Параллельная реализация вероятностного асинхронного клеточного автомата, моделирующего каталитическую реакцию окисления монооксида углерода (CO) на поверхности палладия (Pd110)

А.Е. Шарифулина
Новосибирский государственный технический университет

Предложена параллельная реализация вероятностной асинхронной клеточно-автоматной модели, имитирующей колебательную и автоволновую динамику реакции окисления монооксида углерода на поверхности палладия.

Введение

Каталитическое окисление монооксида углерода на поверхности палладия в условиях, далеких от равновесных, может сопровождаться появлением автоколебаний и химических волн. Каталитические реакции моделируются вероятностными асинхронными клеточными автоматами (КА), распараллеливание которых сопряжено с определёнными трудностями. В работе используется аппроксимация асинхронного КА блочно-синхронным КА [1]. В результате распараллеливания блочно-синхронного КА получено линейное ускорение.

Механизм реакции окисления CO на Pd_{110}

Реакция каталитического окисления CO на поверхности Pd_{110} описывается следующими уравнениями [2]:

1) $O_{2(gas)} + 2* \xrightarrow{k_1} 2O_{ads}$;
2) $CO_{gas} + * \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\longleftrightarrow}} CO_{ads}$;
3) $CO_{ads} + O_{ads} \rightarrow CO_{2(gas)} + 2*$;
4) $O_{ads} + *v \xrightarrow{k_4} O_{sub}$;
5) $CO_{ads} + O_{sub} \xrightarrow{k_5} CO_{2(gas)} + 2* + *v$;
6) $CO_{gas} + O_{sub} \underset{k_{-6}}{\overset{k_6}{\longleftrightarrow}} [CO_{ads}O_{sub}]$;
7) $[CO_{ads}O_{sub}] \xrightarrow{k_7} CO_{2(gas)} + * + *v$;
8) $CO_{ads} + * \xrightarrow{k_{diff}} * + CO_{ads}$;
9) $CO_{ads} + O_{sub} \xrightarrow{k_{diff}} * + [CO_{ads}O_{sub}]$;
10) $[CO_{ads}O_{sub}] + O_{sub} \xrightarrow{k_{diff}} O_{sub} + [CO_{ads}O_{sub}]$,

где * и *v – активные центры поверхностного и приповерхностного слоя, k_i и k_{-i} – константы скорости прямых и обратных элементарных стадий реакции соответственно. Первая стадия описывает необратимую адсорбцию кислорода. Адсорбция и десорбция CO представлены стадией 2. Реакции между молекулами CO_{ads} и атомами кислорода O_{ads} соответствует третья стадия. Образование слоя приповерхностного кислорода O_{sub} отображено стадией 4. Пятая стадия описывает реакцию между молекулами CO_{ads} и O_{sub}. Образование комплекса молекул CO_{ads} на растворенном кислороде в виде $[CO_{ads}\ O_{sub}]$ происходит через прямую адсорбцию CO из газовой фазы (стадия 6). Стадия 7 описывает разрушение комплекса $[CO_{ads}\ O_{sub}]$, сопровождающееся образованием молекул CO_2 с освобождением адсорбционных мест * и *v. Стадии 8–10 описывают диффузию молекул CO_{ads} по поверхности палладия. Диффузия CO_{ads} на свободные участки поверхности представлена стадией 8. Стадия 9 описывает образование комплекса $[CO_{ads}\ O_{sub}]$ вследствие диффузии CO_{ads} по поверхности. Диффузия комплекса $[CO_{ads}\ O_{sub}]$ отображена стадией 10.

Каждая из стадий 1,2,4–10 реализуется с определённой вероятностью $w_i = k_i / \sum k_i$ где k_i – константа скорости данной стадии, $i = \{1, 2, -2, 4, 5, 6, -6, 7\}$. Значения констант скоростей стадий выбраны в соответствии с парциальным давлением реагирующих веществ, концентрацией активных центров поверхности и коэффициентами прилипания реагентов к поверхности палладия [3]. Стадия 3 выполняется каждый раз при наличии соответствующих реагентов после попытки адсорбции CO или O_2, а также после диффузии молекул CO по поверхности.

Константа скорости стадий 8–10, описывающих диффузию, вычисляется в зависимости от параметра интенсивности диффузии M_{diff}: $k_{diff} = M_{diff} \cdot \sum k_i$. Все процессы на поверхности катализатора происходят асинхронно.

Реакция окисления сопровождается колебаниями скорости реакции и концентрации веществ, адсорбирующихся на поверхности Pd_{110}. При этом на моделируемой поверхности возникают различные волновые процессы. Причина колебаний на поверхности палладия – фазовые переходы в адсорбированных слоях на поверхности катализатора. Периодическое образование и расходование приповерхностного кислорода в ходе реакции изменяет адсорбционные и каталитические свойства поверхности. Смена покрытий поверхности различными реагентами сопровождается образованием подвижной волны, фронт которой характе-

ризуется высокой концентрацией активных центров, обеспечивающих максимальную скорость образования молекул CO_2 [3].

КА-модель реакции окисления

Для моделирования реакции окисления CO на Pd_{110} используется вероятностный асинхронный клеточный автомат (КА). В терминах КА-моделирования поверхность катализатора представлена клеточным массивом $\Omega(A,M\times N)$ (рис. 1), где $A=\{*, CO_{ads}, O_{ads}, O_{sub}, [CO_{ads}\ O_{sub}]\}$ – алфавит состояний, установленный согласно уравнениям реакции (1–7), M×N – размер двумерного массива. Каждой клетке массива ставится в соответствие пара (x,m), где $x \in A$ обозначает состояние клетки, а $m=(i,j):\{i=0..M, j=0..N\}$ – это имя клетки, обозначающее её координаты в массиве.

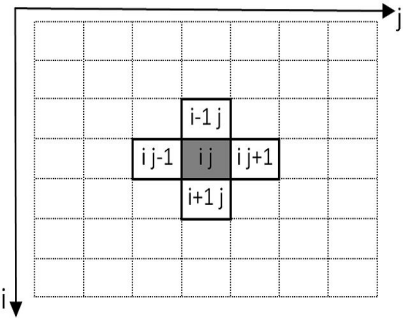


Рис. 1. Клеточный массив

Правила перехода КА соответствуют уравнениям реакции (1–10). Вероятность выбора правила для каждой клетки определяется вероятностью w_i. Новое состояние клетки (i,j) вычисляется в зависимости от состояний соседних клеток $\{(i–1, j), (i, j+1), (i+1, j), (i, j–1)\}$ (см. рис. 1). Режим работы данного клеточного автомата – асинхронный.

При срабатывании правил переходов, соответствующих адсорбции O_2 и диффузии CO, для клетки (i,j) выбирается одна из четырёх соседних клеток, к которой применяется правило, соответствующее стадии 3. Новое состояние выбранной клетки также вычисляется в зависимости от состояний четырёх соседних клеток. Поэтому при моделировании используется шаблон, отличный от исходного (рис. 2). На каждом такте осуществляется выбор одной из стадий (1–2, 4–10). Итерация состоит из M×N тактов. На границах поверхности заданы периодические граничные условия.

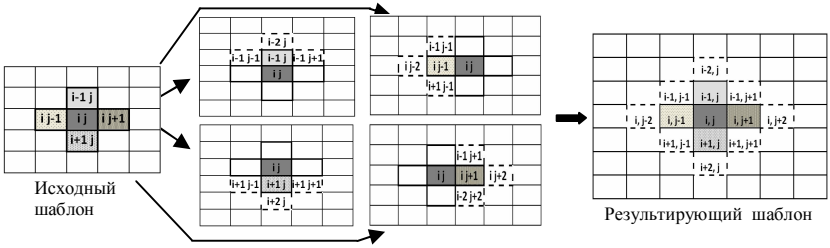


Рис. 2. Шаблон моделирования

Параллельная реализация реакции окисления

Известно, что при распараллеливании асинхронных КА-режимов межпроцессорный обмен должен выполняться всякий раз, когда изменяется состояние хотя бы одной граничной клетки. Поэтому в данной работе используется аппроксимация асинхронного КА блочно-синхронным (БСКА) [1]. Суть блочно-синхронного режима работы заключается в следующем.



Рис. 3. Блочно-синхронный режим работы КА

1. КА-массив разбивается на непересекающиеся блоки, состоящие из тринадцати клеток. Блок выбран в соответствии с шаблоном моделирования.
2. На каждом такте во всех блоках выбираются клетки с одинаковым номером (например, на рис. 3 обрабатываются клетки с номером 6). Порядок выбора клеток не важен, т.к.

функции переходов вычисляются только от клеток, принадлежащих одному блоку.

3. Применение правил переходов ко всем клеткам КА-массива выполняется за 13 тактов.

При распараллеливании алгоритма реакции окисления для клеточного автомата размером 3000×3000 на 30 узлах суперкомпьютера НКС-160 (ИВМиМГ СОРАН) получено линейное ускорение, поскольку при блочно-синхронном режиме работы КА межпроцессорный обмен осуществляется в конце каждого такта один раз, в отличие от асинхронного КА.

Заключение

В работе реализован параллельный алгоритм моделирования поверхностной реакции окисления CO на палладии с помощью аппроксимации асинхронного КА блочно-синхронным КА. В результате распараллеливания БСКА получено линейное ускорение.

Литература

1. **Bandman O.L.** Parallel simulation of asynchronous cellular automata evolution // Lecture Notes in Computer Science. Berlin: Springer. 2006. Vol. 4173. P. 41-48.
2. **Elokhin V.I., Latkin E.L, Matveev A.V., Gorodetskii V.V.** The role of subsurface oxygen in oscillatory behaviour of CO + O_2 reaction over Pd metal catalysts: Monte Carlo model // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2000. Vol. 158. P. 161-166.
3. **Elokhin V.I., Latkin E.I., Matveev A.V., Gorodetskii V.V.** Application of statistical lattice models to the analysis of oscillatory and autowave processes in the reaction of carbon monoxide oxidation over platinum and palladium surfaces // Kinetics and Catalysis. 2003. Vol. 44, №. 5. P. 692-700.