}(t_m, \vec{y}_m) = \vec{f}(t_m, \vec{y}(t_m)) - \vec{I}(t_m, \vec{y}_m)(\vec{y}(t_m) - \vec{y}_m). \quad (16)$$

Здесь $\vec{I}(t_m, \vec{y}_m)$ — матрица Якоби из производных. Из (1) и (16) следует, что

$$\vec{\epsilon} = -\vec{I}(t_m, \vec{y}_m)\vec{\epsilon}. \quad (17)$$

Для отражения реального процесса накопления ошибок в уравнение (17) необходимо ввести возмущающую функцию $\vec{F}(t)$. Однако ясно, что если λ_i — собственное число матрицы $\vec{I}(t_m, \vec{y}_m)$ такое, что $\text{Re}\lambda_i < 0$, то ошибка интегрирования на шаге ϵ_{m+1} возрастает экспоненциально. При этом ситуацию трудно изменить, так как погрешность в начале шага интегрирования отлична от нуля из-за ошибок округления. Ясно, что характер приближенного решения не изменится, если уменьшить величину шага Δt , т. е. ограничение ошибки усечения на каждом шаге с помощью программы переменного шага в данном случае не дает надежной оценки роста ошибки интегрирования в целом после многих шагов. Такое положение характерно для анализируемой задачи, так как область интегрирования определяется константой скорости самой медленной реакции, а размер шага — константой скорости самой быстрой. Практическая реализация подобной методики показывает, что на некоторых стадиях рассчитываемого физико-химического процесса значения преобладающих диагональных элементов p_{ii} только положительны, а на других — имеют разные знаки. Взаимное расположение этих областей, по-видимому, может быть определено следующим соотношением:

$$p_{ii} = -\frac{\partial f_i}{\partial y_i} \sim -\frac{y_i''}{y_i}. \quad (18)$$

Используя оценку (18), на характерных кривых изменения концентраций реагирующих компонент от времени можно выделить следующие области (рис. 2): I, III, V — области, где $p_{ii} < 0$, II, IV, VI — области, где $p_{ii} > 0$. Из рис. 2 следует, что области с отрицательными значениями p_{ii} имеют значительный удельный вес, и для системы, состоящей из большого числа компонент, практически весь интервал решения может оказаться ими перекрытым, исключая околоравновесные зоны.

3. Несколько иное введение релаксационного множителя позволяет заменить решение исходной задачи Коши с большой константой Липшица решением задачи с малой константой, из которого можно восстановить первоначальное решение. Для этой цели достаточно положить

$$\vec{Z}(t) = \exp(-t\vec{P})\vec{y}(t), \quad (19)$$

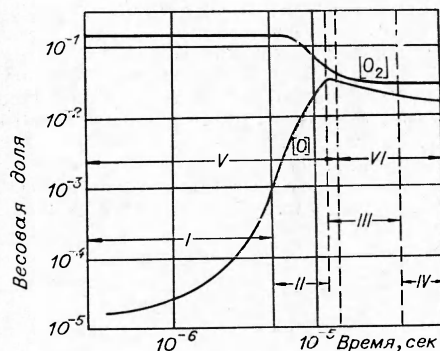


Рис. 2.

где \vec{P} — квадратная матрица с вещественными элементами. Подставляя (19) в (1), получаем задачу Коши для вектор-функции $\vec{Z}(t)$, начальные условия исходной и преобразованной задач при $t=0$ совпадают.

$$\begin{aligned} \vec{Z}'(t) &= \exp(-t\vec{P}) \left\{ \vec{f} \left[t, \exp(t\vec{P}) \vec{Z}(t) \right] - \right. \\ &\quad \left. - \vec{P} \exp(t\vec{P}) \vec{Z}(t) \right\} \equiv \vec{G}(t, \vec{Z}), \\ \vec{Z}(0) &= \vec{y}(0). \end{aligned} \quad (20)$$

Вычисляя матрицу Якоби для задачи (20), получаем:

$$\vec{I}(t, \vec{z}) = \exp(-t\vec{P}) \left[\vec{I}(t, \vec{y}) - \vec{P} \right] \exp(t\vec{P}).$$

Так как $\exp(-t\vec{P}) = [\exp(t\vec{P})]^{-1}$, то собственными значениями матрицы $\vec{I}(t, \vec{Z})$ будут собственные значения матрицы $\vec{I}(t, \vec{y}) - \vec{P}$. Надлежащим выбором матрицы \vec{P} эти собственные значения могут быть сделаны малыми по абсолютной величине, тем самым точность и устойчивость интегрирования задачи (1) будет определяться точностью и устойчивостью интегрирования преобразованной задачи (20). Численное интегрирование дифференциальных уравнений преобразованной задачи методами типа Рунге — Кутты и процедура восстановления решения исходной задачи могут быть эффективно объединены в едином численном процессе [9]. Ясно, что элементы корректирующей матрицы \vec{P} , построенные для каких-либо определенных условий, позволяют провести аналогичный расчет и для некоторых других условий с теми же элементами матрицы \vec{P} , причем выбор элементов матрицы \vec{P} должен быть таким, чтобы собственные числа матрицы $\vec{I}(t, \vec{Z})$ имели положительные действительные части. Выбор диагонального представления матрицы \vec{P} существенно упрощает вычислительный процесс.

Поступила в редакцию
1/XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Moretti. A. I. AA. J., 1965, № 3.
2. I. I. De Groot, M. I. Abbott. AIAA, J., 1965, 3.
3. I. L. Drell, M. Belles. Survey of Hydrogen Combustion Properties, Naca Report, № 1383, 1958.
4. I. I. Dahlquist. BIT, 1963, 3.
5. I. Certain. The solution of ordinary differential equations with large time constants. Mathematical methods for digital computers. John Wiley, New York, 1960, p. 128.
6. M. R. Sherman. J. Quant Spectrosc. Radiat. Transfer., 1968, 8.
7. Н. С. Галюн, А. Н. Крайко. Изв. АН СССР. Механика и машиностроение, 1964, 6, 41.
8. O. E. Treanor. Math, Comp., 1966, 20, 93. J.
9. I. Douglas Lawson. SJAM J. Numer. Anal., 1970, 7, 1.