



ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 173 за 2018 г.



ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

Булатов П.Е., Белов А.А.,
Калиткин Н.Н.

Расчет химической кинетики
явными схемами с
геометрически-адаптивным
выбором шага

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Булатов П.Е., Белов А.А., Калиткин Н.Н. Расчет химической кинетики явными схемами с геометрически-адаптивным выбором шага // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2018. № 173. 32 с. doi:[10.20948/prepr-2018-173](https://doi.org/10.20948/prepr-2018-173)
URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2018-173>

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
ИМ. М.В. КЕЛДЫША

П. Е. Булатов, А. А. Белов, Н. Н. Калиткин

РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ
ЯВНЫМИ СХЕМАМИ
С ГЕОМЕТРИЧЕСКИ-АДАПТИВНЫМ
ВЫБОРОМ ШАГА

Москва, 2018

П. Е. Булатов, А. А. Белов, Н. Н. Калиткин. Расчет химической кинетики явными схемами с геометрически-адаптивным выбором шага

Показано, что явные схемы можно применять даже для задач сверхвысокой жесткости, если использовать геометрически-адаптивные сетки, в которых шаг выбирается по кривизне интегральной кривой. Построены экономичные формулы вычисления кривизны, которые не увеличивают трудоемкость явных схем. Этот алгоритм, в отличие от общепринятых, позволяет выполнять расчеты одновременно с нахождением асимптотически точного значения погрешности. Это позволяет использовать для расчета химической кинетики экономичные явные схемы Рунге-Кутты, точно сохраняющие химические балансы. В качестве прикладного примера приведены расчеты горения водород-кислородной смеси при постоянной температуре. Исследован ряд деталей алгоритма, и даны рекомендации по выбору настроечных параметров для практических расчетов.

Ключевые слова: химическая кинетика, явные схемы, автоматический выбор шага, геометрически-адаптивные сетки

P. E. Bulatov, A. A. Belov, N. N. Kalitkin. Chemical kinetics calculation using explicit schemes with geometric adaptive step selection

We show that explicit schemes can be implied even for superstiff problems if one utilizes the geometrically adaptive meshes in which the step is selected basing on the curvature of the integral curve. We propose efficient formulae for the curvature calculation which do not increase the complexity of the explicit schemes. In contrast to commonly accepted algorithms, the proposed technique allows to perform computations and to obtain an asymptotically precise error estimation of the solution simultaneously. This permits to use efficient explicit Runge-Kutta schemes preserving chemical balances for calculation of chemical kinetics problems. As an applied example, we calculate hydrogen-oxygen at a constant temperature. We investigate a set of details of the algorithm and provide practical recommendations of the adjusting parameters selection.

Keywords: chemical kinetics, explicit schemes, automatic step selection, geometric adaptive meshes

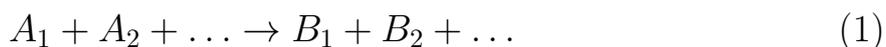
Работа поддержана грантом РФФИ №18-01-00175 и Программой РУДН «5-100».

1. Проблема

Моделирование химических реакций в газах имеет огромную область практических приложений. Это горение метана в ТЭЦ, работа бензиновых и дизельных моторов, газофазные химические реакторы, переход горения рудничного газа во взрыв и многое другое. Жизнь предъявляет жесткие требования к точности такого моделирования. Например, ошибка в 1.7% при расчете тяги реактивного двигателя в 2 раза уменьшает вес полезного груза, выводимого на околоземную орбиту. Другой пример – рудничный газ, который может загореться от искры в электрическом оборудовании или при ударе металла по камню. Горение может затухнуть или перейти в детонацию. Здесь ошибка в расчете грозит разрушениями и человеческими жертвами.

1.1 Система реакций

Пусть в газовой среде протекает некоторый химический процесс: реагенты A_1, A_2, \dots превращаются в продукты B_1, B_2, \dots . Прямое превращение



называют *брутто-реакцией*. Такое описание не учитывает многоступенчатости реакции и наличия промежуточных компонент (атомов и радикалов). Они имеют малое время жизни, меньше либо сопоставимое с характерным временем реакции. Промежуточные вещества отсутствуют в исходной смеси и практически исчезают спустя непродолжительное время.

В работах В.В. Азатьяна и сотрудников (см. [1] и библиографию там) показано, что реакции горения протекают по разветвленно-цепному механизму не только при низких давлениях ($\sim 0.1 - 0.01$ атм), но и при повышенном давлении. Это означает, что промежуточные компоненты играют определяющую роль. Поэтому брутто-реакции следует рассматривать как последовательности *элементарных реакций* с участием промежуточных соединений. Заметим, что эмпирические законы, описывающие горение смеси в целом (например, закон Вант-Гоффа) к каждой элементарной реакции неприменим, так как скорость брутто-реакции определяется скоростями нескольких наиболее медленных элементарных реакций.

Выбор всех существенных элементарных реакций является сложной химической задачей. Пусть в реакциях участвуют соединения атомов a_1, a_2, \dots . Необходимо выписать все возможные соединения этих элементов и рассмотреть все превращения этих молекул: диссоциацию, соединение, обмен одним или несколькими атомами. Допустимы такие реакции, в которых выполняется ряд законов сохранения:

1. сохранение числа атомов каждого элемента;

2. сохранение суммарного импульса реагирующих частиц и суммарного спина всех электронов;
3. сохранение конфигурации связей (например, σ -связь не должна превращаться в π -связь) и т.п.

Если молекулы содержат некоторые функциональные группы особенно прочно связанных атомов (например, радикалы), то молекулы обмениваются такими группами без их разрушения, и число таких групп также должно сохраняться.

В [2] предложена процедура такого отбора, основанная на анализе графа, вершинами которого являются соединения, а ребрами – реакции. На графе выбираются такие пути, на которых эти балансы выполняются с учетом стехиометрических коэффициентов. В [2] также разработан алгоритм поиска замкнутых циклов. Это позволяет выделять независимые подсистемы реакций.

В данной работе мы рассмотрим горение водород-кислородной смеси с участием атомов O и H , всех возможных двух- и трехатомных частиц (H_2 , O_2 , OH , H_2O , HO_2 , O_3) и четырехатомной молекулы H_2O_2 . Между этими частицами учитываются 25 пар прямых и обратных реакций (см. табл. 1). Это полный список реакций, упоминаемых в авторитетных базах данных и обзорных работах [3] – [7].

Таблица 1: Таблица реакций горения водорода в кислороде.

Реакция	E , эВ	$\lg C$	Реакция	E , эВ	$\lg C$
$OH + H \rightleftharpoons H_2 + O$	0.087	12.61	$OH + HO_2 \rightleftharpoons H_2O + O_2$	3.074	13.07
$O + OH \rightleftharpoons O_2 + H$	0.725	13.86	$OH + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + HO_2$	1.272	12.40
$O + HO_2 \rightleftharpoons OH + O_2$	2.401	13.29	$2HO_2 \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2$	1.802	11.83
$O + H_2O_2 \rightleftharpoons OH + HO_2$	0.599	12.51	$H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$	1.802	15.37
$H + HO_2 \rightleftharpoons H_2 + O_2$	2.488	13.45	$H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$	5.067	15.79
$H + HO_2 \rightleftharpoons 2OH$	1.676	13.59	$2O + M \rightleftharpoons O_2 + M$	5.119	14.46
$H + HO_2 \rightleftharpoons H_2O + O$	2.349	12.73	$O + H + M \rightleftharpoons OH + M$	4.394	15.31
$OH + H_2 \rightleftharpoons H + H_2O$	0.586	12.97	$O_2 + O + M \rightleftharpoons O_3 + M$	1.055	14.87
$H + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2 + HO_2$	0.686	12.31	$OH + O_3 \rightleftharpoons O_2 + HO_2$	1.663	11.32
$H + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + OH$	2.948	11.76	$O_3 + O \rightleftharpoons 2O_2$	4.064	12.39
$2H + M \rightleftharpoons H_2 + M$	4.481	14.82	$O_3 + H \rightleftharpoons OH + O_2$	3.339	12.56
$2OH \rightleftharpoons H_2O + O$	0.673	12.77	$O_3 + HO_2 \rightleftharpoons 2O_2 + OH$	1.346	9.69
			$O + H_2O \rightleftharpoons H_2 + O_2$	0.139	-0.30

Большинство реакций являются двухчастичными, некоторые – трехчастичными. Вероятность столкновения четырех и более частиц пренебре-

жимо мала, причем даже для плотных газов. Поэтому такие реакции не рассматриваются.

1.2 Постановка задачи

Будем считать, что концентрация частиц изменяется только за счет реакций внутри сосуда. Гетерогенными процессами (осаждение на стенках, пристеночный катализ и т.д.) пренебрежем. Приращение концентрации продукта реакции пропорционально произведению концентраций реагентов. Расход реагента пропорционален произведению его концентрации на концентрацию других реагентов. Коэффициент пропорциональности называется *константой скорости* элементарной реакции. Он зависит от температуры.

Чтобы найти суммарную скорость изменения j -й концентрации, нужно просуммировать вклады от всех реакций, в которых участвует эта компонента. Если она является продуктом, то соответствующее слагаемое имеет знак «+», если реагентом – то «-». Поэтому система уравнений кинетики реакций имеет следующий вид:

$$\frac{du_j}{dt} = f_j(\mathbf{u}, T), \quad f_j(\mathbf{u}, T) = \sum_{i,l,q=1}^J (\pm K_{jil}(T)u_i u_l \pm K_{jilq}(T)u_i u_l u_q); \quad (2)$$

$$u_j(t_0) = u_j^0; \quad \mathbf{u} = (u_1 \dots u_J)^T; \quad 1 \leq j, i, l, q \leq J.$$

Здесь u_j – концентрации, J – число компонент, включая все промежуточные. В [8] разработан алгоритм, позволяющий автоматически записывать правые части по заданной системе реакций. Он используется в данной работе, что существенно упрощает программирование таких задач.

Газофазные реакции могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Под *прямой реакцией* будем понимать экзотермическую (то есть протекающую в направлении выделения тепла), а под *обратной* – эндотермическую (в которой тепло поглощается). Выделяемая или поглощаемая энергия E называется *энергией реакции*. При составлении системы (2) каждое направление следует считать за отдельную реакцию. Таким образом, фактическое число реакций в правых частях (2) фактически удваивается, но число компонент при том не меняется.

Сложность задачи обусловлена двумя факторами. Первый – большое количество компонент. Горение водорода в кислороде – это простейшая система реакций, учитывающая около десятка веществ. При горении водорода в воздухе нужно учитывать ~ 30 соединений с числом атомов до пяти. Горение метана в воздухе – это еще более сложный процесс, в котором число компонент может достигать нескольких сотен.

Второй фактор – большая разномасштабность скоростей реакций. Скорости различных реакций (с учетом прямых и обратных) могут отличаться

на 10 и более порядков. Задачи, в которых характерные времена разных процессов сильно отличаются (например, в $\sim 100 - 1000$ раз), называют *жесткими*. Задачу кинетики реакций можно отнести даже к сверхжестким.

Есть еще одна принципиальная трудность. К реагирующим веществам могут быть добавлены небольшие присадки – ингибиторы или катализаторы. Пусть в системе учтены ингибиторы и все реакции с их участием. Если начальные концентрации присадок равны нулю, то реакции протекают по обычному механизму. Если начальные концентрации ингибиторов малы, но отличны от нуля, то горение существенно замедляется или вовсе затухает. Напротив, небольшая добавка катализатора может резко ускорить реакцию.

Задачи, в которых решение сильно зависит от входных данных, называются *плохо обусловленными*. Как видно, задача кинетики реакций очень плохо обусловлена.

2. Константы скоростей

Для измерения $K(T)$ проводят достаточно сложные эксперименты [9]. Для их обработки используют определенные теоретические представления о виде $K(T)$. Традиционно при этом выбирают обобщенную формулу Аррениуса

$$K_{a,b}(T) = C_{a,b} T^{k_{a,b}} \exp(-E_{a,b}/T). \quad (3)$$

Здесь индекс a обозначает экзотермическую реакцию, а индекс b – эндотермическую. Эта формула содержит 6 коэффициентов: $C_{a,b}$, $k_{a,b}$, $E_{a,b}$.

Обработка данных бывает двух типов. Если значение $K(T)$ удается измерить непосредственно (по зависимости концентраций основных компонент от времени), то коэффициенты формулы (3) подбирают методом наименьших квадратов. Если же имеются только косвенные измерения (например, скорость ударной волны, разогревающей смесь), то коэффициенты в (3) приходится подбирать так, чтобы описать газодинамические процессы в реакторе. Это несоизмеримо более сложная задача, и неопределенность в расчете коэффициентов очень велика.

Любые реакции должны подчиняться принципам квантовой механики (в частности, закону детального равновесия [10]). Однако для произвольных (и вдобавок плохо известных) потенциалов взаимодействия теоретически рассчитать квантово-механическое сечение крайне сложно. Однако при определенных упрощающих предположениях это удастся сделать [11]. Пусть а) частицы являются точечными (не имеют структуры) и находятся в основном энергетическом состоянии; б) реакции происходят в одну ступень, без образования составной молекулы и ее последующего распада.

Тогда скорость прямой реакции равна

$$K_a(T) = C\sqrt{(\pi E/4) + T}. \quad (4)$$

Для обратной реакции выражение (4) нужно домножить на экспоненту Аррениуса и на отношение приведенных масс системы частиц-продуктов m_b и системы частиц-реагентов m_a :

$$K_b(T) = \sqrt{m_b/m_a}K_a(T) \exp(-E/T) \approx C\sqrt{(\pi E/4) + T} \exp(-E/T). \quad (5)$$

Отношение m_b/m_a близко к единице, и поэтому в данной работе мы им пренебрегаем. Эти выражения близки к простому закону Аррениуса, поскольку предэкспоненциальные множители слабо зависят от температуры.

Формулы (4), (5) справедливы при температурах до 3 – 5 тыс. К, пока молекулы не ионизованы. Формулы содержат только один подгоночный коэффициент C , в то время как обобщенный закон Аррениуса (3) включает 6 подгоночных параметров.

Энергии реакций E вычислялись как разности энтальпий образования реагентов и продуктов реакции. Значения параметра C определялись в результате некоторого усреднения различных аппроксимаций $K(T)$, приведенных в базе данных NIST [6]. Именно эти формулы для констант скоростей $K(T)$ использованы в данной работе.

3. Численный метод

3.1 Неявные схемы

Для первых расчетов горения ракетного топлива применялись неявные схемы Гиршфельдера-Кертисса [12]. Гир разработал для них стандартные программы и добавил в них автоматический выбор шага, основанный на дифференцировании назад. Эти программы широко применяются до сих пор [13], но иногда дают сбои. Например, схема первого порядка является чисто неявной, и решение на новом слое находится с помощью итерационного процесса, который при крупном шаге может и не сойтись. Встроенный автоматический выбор шага недостаточно надежен, так как на задачах высокой жесткости фактическая точность может отличаться от заданной на несколько порядков [14], [15].

Более того, неявные схемы являются очень трудоемкими. В чисто неявных схемах каждый шаг выполняется в несколько итераций. Каждая итерация требует нахождения матрицы Якоби (то есть вычисления J^2 правых частей). При этом на каждой итерации эту матрицу нужно пересчитывать, а итерации необходимо выполнять до сходимости. Нередко для уменьшения трудоемкости применяют «замораживание» матрицы Якоби, то есть

вычисляют ее однократно для всех итераций в рамках текущего шага. Это существенно ухудшает точность, но тогда скорость сходимости итераций ухудшается с ньютоновской (квадратичной) до линейной, так что окончательная трудоемкость не уменьшается. Обрезание итераций по заданному их числу может дать и вовсе качественно неправильное решение [16], [17].

С учетом большой размерности задачи химической кинетики использование неявных схем является особенно затруднительным. Таким образом, необходимо найти замену неявным схемам, обладающую малой трудоемкостью, но при этом надежную, чтобы решать задачу химической кинетики с гарантированной точностью.

3.2 Общие явные схемы

Наименее трудоемкими схемами являются явные схемы. В них количество вычислений правых частей на каждом шаге пропорционально J . Таким образом, явные схемы в $\sim J$ раз менее трудоемки, чем явно-неявные схемы и схемы Розенброка и Розенброка-Ваннера. Выигрыш по сравнению с чисто неявными итерационными схемами еще больше.

Однако явные схемы не могут быть даже А-устойчивыми. Они могут быть только условно устойчивыми, то есть шаг должен быть меньше характерного времени самого быстрого процесса в системе. В противном случае расчет разваливается. Для жестких задач пригоден лишь избыточно малый шаг, обесценивающий малую трудоемкость вычисления одного шага и нивелирующий преимущество явных схем перед неявными.

Наиболее популярны и особенно удобны для компьютеров явные схемы Рунге-Кутты: двухстадийная ERK2 и четырехстадийная ERK4 [18]. Они имеют второй и четвертый порядок точности, соответственно, а каждая стадия требует вычисления J правых частей. В [19], [20] для схем ERK с числом стадий $s \leq 4$ построены оптимальные наборы коэффициентов, обеспечивающие интерполяционность и уменьшенную невязку. Схемы ERK с такими наборами коэффициентов были названы *оптимальными*. Именно они используются в данной работе.

В [17], [21], [22] доказано, что схемы Рунге-Кутты являются *консервативными*: в них точно передаются линейные первые интегралы. Это означает, что для данных схем строго выполняются балансы числа атомов каждого элемента. Нарушение этих балансов может возникать только за счет ошибок машинного округления.

3.3 Специальные явные схемы

Все перечисленные выше схемы являются общими и не используют специфику задачи. Вид химических задач позволяет построить специализи-

рованный метод. Концентрации являются неотрицательными, а в каждом уравнении можно заведомо сгруппировать положительные слагаемые (ответственные за наработку данной компоненты) и отрицательные слагаемые (описывающие ее расход). Поэтому систему (2) можно записать в виде:

$$\frac{du_j}{dt} = f_j(\mathbf{u}) = \psi_j(\mathbf{u}) - u_j\varphi_j(\mathbf{u}), \quad (6)$$

Здесь $u_j \geq 0$, $\varphi_j(\mathbf{u}) \geq 0$, $\psi_j(\mathbf{u}) \geq 0$ – неотрицательные функции. Это позволяет построить явную схему, обладающую малой трудоемкостью.

Первая специальная явная схема для химической кинетики была предложена в [23]. Введем следующие обозначения: t – исходный момент времени, $\hat{t} = t + \tau$ – новый момент времени, u_j и \hat{u}_j – решения в эти моменты. Решение в новый момент времени по этой схеме равно

$$\hat{u}_j = \frac{u_j + \tau\psi_j(\mathbf{u})}{1 + \tau\varphi_j(\mathbf{u})}. \quad (7)$$

Эта схема разумна: увеличение $\psi_j(\mathbf{u})$ как в точном, так и в численном решении приводит к увеличению образования вещества, а увеличение $\varphi_j(\mathbf{u})$ действует противоположно. При этом u_j остается неотрицательным.

Недостатком схемы (7) является невысокая точность. В [11] построен более хороший вариант схемы, имеющий второй порядок точности. Приведем его. Напишем следующую неявную схему:

$$\hat{u}_j = \frac{u_j + \tau\psi_j(\bar{\mathbf{u}})(1 + \tau\varphi_j(\bar{\mathbf{u}})/2)}{1 + \tau\varphi_j(\bar{\mathbf{u}}) + (\tau\varphi_j(\bar{\mathbf{u}}))^2/2}, \quad (8)$$

$$\bar{\mathbf{u}} = (\mathbf{u} + \hat{\mathbf{u}})/2.$$

Будем находить решение алгебраической системы простыми итерациями:

$$\hat{u}_j^{s+1} = \frac{u_j + \tau\psi_j(\bar{\mathbf{u}}^s)(1 + \tau\varphi_j(\bar{\mathbf{u}}^s)/2)}{1 + \tau\varphi_j(\bar{\mathbf{u}}^s) + (\tau\varphi_j(\bar{\mathbf{u}}^s))^2/2}, \quad (9)$$

$$\bar{\mathbf{u}}^s = (\mathbf{u} + \hat{\mathbf{u}}^s)/2, \hat{\mathbf{u}}^0 = \mathbf{u}.$$

При этом выполним только две итерации, то есть по существу получим явную схему. Можно доказать, что схема (9) имеет аппроксимацию $O(\tau^2)$, обеспечивает неотрицательность u_j и обладает теми же качественными свойствами, что и схема (7).

Первая итерация в схеме (9) дает первый порядок точности, а вторая – второй. Выполнять последующие итерации не следует, так как они не увеличивают порядок точности и могут ухудшить надежность схемы.

Схемы (7) и (9) имеют один недостаток: они неконсервативны. В отличие от схемы ЕРК, в них баланс атомов каждого элемента передается не с точностью ошибок округления, а лишь приближенно. Однако этот недостаток не столь существенен. Пусть выполнены расчеты на сгущающихся

сетках. При сгущении сеток профили каждой концентрации будут стремиться к некоторой предельной функции. Решение задачи (2) является классическим (не обобщенным). Поэтому оно единственно и совпадает с этой предельной функцией. Для точного решения балансы выполняются строго, поэтому при сгущении сеток величина дисбаланса будет стремиться к нулю, причем с той же скоростью, что и погрешность: $O(h)$ для (7) и $O(h^2)$ для (9). Такие схемы называются *почти консервативными*.

Однако из-за сильной нелинейности задача (2) при сгущении сеток может возникнуть так называемая *ложная сходимость*. Она заключается в том, что на протяжении нескольких сгущений численное решение стремится к некоторой предельной функции, отличной от точного решения.

Причина этого явления состоит в следующем. Схема (8) представляет собой систему нелинейных алгебраических уравнений, которая может иметь несколько решений. При использовании итерационных методов нельзя заранее сказать, к какому из решений сойдутся итерации. Ложная сходимость возникает тогда, когда на нескольких последовательных сетках итерации стремятся к одному и тому же «неправильному» сеточному решению.

На «неправильном» решении химические балансы не выполняются, поэтому определить ложную сходимость можно с помощью контроля дисбалансов. При сходимости к точному решению и оценка погрешности, и дисбаланс должны убывать с теоретическим порядком.

4. Геометрический выбор шага

Заметим, что даже сверхжесткие задачи можно рассчитывать по явным схемам, если сделать задачу «локально мягкой» за счет адаптивного выбора шага. Иными словами, если в системе включается какой-то быстрый процесс (и высокие производные решения становятся огромными), нужно измельчать шаг в данной области. Разные исследователи предлагали различные конкретные критерии выбора шага.

Подавляющее большинство алгоритмов основаны на вложенных схемах либо на локальном сгущении сеток [12]. Хорошо известным примером является метод Дормана-Принса [24], [25], [26]. Такие же идеи использовались для автоматического выбора шага в неявных схемах [27] – [32].

Однако расчеты тестовых задач показывают, что при высокой жесткости эти алгоритмы нередко дают грубо ошибочные результаты (см., например, [14], [15]).

4.1 Параметризация через длину дуги

Для повышения точности и надежности расчета введем параметризацию через длину дуги интегральной кривой [20], [33]. В этом аргументе вектор правых частей имеет единичную длину, и шаг по времени в узких пограничных слоях измельчается. Поэтому переход к длине дуги – это простейший алгоритм автоматического выбора шага по наклону интегральной кривой. В работе [17], [21], [22] показано, что в этом аргументе также применим метод Ричардсона. Кроме того, доказано, что параметризация через длину дуги является наилучшей с точки зрения обусловленности системы [34]. Именно эта параметризация используется в данной работе.

Чтобы осуществить переход к длине дуги, формально добавим к компонентам вектора \mathbf{u} нулевую компоненту $u_0 = t$, увеличив порядок системы на 1. Поскольку время и концентрации имеют разный физический смысл и разные размерности, необходимо перейти к безразмерным переменным

$$U_0 = \frac{t}{\nu_0}, \quad U_j = \frac{u_j}{\nu}; \quad 1 \leq j \leq J. \quad (10)$$

Здесь ν_0 и ν – нормирующие множители, соответствующие характерным масштабам: ν_0 – полное время расчета и ν – сумма всех концентраций в начальный момент времени. Тогда выражение для элемента длины дуги интегральной кривой принимает вид

$$dl^2 = \sum_{j=0}^J dU_j^2 = \frac{dt^2}{\nu_0^2} + \sum_{j=1}^J \frac{du_j^2}{\nu^2} = dt^2 \left(\frac{1}{n u_0^2} + \frac{1}{\nu^2} \sum_{j=1}^J f_j^2 \right). \quad (11)$$

Таким образом, эти нормирующие множители имеют смысл весов, с которыми учитываются различные компоненты в длине дуги.

Подставляя (10) и (11) в (6), получаем задачу, параметризованную через длину дуги

$$\begin{aligned} \frac{dU_j}{dl} &= F_j(\mathbf{U}) = \Psi_j(\mathbf{U}) - U_j \Phi_j(\mathbf{U}), \quad 0 \leq j \leq J; \\ \mathbf{U}(0) &= \mathbf{U}^0. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \Psi_0(\mathbf{U}) &= \frac{1}{\rho}, \quad \Psi_j(\mathbf{U}) = \frac{\nu_0 \psi_j(\mathbf{u})}{\nu \rho}, \\ \Phi_0(\mathbf{U}) &= 0, \quad \Phi_j(\mathbf{U}) = \nu_0 \frac{\varphi_j(\mathbf{u})}{\rho}, \\ \rho &= \sqrt{1 + \frac{\nu_0^2}{\nu^2} \sum_{j=1}^J (\psi_j(\mathbf{u}) - u_j \varphi_j(\mathbf{u}))^2}. \end{aligned} \quad (13)$$

Легко проверить, что новый вектор правых частей имеет единичную длину

$$\sum_{j=0}^J F_j^2(\mathbf{U}) = 1. \quad (14)$$

Для задачи (12), (13) можно использовать не только общие схемы, но и специальные схемы (7), (9).

4.2 Выбор шага по кривизне

В работе [36] показано, что для задач высокой жесткости одного лишь перехода к длине дуги недостаточно. Шаг необходимо уменьшать не только в пограничных слоях, но и в областях большой кривизны решения. Эти области были названы *переходными зонами*.

В работах [14], [15], [35] предложен алгоритм построения сеток, адаптированных не только к наклону интегральной кривой, но и к ее кривизне. Суть его в том, чтобы выбирать шаг по длине дуги обратно пропорционально некоторой степени кривизны. И если кривизна равна нулю, то шаг должен быть равномерным. Была предложена следующая формула:

$$h_n = \frac{h_*}{1 + (L^2 (\kappa_n, \kappa_n))^{1/4}}. \quad (15)$$

Здесь κ – вектор кривизны (его размерность равна $J+1$), h_* – шаг по длине дуги на прямолинейном участке интегральной кривой, L – полная длина дуги. Множитель L^2 добавлен из соображений размерности, так как знаменатель (15) должен быть безразмерным, а вектор κ имеет размерность обратной длины. Показатель степени $1/4$ подбирался в [14], [15], [35] по тестовым расчетам модельных задач. Ниже будет показано, что и в рассматриваемой задаче он является практически оптимальным.

4.3 Вычисление кривизны

В аргументе «длина дуги» кривизна равна второй производной радиус-вектора \mathbf{U} по длине дуги интегральной кривой:

$$\kappa = \frac{d^2\mathbf{U}}{dl^2} = \mathbf{F}_U \mathbf{F}, \quad (16)$$

где \mathbf{F}_U – матрица Якоби.

Описанный алгоритм естественно применяется с неявными и явно-неявными схемами, в которых матрица Якоби непосредственно входит в саму схему (то есть все равно должна вычисляться).

Однако в явные схемы матрица Якоби не входит, и ее нахождение для выбора шага неоправданно увеличивает трудоемкость (фактически до трудоемкости неявных схем). Поэтому необходимо разработать простую и экономичную формулу для расчета кривизны интегральной кривой. В данной работе такие формулы построены.

Поскольку кривизна есть вторая производная решения по длине дуги l , ее можно рассматривать как первую производную от единичного вектора правых частей по длине дуги. Аппроксимируем эту производную простейшей конечной разностью

$$\kappa = \frac{d\mathbf{F}}{dl} \approx \frac{\mathbf{F}(\hat{\mathbf{U}}) - \mathbf{F}(\mathbf{U})}{h}. \quad (17)$$

Здесь $\hat{\mathbf{U}}$ – решение в текущий момент времени, \mathbf{U} – решение в предыдущий момент (то есть кривизна вычисляется дифференцированием назад). Эта формула пригодна для любой схемы и имеет первый порядок точности: ее можно приписать середине интервала, так что это значение сдвинуто на полшага относительно нужного нам $\hat{\kappa}$.

Для выбора первого шага надо сделать фиктивный шаг длины h_* :

$$\kappa_0 \approx \frac{\mathbf{F}(\mathbf{U}_1) - \mathbf{F}(\mathbf{U}_0)}{h_*} \quad (18)$$

и по данному значению кривизны вычислить первый шаг сетки.

В данной работе построены также специализированные формулы кривизны для схем Рунге-Кутты, в которых используются промежуточные стадии соответствующих схем. Приведем их.

ERK2. Запишем общее однопараметрическое семейство схем ERK2 точности $O(h^2)$ [20]

$$\hat{\mathbf{U}} = \mathbf{U} + h((1-b)\mathbf{w}_1 + b\mathbf{w}_2) \quad (19)$$

$$\mathbf{w}_1 = \mathbf{F}(\mathbf{U}), \quad \mathbf{w}_2 = \mathbf{F}(\mathbf{U} + ah\mathbf{w}_1), \quad b = 1/(2a). \quad (20)$$

Для интерполяционности схемы единственный свободный параметр a должен выбираться из условия $1/2 \leq a \leq 1$. Выполнив вычисления по этой схеме, мы находим значение $\hat{\mathbf{U}}$ и по нему находим $\hat{\mathbf{w}}_1 = \mathbf{F}(\hat{\mathbf{U}})$. Последнее значение не требуется на текущем шаге, но все равно его нужно вычислять на новом шаге. Поэтому нахождение $\hat{\mathbf{w}}_1$ не увеличивает общей трудоемкости расчета, то есть на каждом шаге по-прежнему нужно вычислять только два значения правых частей.

Кривизна имеет размерность $[\mathbf{F}]/[h]$. Попробуем составить вычисление для кривизны на новом шаге $\hat{\kappa}$ как линейную комбинацию трех значений правых частей, находящихся в нашем распоряжении на текущем шаге:

$$\hat{\kappa} = (c_1\mathbf{w}_1 + c_2\mathbf{w}_2 + c_3\hat{\mathbf{w}}_1)/h. \quad (21)$$

Формула (18) уже дает нам значение кривизны с точностью $O(h)$. Поэтому желательно добиться от формулы (21) повышения точности. Однако можно показать, что точность $O(h^2)$ и условие интерполяционности схемы (19), (20) приводят к несовместной системе относительно коэффициентов c_1, c_2, c_3, a . Можно лишь минимизировать остаточный член порядка h^2 . Однако на практике выгоднее не оптимальный, но близкий к нему набор коэффициентов: $a = 1/2, b = 1, c_1 = 0, c_2 = -2, c_3 = 2$. Остаточный член $O(h^2)$ для кривизны мало отличается от оптимального, и при это он много меньше, чем для (18).

ЕРК4. Единственная интерполяционная схема точности $O(h^4)$ есть классическая схема Кутты

$$\hat{\mathbf{U}} = \mathbf{U} + h/6 (\mathbf{w}_1 + 2\mathbf{w}_2 + 2\mathbf{w}_3 + \mathbf{w}_4), \quad (22)$$

$$\mathbf{w}_1 = \mathbf{F}(\mathbf{U}), \quad \mathbf{w}_2 = \mathbf{F}(\mathbf{U} + h/2 \mathbf{w}_1), \quad (23)$$

$$\mathbf{w}_3 = \mathbf{F}(\mathbf{U} + h/2 \mathbf{w}_2), \quad \mathbf{w}_4 = \mathbf{F}(\mathbf{U} + h \mathbf{w}_3). \quad (24)$$

Аналогично вычислим $\hat{\mathbf{w}} = \mathbf{F}(\mathbf{U})$ и будем искать кривизну на новом шаге как линейную комбинацию

$$\hat{\kappa} = (c_1 \mathbf{w}_1 + c_2 \mathbf{w}_2 + c_3 \mathbf{w}_3 + c_4 \mathbf{w}_4 + c_5 \hat{\mathbf{w}}) / h. \quad (25)$$

По числу свободных коэффициентов для $\hat{\kappa}$ можно было ожидать точности $O(h^3)$, однако система уравнений для коэффициентов оказывается несовместной. Можно построить однопараметрическое семейство, обеспечивающее точность лишь $O(h^2)$. Приведем наиболее просто выглядящий набор коэффициентов из этого семейства: $c_1 = 1, c_2 = c_3 = -2, c_4 = 0, c_5 = 3$. Общее семейство из этого набора получается, если положить $c_4 + c_5 = 3$.

4.4 Контроль точности

Для оценки погрешности в [14], [15], [35] был предложен метод сгущения сеток, который можно применять с геометрически-адаптивными сетками. Он происходит в два этапа.

На первом этапе строится последовательность сеток, в которой каждый шаг выбирается по формуле (15), и при каждом сгущении h_* уменьшается в 2 раза. Четные узлы новой сетки находятся близко к соответствующим узлам старой сетки, но все же не совпадают с ними. Полное число \hat{N} шагов более подробной сетки может быть как больше, так и меньше удвоенного числа $2N$ шагов предыдущей сетки. Поэтому на данном этапе сгущения применить метод Ричардсона не удастся.

Первый этап сгущения проводится до тех пор, пока соответствующие узлы соседних сеток не станут достаточно близки друг к другу. Это оце-

нивается по относительному среднеквадратичному уклонению узлов соседних сеток:

$$\Delta = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{1}{S} \sum_{n=0}^S (l_n - \hat{l}_{2n})^2} < \delta. \quad (26)$$

Здесь l_n – узлы предыдущей сетки, \hat{l}_{2n} – узлы более подробной сетки, а предел суммирования равен $S = \min \{ [\hat{N}/2], N \}$. Величина δ является настроечным параметром. В [14], [15] было рекомендовано значение из $\delta = 10^{-1} \div 10^{-2}$. Расчеты, проведенные в данной работе, подтверждают эту рекомендацию.

На втором этапе сгущения соответствующие узлы соседних сеток считаются достаточно близкими, чтобы применять метод Ричардсона. Второй этап начинается с последней сетки первого этапа и заключается в том, что для получения новой сетки каждый шаг h_n предыдущей сетки делится на две части в отношении, равном корню 4-й степени из отношения шагов h_{n+1}/h_{n-1} . На данном этапе узлы предыдущей сетки точно совпадают с четными узлами новой сетки. Поэтому можно применять метод Ричардсона и вычислять асимптотически точную оценку погрешности [37]

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{U}_N - \mathbf{U}_{2N}}{2^p - 1}. \quad (27)$$

Здесь \mathbf{U}_N и \mathbf{U}_{2N} – решения на сетках N и $2N$, соответственно, p – порядок точности используемой схемы.

Чтобы погрешность относилась к расчетному моменту времени, а не расчетной длине дуги, следует использовать так называемую **приведенную оценку** [11]

$$r_j(t) = R_j(l) - f_j(\mathbf{u})R_0(l), \quad 1 \leq j \leq J. \quad (28)$$

Все величины в формуле (28) являются размерными.

Помимо этого контроля точности, необходимо ввести контроль по дисбалансам. Пусть j -я молекула содержит γ_{ji} атомов сорта i . Тогда должно сохраняться полное число атомов сорта i , которое равно

$$\sum_{j=1}^J \gamma_{ji} u_j, \quad 1 \leq i \leq I. \quad (29)$$

Фактическое отличие i -й суммы от ее начального значения является i -м дисбалансом системы. Удобнее сравнивать относительные дисбалансы, деля величину дисбаланса на начальное значение суммы.

Замечание. Метод Ричардсона применим только на втором этапе сгущения. Преимущество дисбалансов заключается в том, что они позволяют получить разумную оценку точности не только на втором этапе сгущения, но и на первом.

5. Горение водорода в кислороде

Рассмотрим горение водорода в кислороде. Система реакций приведена в табл. 1. Данные по скоростям реакции взяты из [11] и [38]. Исходными компонентами являются O_2 и H_2 . Их концентрации равны $1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ и $3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ соответственно. Такие концентрации соответствуют плотности воздуха при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Температура в ходе расчета не изменяется. Такая постановка описывает горение в проточном реакторе, в котором с малой скоростью течет инертный газ (например, аргон), содержащий небольшую примесь водорода и кислорода. В этом случае прогревом смеси за счет энерговыхода реакций можно пренебречь, а все концентрации считать однородными по сечению. Расчеты проводились при двух температурах: умеренной 2000 К и высокой 6000 К.

5.1 Поведение концентраций

Рассмотрим результаты расчетов. Все расчеты велись с использованием длины дуги в качестве аргумента. Однако длина дуги не имеет прямого физико-химического смысла: она составляется из таких компонент, как время и концентрации, которые имеют разную размерность. Поэтому результаты представлены как зависимости концентраций и других величин от времени. Это нетрудно сделать, так как каждый узел сетки по l содержит в себе и момент времени, и все концентрации в этот момент.

Температура 2000 К. В первом расчете температура равнялась $T = 2000$ К. Расчеты проводились по трем схемам: ERK2, ERK4 и специальной схеме (9). Все схемы давали сходимость к одним и тем же предельным кривым. На рисунке 1 приведены предельные кривые концентраций различных видов частиц в зависимости от времени. Видно, что наиболее значимыми компонентами являются O_2 , H_2 , O , H , H_2O и OH . Концентрации остальных компонент не превышают 3% от полной концентрации смеси. При данной температуре основным продуктом горения является вода. Ее концентрация монотонно нарастает, а концентрации молекулярных кислорода и водорода монотонно убывают.

Заметим, что все концентрации почти постоянны до момента $t \sim 0.5$ мкс, а затем быстро изменяются за характерное время ~ 0.25 мкс. Далее они плавно выходят на стационарные значения к моменту $t \sim 10$ мкс. Это резкое изменение указывает на существование пограничного слоя, причем этот слой является внутренним (то есть имеет место не в начальный момент времени, а внутри промежутка интегрирования). Напомним, что внутренний пограничный слой называют также контрастной структурой.

Поясним причину появления контрастной структуры. Сначала распад

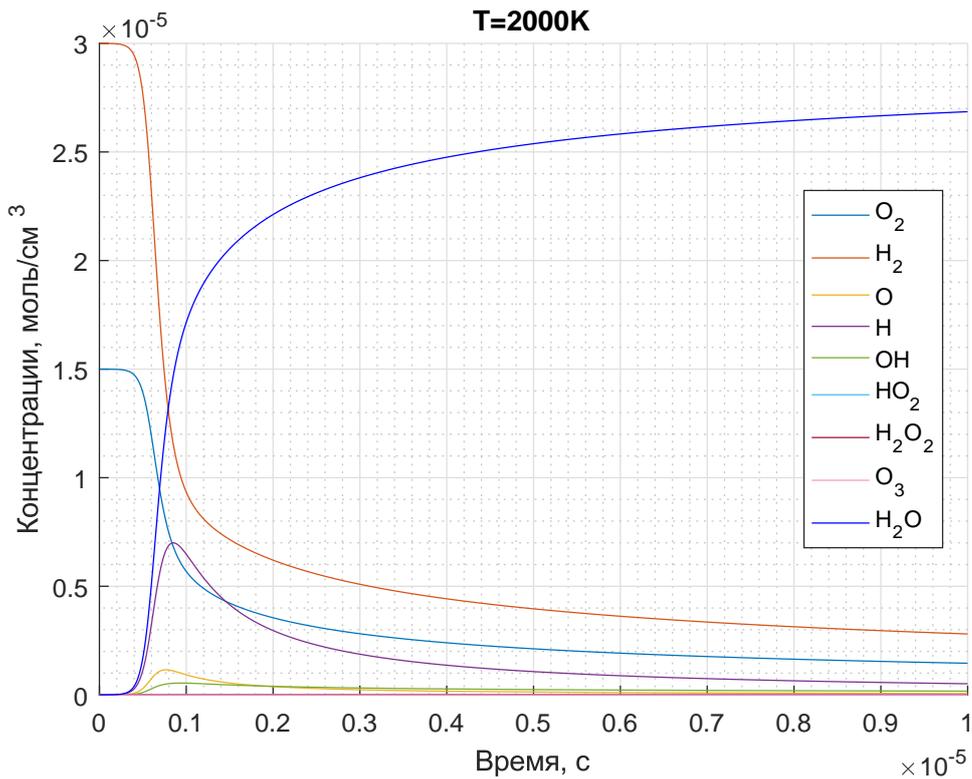


Рис. 1: Решение при температуре $T = 2000$ К.

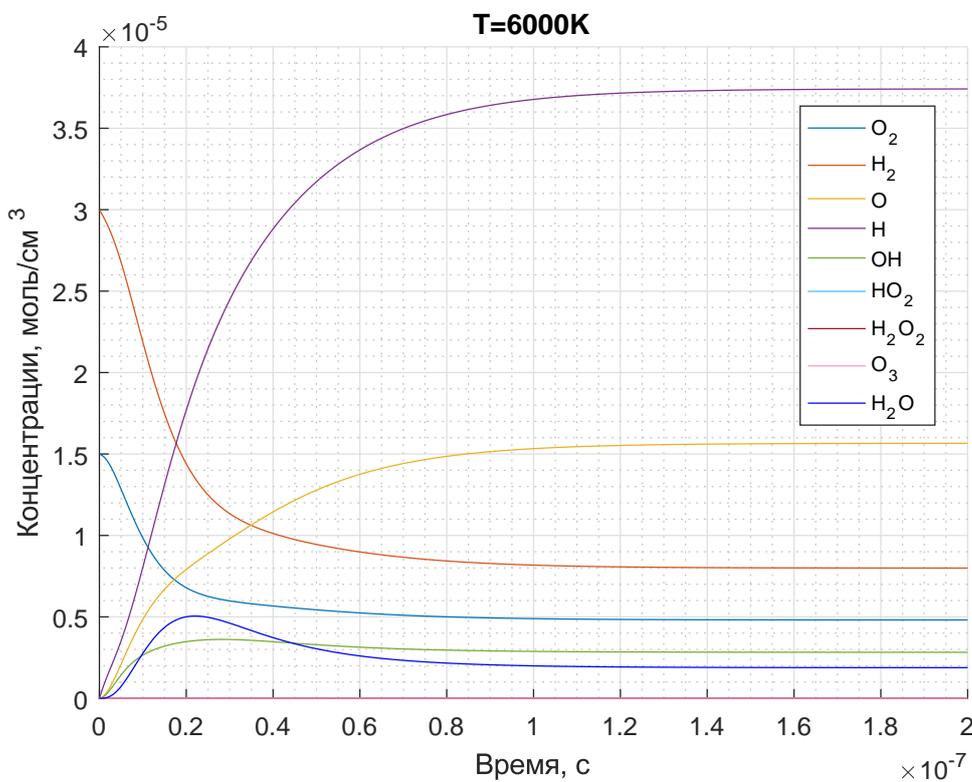


Рис. 2: Решение при температуре $T = 6000$ К.

устойчивых молекул O_2 и H_2 идет медленно. Однако к моменту $t \sim 0.5$ мкс нарабатывается достаточное количество промежуточных продуктов,

после этого реакции существенно ускоряются. В [8] было установлено, что отбрасывание из системы реакций с участием компонент HO_2 , O_3 , H_2O_2 слабо влияет на ход процесса, но отбрасывание радикала OH недопустимо.

Температура 6000 К. На рисунке 2 приведены аналогичные результаты расчетов при температуре $T = 6000$ К. Видно, что при такой температуре концентрации выходят на стационарные гораздо раньше, то есть процесс протекает быстрее. Существенными являются те же компоненты, что и в первом расчете. Отличительной чертой высокой температуры является преобладание процессов диссоциации, в связи с чем нарабатывается не вода, а атомарные водород и кислород. Их концентрации монотонно возрастают.

Погрешность. На рисунке 3 приведены зависимости относительных погрешностей концентраций от времени при расчете по специальной схеме (9). Температура равнялась $T = 2000$ К. Для определенности взята сетка с $N = 10^7$ шагов. Если взять более грубую сетку, то профили погрешности останутся теми же, но их величины увеличатся как h^2 в соответствии с порядком точности схемы. Здесь контрастная структура наглядно проявляется как резкий всплеск погрешности.

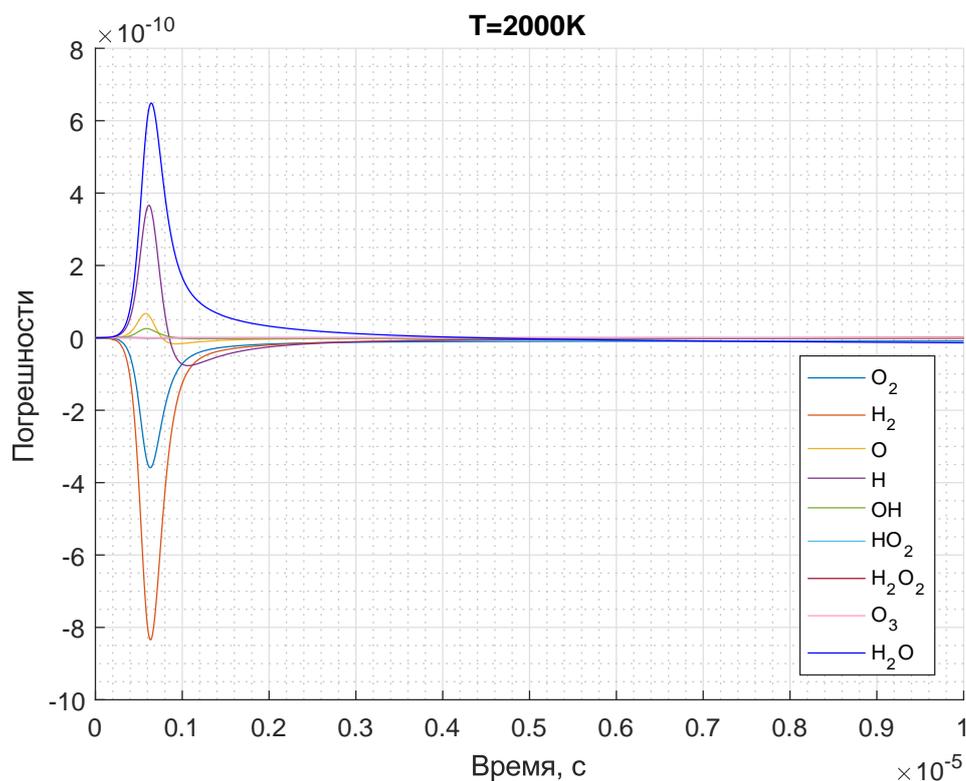


Рис. 3: Погрешности концентраций в зависимости от времени на фиксированной сетке; $T = 2000$ К.

5.2 Сравнение схем

Для сравнения схем вычислялась приведенная погрешность расчета на каждой сетке (28). Это делалось следующим образом. Расчет на выбранной сетке проводился до достижения заданной длины дуги. Вычислялась поточечная приведенная оценка точности химических компонент по методу Ричардсона (27) при помощи сравнения с расчетом на предыдущей более грубой сетке. Полная погрешность определялась через сумму квадратов погрешностей всех компонент во всех узлах сетки. Для нормировки полученный результат делился на сумму начальных концентраций.

На рисунке 4 приведены зависимости полученных погрешностей от числа узлов сетки для схем ERK2, ERK4 и специальной схемы (9) при температуре $T = 2000$ К. График дан в двойном логарифмическом масштабе.

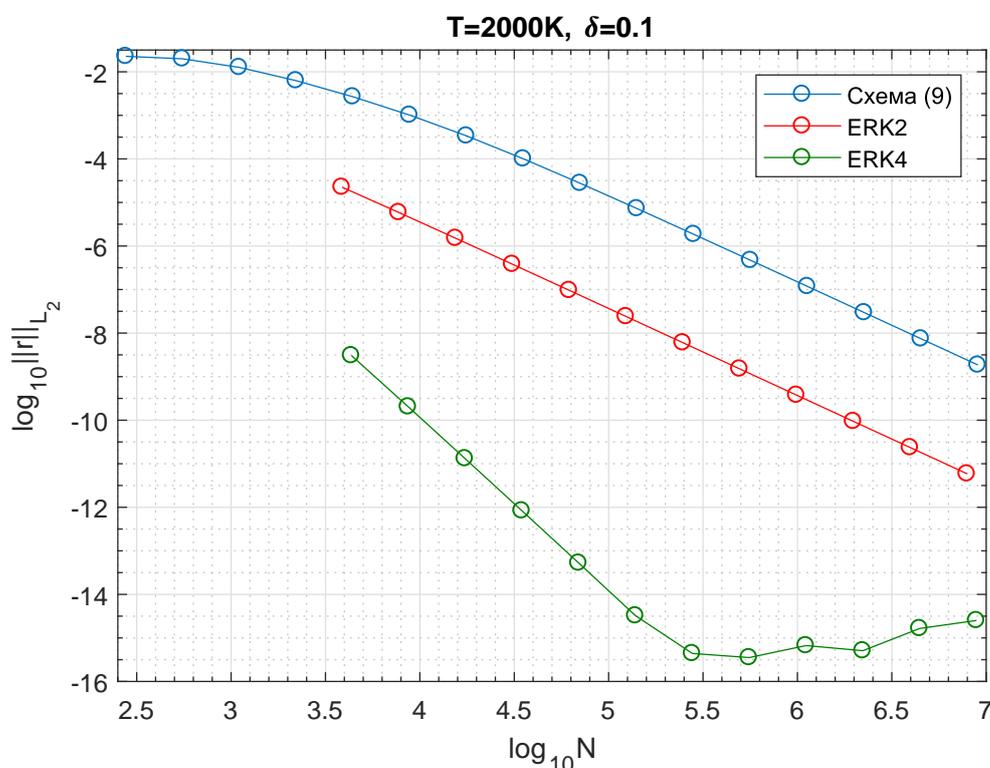


Рис. 4: Погрешности концентраций при сгущении сеток; $T = 2000$ К.

Уже при $N \approx 3000$ узлов графики погрешности выходят на прямой участок, соответствующий степенному закону сходимости. Для схемы ERK2 и специальной схемы (9) он имеет наклон -2 , а для схемы ERK4 — наклон -4 . Такой наклон соответствует теоретическому порядку точности указанных схем. Это означает, что метод Ричардсона применим, и полученные оценки погрешности являются надежными. Уже при этом числе узлов специальная схема (9) дает точность 0.3% , схема ERK2 — 0.01% , а схема ERK4 — 0.0003% . Такой точности вполне достаточно для химических расчетов, поскольку константы реакций известны с существенно

худшей точностью.

Хотя схемы ERK2 и специальная схема (9) имеют одинаковый порядок точности, схема ERK2 показала в ~ 100 раз лучшую фактическую точность, чем специальная схема (9). Строго объяснить этот результат мы не можем. Предположительно, причиной является неконсервативность схемы (9), в то время как схема ERK2 строго консервативна.

Схема ERK4 оказалась еще более точной, чем схема ERK2. Ее преимущество увеличивается со сгущением сетки: на самых грубых оно составляет около 30 раз, а на подробных сетках доходит до ~ 1000 раз. Эта схема на сетках с $N \sim 10^6$ выходит на фон ошибок округления, который составляет $\sim 10^{-15}$; это лишь незначительно превышает ошибку единичного округления.

Таким образом, использование геометрически-адаптивных сеток в длине дуги позволяет применять явные схемы даже для сверхжестких задач (ярким примером которых является задача кинетики реакций). Напомним, что выигрыш по экономичности по сравнению с неявными схемами оказывается тем больше, чем больше порядок системы.

Дисбалансы. На рисунке 5 показаны среднеквадратичные относительные дисбалансы всех трех схем при той же температуре $T = 2000$ К. Величины, отложенные на графике, вычисляются аналогично погрешностям на рисунке 4.

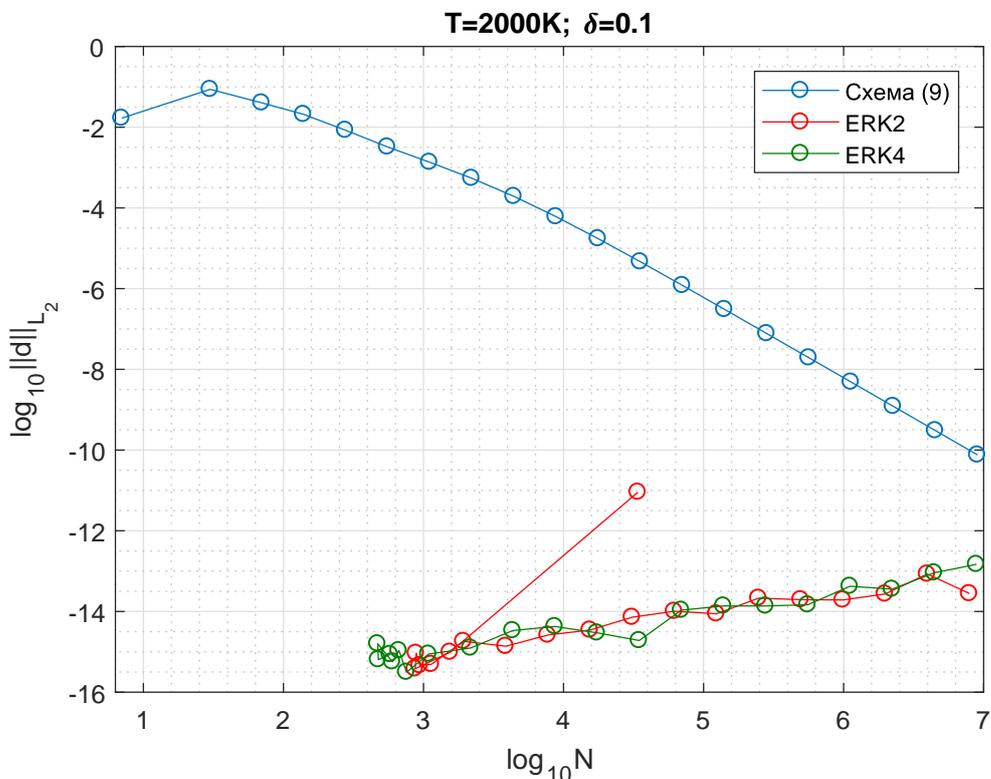


Рис. 5: Дисбалансы при сгущении сеток; $T = 2000$ К.

Схемы ERK2 и ERK4 консервативны, и их дисбалансы составляют $\sim 10^{-15} - 10^{-13}$. Это является следствием ошибок машинного округления (все расчеты выполнены с 64-битовыми числами). Такое поведение дисбалансов обусловлено консервативностью схем ERK2 и ERK4. При сгущении сеток дисбалансы увеличиваются из-за накопления ошибок округления. По рисунку видно, что это увеличение пропорционально \sqrt{N} .

Видно, что дисбаланс специальной схемы (9) убывает как $O(h^2)$, то есть с той же скоростью, что и погрешность. На самой грубой сетке он составляет $\sim 3\%$, что не всегда приемлемо. На подробных сетках $N \sim 10^6$ дисбаланс составляет $\sim 10^{-6}\%$, то есть ничтожно мал.

6000 K. Такое же сравнение схем проводилось при температуре $T = 6000$ K. На рисунке 6 приведены графики соответствующих погрешностей, на рисунке 7 – дисбалансов. Видно, что результаты аналогичны полученным при $T = 2000$ K.

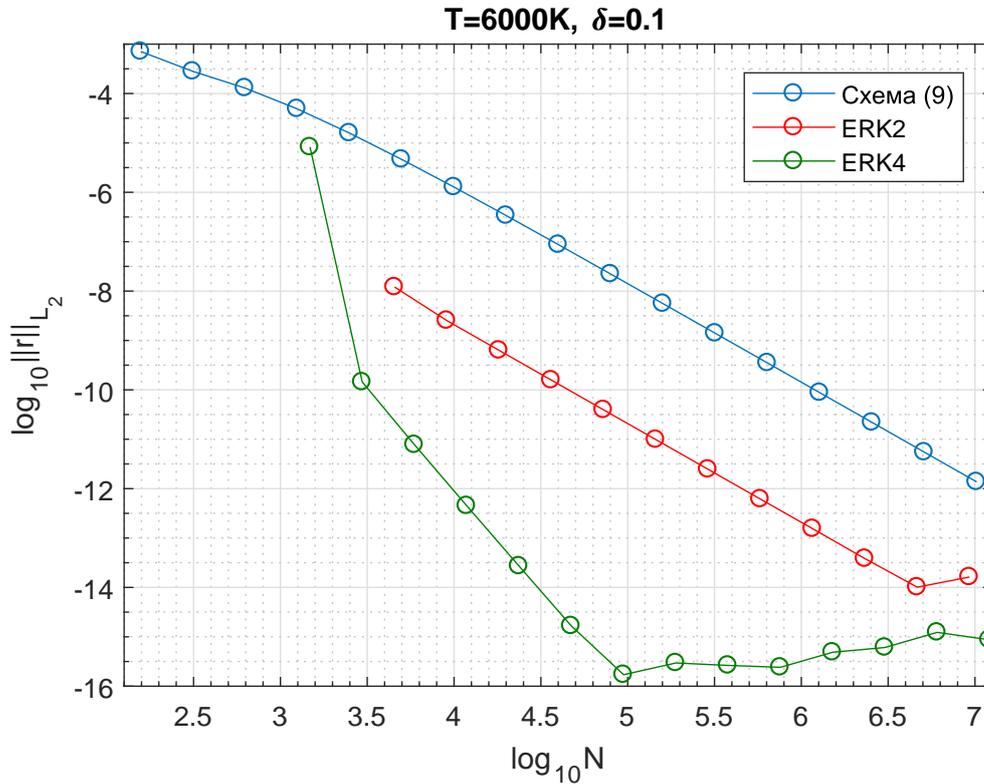


Рис. 6: Погрешности концентраций при сгущении сеток; $T = 6000$ K.

5.3 Равномерные сетки

Были проведены аналогичные расчеты по всем трем схемам с равномерным шагом по длине дуги. При этом на подробных сетках достаточно много узлов попадает не только регулярных участках решения, но и в пограничных слоях (включая контрастные структуры). Однако в переходных

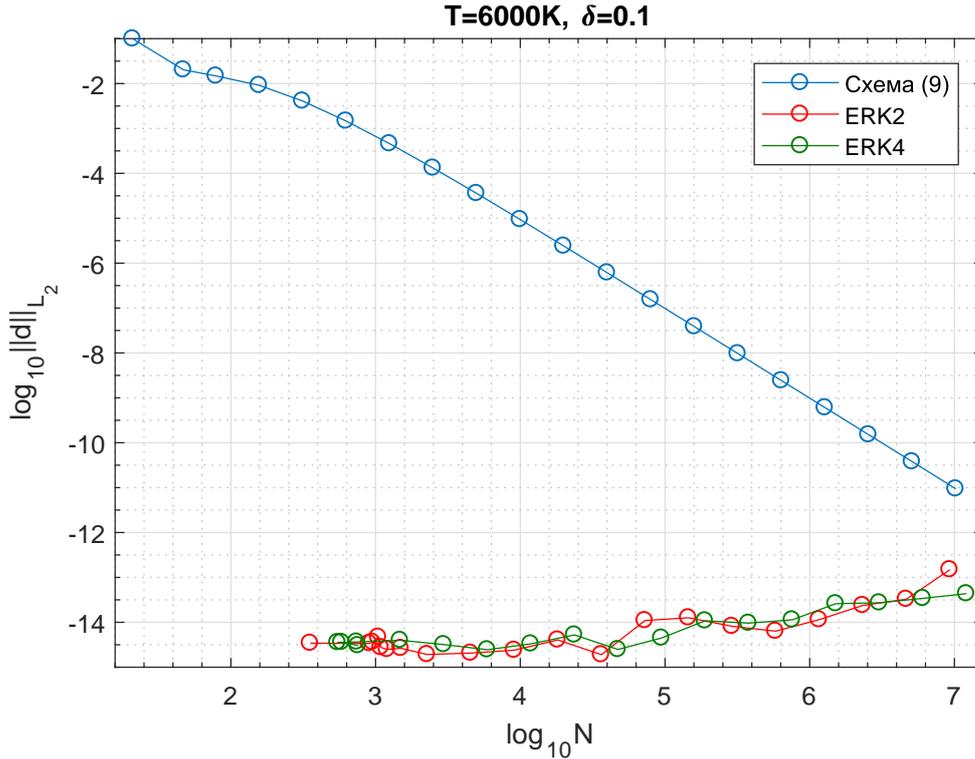


Рис. 7: Дисбалансы при сгущении сеток; $T = 6000$ К.

зонах число узлов оказывается невелико, и лишь на очень подробных сетках туда попадает значительное число узлов. Нормировка компонент (то есть веса в длине дуги) не учитывалась. Полученные приведенные погрешности показаны на рисунке 8, а дисбалансы – на рисунке 9.

Для специальной схемы (9) кривая погрешности состоит из двух прямолинейных участков. Начальный участок до $N \sim 20000$ имеет наклон -1 . Здесь шаг еще недостаточно мал, и узлы еще не попадают в переходную зону. Поэтому фактический порядок точности понижается до первого. На втором участке $N > 20000$ наклон кривой равен -2 , то есть имеет место регулярная сходимость со вторым порядком точности. Здесь шаг настолько мал, что узлы начинают попадать внутрь переходной зоны. Это позволяет определить характерный размер последней. Он составляет $\sim 1/20000$ от полной длины дуги.

Для обеих схем Рунге-Кутты картина иная. Пока узлы не попадают внутрь переходной зоны, регулярной сходимости нет. Кривые имеют нерегулярный волнообразный характер. После того, как шаг становится достаточно малым и переходная зона начинает разрешаться, сходимость становится регулярной с теоретическим порядком точности (вторым для ERK2 и четвертым для ERK4).

Заметим, что, несмотря на фактическое отсутствие сходимости на начальном участке, дисбалансы по схемам ERK2 и ERK4 остаются на уровне

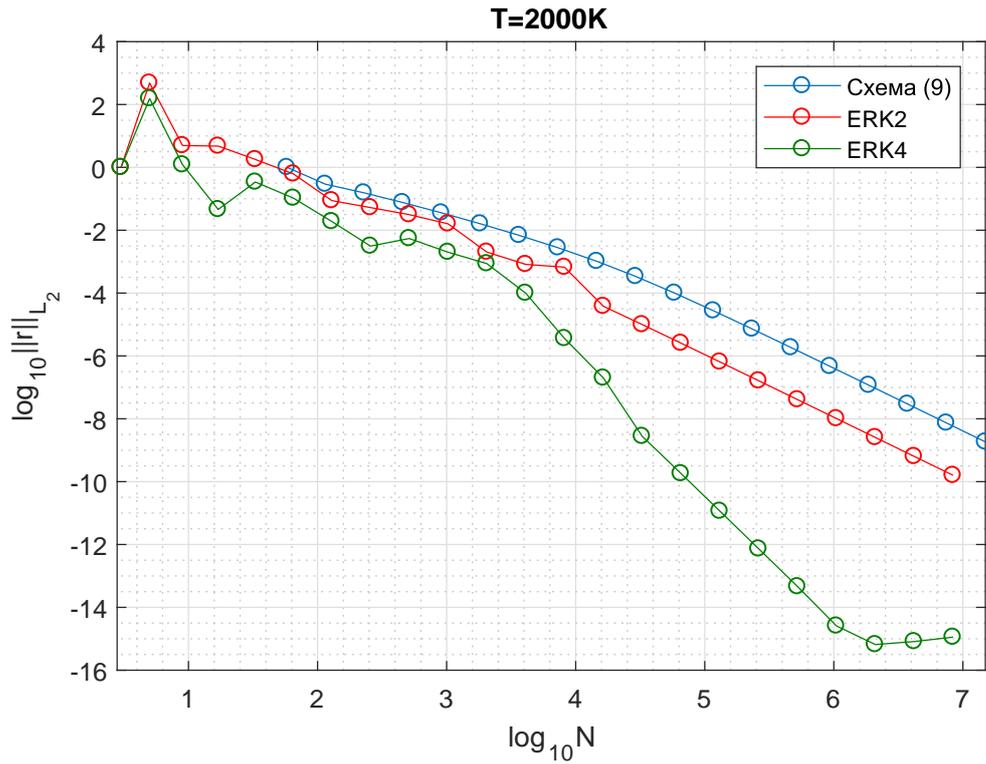


Рис. 8: Погрешности концентраций при сгущении равномерных сеток; $T = 2000$ К.

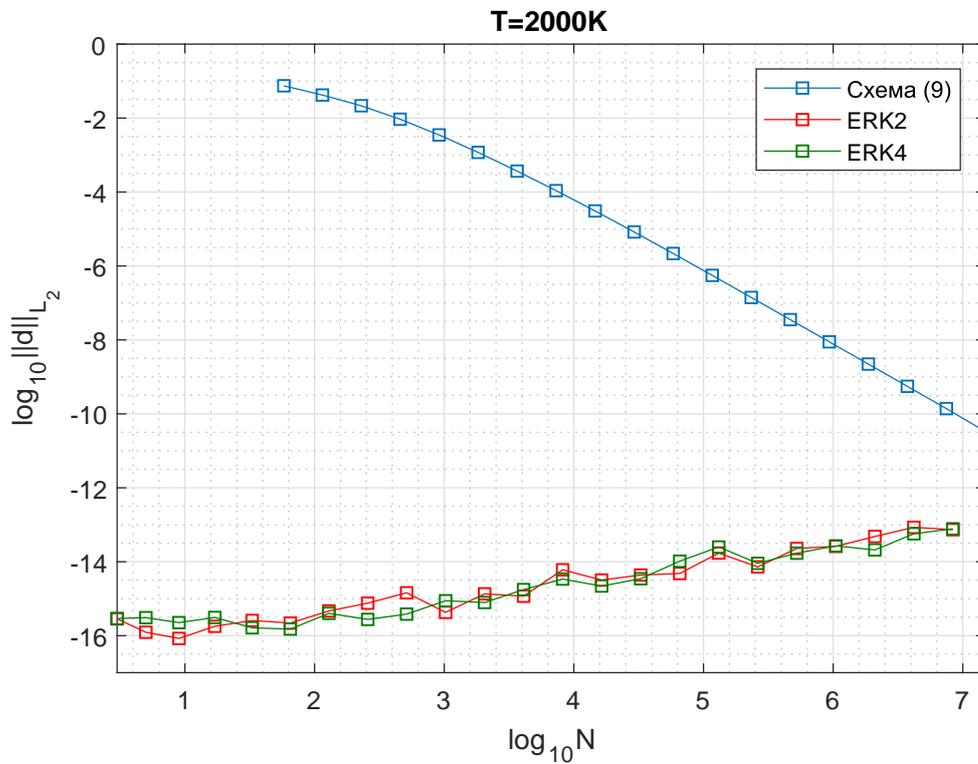


Рис. 9: Дисбалансы при сгущении равномерных сеток;; $T = 2000$ К.

ошибок округления, хотя и несколько увеличиваются с ростом N . Это очевидно: для консервативных схем нельзя пользоваться контролем точности

по дисбалансам. Необходим контроль фактической погрешности по методу Рунге-Кутты. Дисбаланс схемы (9) убывает со скоростью $O(h^2)$, как и погрешность.

Таким образом, специальная схема (9) является более надежной, чем явные схемы Рунге-Кутты. В этом и заключается ее преимущество. Она может быть эффективна в сложных комплексных задачах, когда подгонять шаг по времени только под реакции практически невозможно. Примером является задача течения реагирующих смесей, в которой учитывается не только кинетика реакций, но и газодинамические процессы. В таких задачах следует применять высоконадежные схемы (даже если при этом приходится жертвовать высоким порядком точности).

5.4 Детали алгоритма

Исследован ряд деталей предлагаемого алгоритма. Во-первых, проводилось сравнение различных формул для кривизны. На рис. 10 приведены погрешности схемы ERK2 при расчете кривизны по формулам первого порядка точности: простейшей (17) и улучшенной (21). Также представлены погрешности схемы ERK4 при использовании формулы первого порядка точности (17) и второго порядка точности (25). Температура равна $T = 2000$ К.

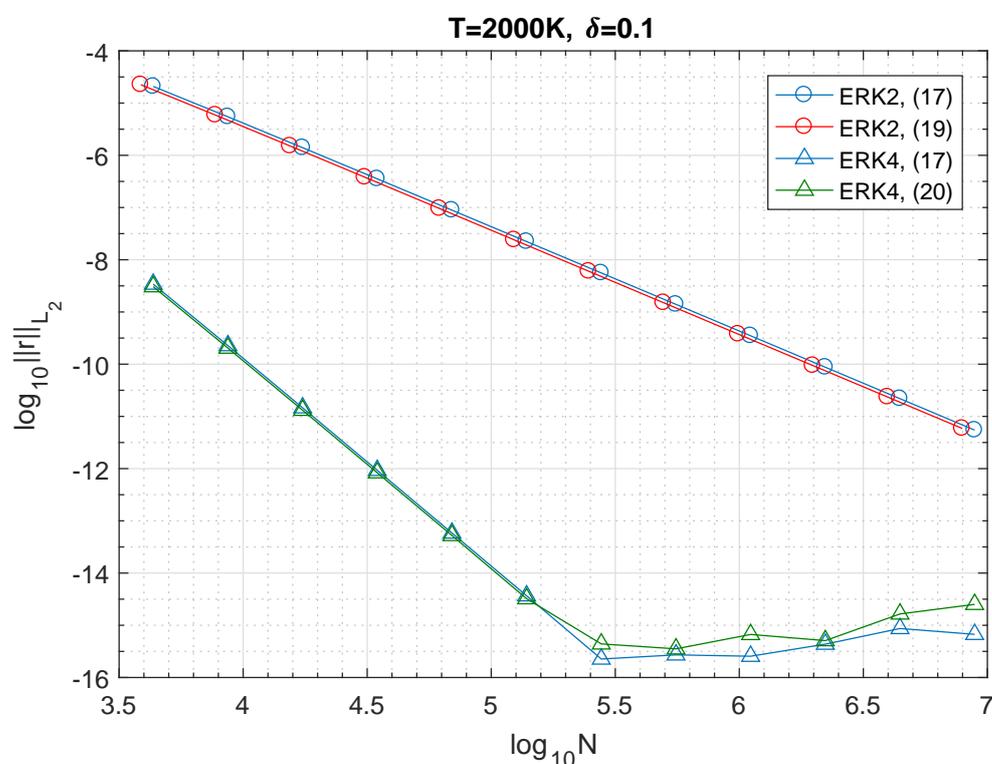


Рис. 10: Погрешности концентраций при различных способах вычисления кривизны (номер формулы указан в скобках), $T = 2000$ К.

Видно, что для обеих схем выбор формулы для кривизны практически не влияет на итоговую точность. Это означает, что кривизна является вспомогательной величиной и может вычисляться приближенно. Однако в задачах с более резкими пограничными слоями и переходными зонами следует использовать формулы (21) и (25), так как от них можно ожидать более надежной работы.

Во-вторых, исследовалось влияние показателя степени кривизны z в формуле для шага

$$h_n = \frac{h_*}{1 + (L^2 (\kappa_n, \kappa_n))^z}. \quad (30)$$

Показатель z изменялся в широких пределах от 0.1 до 0.7. В работах [14], [15] по расчетам тестовых задач было выбрано значение $z = 0.25$. В наших расчетах для определенности была выбрана схема ERK4.

Погрешности, получаемые при разных z , приведены на рисунке 11 ($T = 2000$ К) и рисунке 12 ($T = 6000$ К). Видно, что в обоих случаях значение $z = 0.25$ является практически оптимальным. Поскольку рассматриваемая задача значительно сложнее одномерных задач, рассмотренных в [14], [15], и имеет совершенно другую природу, значение $z = 0.25$ можно уверенно рекомендовать для прикладных расчетов различных задач.

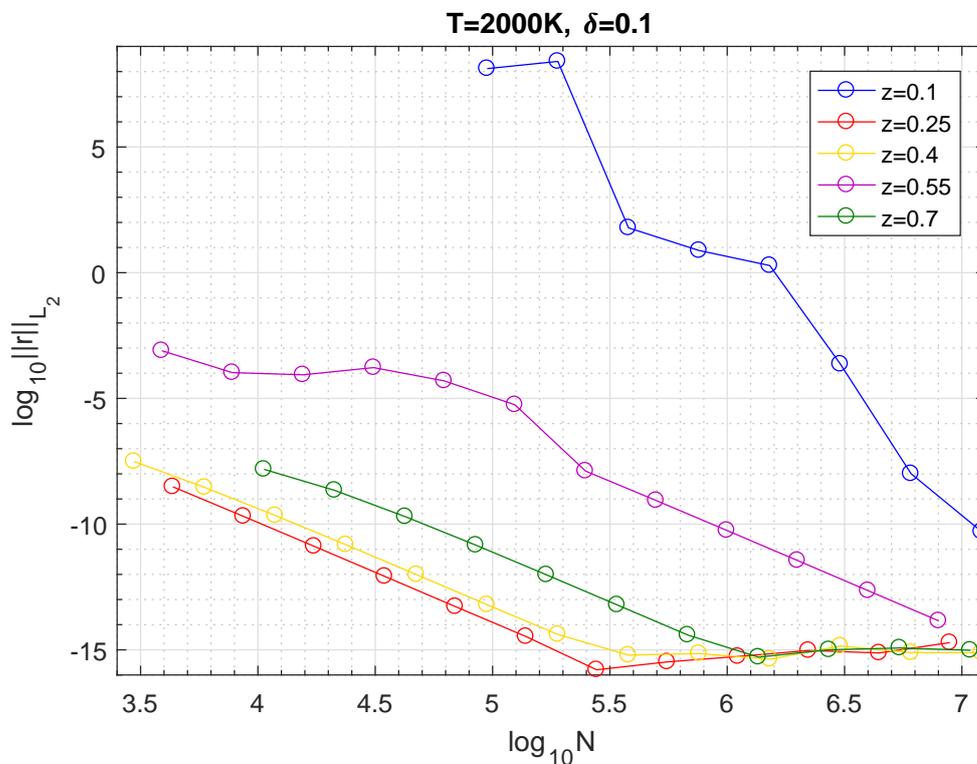


Рис. 11: Погрешности концентраций при различных показателях степени в формуле для шага; схема ERK4; $T = 2000$ К.

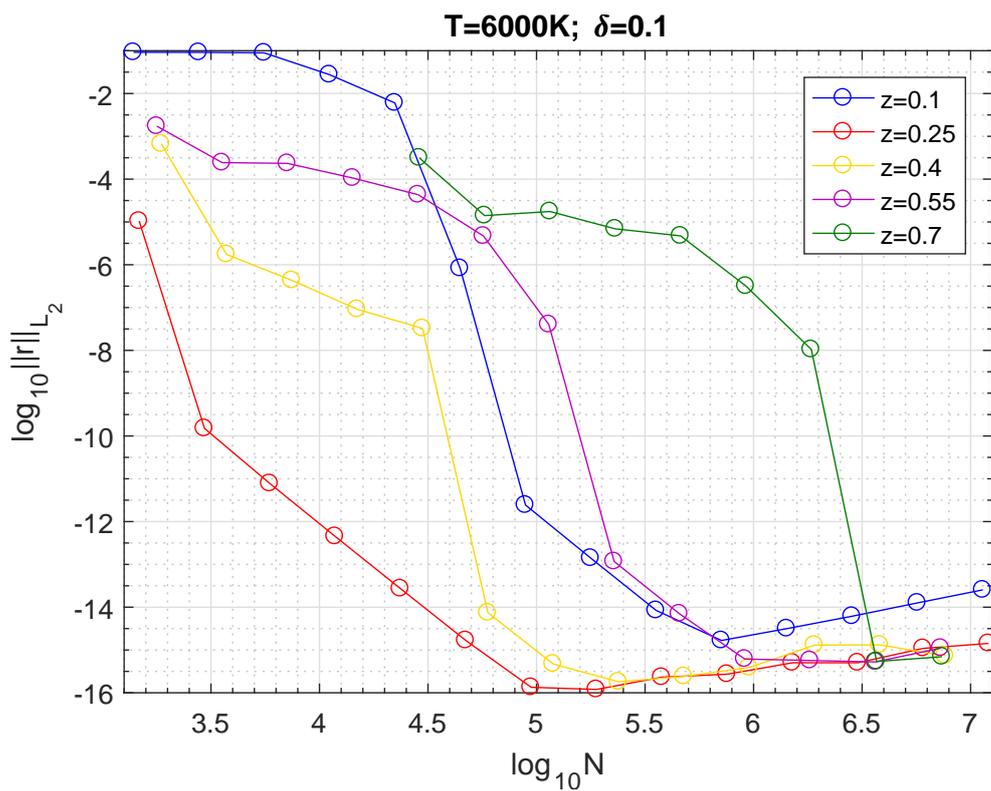


Рис. 12: То же, что и рис. 11; $T = 6000$ К.

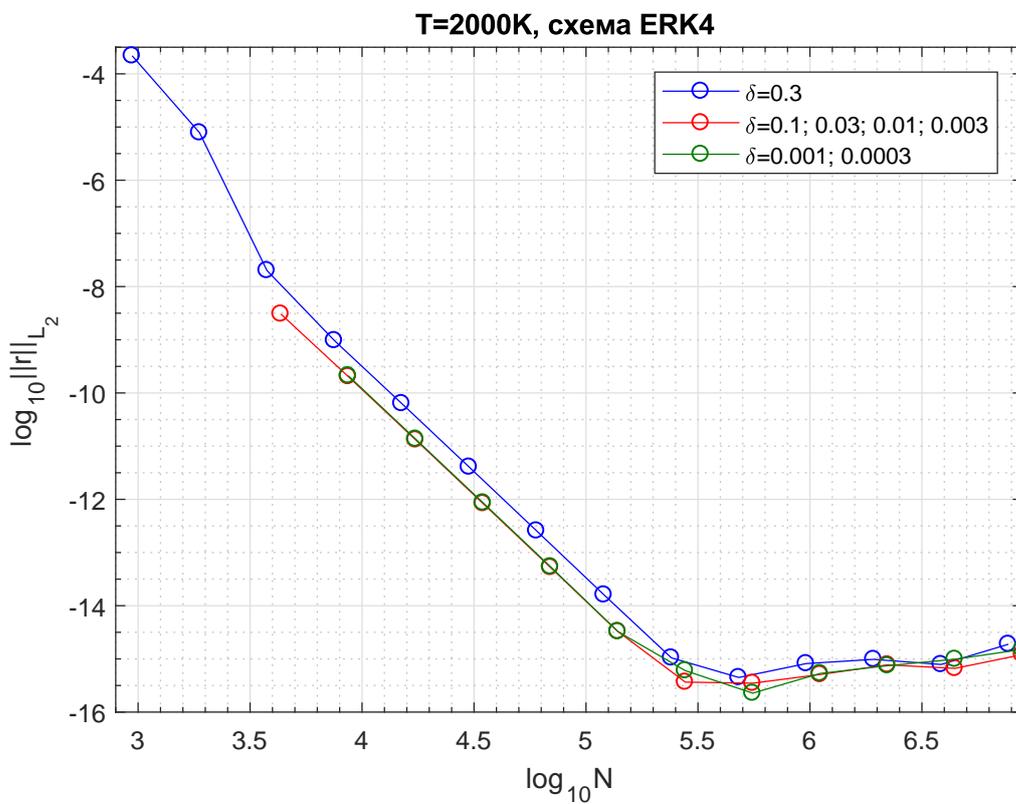


Рис. 13: Погрешности концентраций при различных критериях перехода от первого этапа сгущения ко второму; схема ERK4; $T = 2000$ К.

В-третьих, исследовалось влияние настроечного параметра δ , определяющего момент перехода от первого этапа сгущения ко второму. Если δ слишком велико, то второй этап сгущения начинается достаточно рано, и мы можем определить погрешность уже на сравнительно грубых сетках. Однако при этом последняя сетка первого этапа может оказаться далекой от оптимальной, и мы можем проиграть в точности.

Если же δ слишком мало, то второй этап сгущения включается на очень подробных сетках, и полученная точность оказывается избыточной. Поэтому нужно искать компромисс. На рис. 13 представлены погрешности схемы ERK4 при $T = 2000$ К для различных δ . Видно, что зависимость от δ слабая, и теоретическая сходимость при всех рассмотренных δ начинается на сетке с $N \sim 3000$ шагов. Разумным компромиссом является $\delta = 0.1$, что подтверждает рекомендацию работ [14], [15], [35].

6. Заключение

Проведенные расчеты показывают следующее. Сгущение сеток по времени в случае жестких задач требует неприемлемо большого числа шагов для получения разумной точности. Переход к длине дуги позволяет улучшить расчет пограничных слоев, но этого также недостаточно. Лишь выбор шага с учетом кривизны интегральных кривых позволяет обеспечить высокую точность при умеренном числе шагов и построить хорошие программы автоматического выбора шага.

Авторы выражают признательность И. А. Козлиту за ценные замечания и обсуждения.

Литература

1. Азатын В. В. Цепная природа горения, взрыва и детонации газов. Новые аспекты теории // Журнал физической химии. 2015. Т. 89, №11, С. 1731–1740.
2. Исмагилова А. С. Декомпозиция схем сложных химических реакций при решении обратных задач. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук: 02.00.04 – Уфа, 2015.
3. Ибрагимова Л. Б., Смахов Г. Д., Шаталов О. П. Сравнительный анализ скоростей химических реакций, описывающих горение водородо-кислородных смесей // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2009. Т. 8. С. 1–25. www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-06-29-01.pdf.
4. Baulch D. L., Bowman C. T., Cobos C. J. et al. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2005. Vol. 34, No. 3. P. 757–1397.
5. Mass U., Warnatz J. Ignition Processes in Hydrogen-Oxygen Mixtures // Combustion and Flame. 1988. Vol. 74. P. 53–69.
6. NIST Chemical kinetics database. Standard reference database 17-2Q98. 1998. – NIST. Gaithersburg. MD. USA. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>
7. Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., et al. Berkeley University of California, Gas Research Institute, GRI-Mech 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
8. Белов А. А. Пакет GACK для расчета химической кинетики с гарантированной точностью // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 2015. №71. <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2015-71>
9. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. – М.: Наука, 1974
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика, изд. 6-е. – М.: Физматлит, 2004.
11. Белов А. А., Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. Моделирование химической кинетики в газах // Математическое моделирование. 2016. Т. 28, № 8, С. 46–64.
12. Хайрер Э., Ваннер Г. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические системы. – М.: Мир, 1999.

13. Shampine L.F., Reichelt M.W. The Matlab ODE suite // SIAM Journal on Scientific Computing. 1997. V. 18, №1. P. 1–22.
14. Белов А. А., Калиткин Н. Н., Пошивайло И. П. Геометрически-адаптивные сетки для жестких задач Коши // Доклады Академии наук. 2016. Т. 466, №3, С. 276–281.
15. Белов А. А., Калиткин Н. Н. Выбор шага по кривизне для жестких задач Коши // Математическое моделирование. 2016. Т. 28, № 11, С. 97–112.
16. Калиткин Н. Н., Пошивайло И. П. Вычисления с использованием обратных схем Рунге-Кутты // Математическое моделирование. 2013. Т. 25, №10. С. 79–96.
17. Пошивайло И. П. Жесткие и плохо обусловленные нелинейные модели и методы их расчета. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 05.13.18. – М.: 2015.
18. Хайрер Э., Нерсет С., Ваннер Г. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Нежесткие задачи. – М.: Мир, 1990.
19. Альшина Е. А., Закс Е. М., Калиткин Н. Н. Оптимальные параметры явных схем Рунге-Кутты невысоких порядков // Математическое моделирование. 2006. Т. 18, №2. С. 61–71.
20. Калиткин Н. Н., Корякин П. В. Численные методы. Книга 2: Методы математической физики. – М.: «Академия», 2013.
21. Калиткин Н. Н., Пошивайло И. П. Гарантированная точность при решении задачи Коши методом длины дуги // Доклады Академии наук. 2013. Т.452, №5, С. 499–502.
22. Калиткин Н. Н., Пошивайло И. П. Решение задачи Коши для жестких систем с гарантированной точностью методом длины дуги // Математическое моделирование. 2014. Т. 26, №7. С. 3–18.
23. Гольдин В. Я., Калиткин Н. Н. Нахождение знакопостоянных решений обыкновенных дифференциальных уравнений // Журнал вычислительной математики и математической физики. 1966. Т. 6, № 1, С. 162–163.
24. Dormand J.R., Prince P.J. A family of embedded Runge-Kutta formulae // Journal of Computational and Applied Mathematics. 1980. Vol. 6. P. 19–26.
25. Dormand J.R., Prince P.J. Runge-Kutta triples // Computers and Mathematics with Applications. 1986. Vol. 12A. P. 1007–1017.

26. Steven J., Prentice C. Step size Selection in Explicit Runge-Kutta Methods for Moderately Stiff Problems // Applied Mathematics. 2011. Vol. 2. P. 711–717.
27. Gear C.W. Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations – Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
28. Gear C.W., Watanabe D.S. Stability and convergence of variable order multistep methods // SIAM Journal of Numerical Analysis. 1974. Vol. 11. P. 1044–1058.
29. Zedan H. A variable order/variable-step size Rosenbrock-type algorithm for solving stiff systems of ODE's // Technical Report YCS114, Department of Computer Science, University of York, York, England, 1989.
30. Krough F.T. Algorithms for changing the step size // SIAM Journal of Numerical Analysis. 1973. Vol. 10. P. 949–965.
31. Jannelli A., Facio R. Adaptive stiff solvers at low accuracy and complexity // Journal of Computational and Applied Mathematics. Vol. 191. №2. P. 246–258.
32. Celaya E. A., Aguirrezabala J. J. A., Chatzipantelidis P. Implementation of an Adaptive BDF2 Formula and Comparison with the MATLAB Ode15s // Procedia Computer Science. 2014. Vol. 29, P. 1014–1026.
33. Riks E. The Application of Newton's Method to the Problem of Elastic Stability // Journal of Applied Mechanics. 1972. Vol. 39. №4. P. 1060–1065.
34. Шалашилин В. И., Кузнецов Е. Б. Метод продолжения решения по параметру и наилучшая параметризация. – М.: Эдиториал УРСС, 1999.
35. Белов А. А., Калиткин Н. Н. Численные методы решения задач Коши с контрастными структурами // Моделирование и анализ информационных систем. 2016. Т. 23, № 5. С. 528–537.
36. Белов А. А., Калиткин Н. Н. Проблема нелинейности при численном решении сверхжестких задач Коши // Математическое моделирование. 2016. Т. 28, № 4. С. 16–32.
37. Калиткин Н. Н., Альшин А. Б., Альшина Е. А., Рогов Б. В. Вычисления на квазиравномерных сетках. – М.: Физматлит, 2005.
38. Булатов П. Е. Константы скоростей химических реакций в газах. Курсовая работа. – М., 2016.

39. Булатов П. Е., Белов А. А. Моделирование химической кинетики явными схемами с геометрически-адаптивным выбором шага // XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2018». Сборник тезисов докладов. С. 719–721.

Содержание

1. Проблема	3
1.1 Система реакций	3
1.2 Постановка задачи	5
2. Константы скоростей	6
3. Численный метод	7
3.1 Неявные схемы	7
3.2 Общие явные схемы	8
3.3 Специальные явные схемы	8
4. Геометрический выбор шага	10
4.1 Параметризация через длину дуги	11
4.2 Выбор шага по кривизне	12
4.3 Вычисление кривизны	12
4.4 Контроль точности	14
5. Горение водорода в кислороде	16
5.1 Поведение концентраций	16
5.2 Сравнение схем	19
5.3 Равномерные сетки	21
5.4 Детали алгоритма	24
6. Заключение	27
Литература	28