

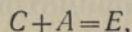
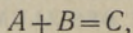
А. ЛИННТАМ

АЛГОРИТМЫ ВЕРОЯТНОСТНОГО ПОДХОДА К ИДЕНТИФИКАЦИИ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. АЛГОРИТМЫ И ПРОГРАММА ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ТИПА ДВОЙНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

(Представил О. Эйзен)

Предлагаются алгоритм и программа для определения наименее вероятных значений констант скоростей и их ошибок для системы последовательных реакций типа двойного присоединения (т. е. продукт первой реакции присоединения заново присоединяется к одному из своих исходных веществ)



если экспериментально измерена **только** зависимость концентрации $C(T)$ продукта **первой** реакции C от времени, а требуется одновременно найти константы скоростей обеих реакций.

На основе вероятностного подхода — через трансформацию вероятностной функции, заданной в пространстве экспериментальных данных, в пространство искомых параметров — вырабатывается общий метод для определения ошибок к решениям системы нелинейных уравнений.

Предлагается алгоритм определения наиболее подходящих исходных значений для поиска наименее вероятных значений констант скоростей указанных реакций; эти значения служат координатами начальной точки для последующей нелинейной оптимизации и наименее вероятным образом обеспечивают быструю сходимость в глобальный оптимум. Разработан способ вычисления вероятности того утверждения, что совокупность экспериментальных данных, представленная зависимостью $C(T)$, интерпретируется некоторой конкретной моделью из определенной области конкретных моделей при условии, что вся рассматриваемая совокупность конкретных моделей исчерпывается общей кинетической моделью последовательных реакций типа двойного присоединения.

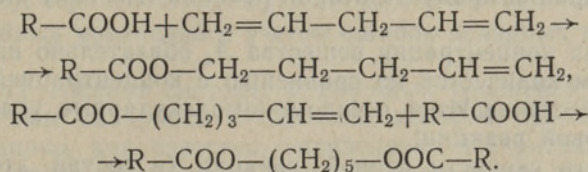
Путем цифрового моделирования кинетики аналогичной искусственной системы разработан способ проверки работоспособности предложенного алгоритма и составленной программы.

В конечном счете весь смысл настоящей работы заключается в том, чтобы каждый химик, который измерил кинетическую кривую некоторой бимолекулярной реакции присоединения, не подчиняющуюся классическому псевдомономолекулярному или бимолекулярному закону, и который подозревает существование последующей побочной реакции типа двойного присоединения, мог заложить свои данные в вычислительную машину и получить следующие результаты: во-первых, наименее вероятные значения и ошибки констант скоростей обеих реакций и, во-вторых, вероятность того, что кинетическая кривая действительно

«возмущена» протеканием некоторой реакции из определенной области побочных реакций указанного типа при условии, что построенная общая кинетическая модель соблюдается.

Проблема

В химической кинетике встречается проблема совместного определения констант скоростей двух последовательных реакций $A+B=C$ и $C+A=E$ (этой системе реакций присваивается идентификатор типа «двойное присоединение»), если из эксперимента известна только зависимость концентрации продукта первой реакции C от времени $C(T)$. Например,



Первая реакция $A+B=C$ считается псевдомономолекулярной, поскольку в этом случае всегда может быть взят достаточный избыток одного из реагентов. Однако вторую реакцию $C+A=E$ мы должны в общем случае считать бимолекулярной, так как продукт первой реакции C может далее реагировать именно с тем из своих исходных веществ, который находился в меньшем количестве. Следует подчеркнуть, что обе участвующие в указанной системе реакции считаются необратимыми.

Ставится цель выработки общей программы для ЭВМ, способной автоматически найти значения констант скоростей обеих реакций и ошибки этих значений, а также уровень правдивости некоторой совокупности конкретных моделей, причем за исходные данные берутся лишь точки кинетической кривой $C(T)$ и начальная концентрация вещества A (обязательно находящегося в меньшем количестве по сравнению с концентрацией вещества B).

Требуется провести полную проверку составленной программы на основе модели искусственной системы реакций.

При ответе на все поставленные вопросы требуется учитывать ошибки всех исходных экспериментальных величин, вернее, требуется оперировать не только экспериментально полученными значениями, но и целыми распределениями плотности вероятности, и получать в результате не только наиболее вероятные значения искомых констант скоростей, но и целые распределения их плотности вероятности. Этим рекомендуется объединить методику определения наиболее вероятного значения некоторого неизвестного параметра и методику определения его ошибки. Однако эти распределения могут быть несимметричными относительно наиболее вероятного значения. Следовательно, ошибка в сторону увеличения («плюс»-ошибка) может отличаться от ошибки в сторону уменьшения (от «минус»-ошибки) рассматриваемой величины; поэтому требуется найти значения обеих этих ошибок в отдельности.

Сведение поставленной проблемы к проблеме решения системы нелинейных уравнений

Построенная выше кинетическая модель задается системой дифференциальных уравнений, непосредственно вытекающей из закона действия

масс и соответствующей системе двух последовательных реакций типа двойного присоединения:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a - x - 2y); \\ \frac{dy}{dt} &= k_2(a - x - 2y)x, \end{aligned} \quad (1)$$

где

x — концентрация продукта C первой реакции к некоторому моменту времени t ;

y — концентрация продукта второй реакции E к тому же моменту времени t ;

a — исходная концентрация вещества A , обязательно находящегося в меньшем количестве по сравнению с концентрацией вещества B ; этим обеспечиваются псевдомономолекулярные условия протекания первой реакции;

k_1 — константа скорости первой реакции (в состав этой константы входит концентрация вещества B как постоянный множитель);

k_2 — константа скорости второй реакции.

При этом известна только функция $x(t)$, представленная кинетической кривой $C(T)$, а требуется найти константы k_1 и k_2 .

После деления второго уравнения на первое и интегрирования получающегося дифференциального уравнения относительно функции $y(x)$ имеем

$$y = \frac{k_2}{2k_1} x^2 + C, \quad (2)$$

причем произвольная постоянная интегрирования C определяется из очевидного условия $x=0 \Rightarrow y=0 \Rightarrow C=0$. Заменив с помощью равенства (2) y в первом уравнении системы (1), получим дифференциальное уравнение только относительно функции $x(t)$. Это уравнение представляет собой обыкновенное дифференциальное уравнение второй степени относительно функции x с разделяющимися переменными, общее решение которого известно [1]. После решения этого уравнения и определения второй произвольной постоянной интегрирования из условия $t=0 \Rightarrow x=0$ получим окончательный вид зависимости между x и t , заданной следующим нелинейным уравнением относительно искомых констант k_1 и k_2 :

$$\frac{1}{\kappa} \ln \left| \frac{(1+\kappa) \left(2 \frac{k_2}{k_1} x + 1 - \kappa \right)}{(1-\kappa) \left(2 \frac{k_2}{k_1} x + 1 + \kappa \right)} \right| = -k_1 t, \quad (3)$$

где $\kappa = \sqrt{1 + 4a(k_2/k_1)}$.

Каждая экспериментальная точка (x_i, t_i) кинетической кривой $x(t)$ генерирует на основе равенства (3) одно уравнение в нелинейной системе уравнений относительно постоянных k_1 и k_2 . После обозначения левой стороны равенства (3) через $\psi(k_1, k_2)$ эта система примет вид

$$\psi_i(k_1, k_2) = -k_1 t_i \quad \}_{i=1, \dots, N} \quad (N \geq 2); \quad (4)$$

где N — общее число измеренных точек (x_i, t_i) .

Следовательно, поставленная выше проблема сведена к следующей: найти значения постоянных k_1 и k_2 , обеспечивающие наилучшее одновременное совпадение левой и правой сторон каждого из уравнений $i=1, \dots, N$; найти доверительные интервалы этих постоянных в сторону уменьшения и в сторону увеличения и, наконец, найти вероятность того утверждения, что определенная этими доверительными интервалами совокупность конкретных видов указанной системы уравнений вообще применима для обобщения имеющейся совокупности экспериментальных данных при условии, что общий вид уравнений этой системы задан формулой (3).

Метод вероятностных функций для решения системы нелинейных уравнений с учетом ошибок исходных величин

Обычный метод решения системы нелинейных уравнений состоит в минимизации суммы квадратов отклонений левой и правой сторон всех уравнений; однако, как известно, определение доверительных интервалов получающихся оптимальных значений постоянных приводит к большим математическим трудностям или к приближениям значительной степени неточности. Например, предлагается аппроксимировать функции $\psi_i(k_1, k_2)$ линейными функциями в окрестности точки оптимального решения (k_1^*, k_2^*) и определять ошибки постоянных e_1 и e_2 так, как это обычно делается в случае линейной системы уравнений [2]. Кроме введения неоправданно большого приближения, этот метод никоим образом не позволяет различать ошибку в сторону увеличения от ошибки в сторону уменьшения.

Далее, была поставлена цель учитывать при решении системы уравнений также ошибки отдельных исходных экспериментальных величин a , x_i и t_i . Имеется известный метод учета ошибочности исходных данных путем придания каждому уравнению некоторого веса — множителя уравнения [3]. Однако определение смысла и значений этих весов в нелинейном случае очень затруднительно; более того, в принципе поддается учету не ошибка каждой из величин a , x_i и t_i , а лишь какая-то сложная эффективная величина этих ошибок для некоторого уравнения в целом.

Из-за указанных причин мы выберем для решения системы (4) иной путь, а именно — метод вероятностных функций. В журнале химической серии неуместно подвергать детальному обсуждению этот метод и проникать в математические подробности. Поэтому ограничимся описанием лишь основного принципа, из которого с помощью обычной математической техники выводятся все нужные результаты. Этот основной принцип состоит в следующем: на базе функций распределения плотности вероятности (в дальнейшем — вероятностных функций) исходных величин (в данном случае a , $\{x_i, t_i, i=1, \dots, N\}$) предлагается найти вероятностные функции всех искомым величин; коротко — предлагается оперировать не значениями величин, а их вероятностными функциями. Точнее, вероятностная функция, заданная в евклидовом пространстве исходных величин и имеющая N максимумов, каждый из которых соответствует одной экспериментальной точке (x_i, t_i) , трансформируется в вероятностную функцию в евклидовом пространстве искомым параметров. Каждая точка этого пространства соответствует одной конкретной модели, а каждый максимум заданной в нем вероятностной функции — одному специальному решению, т. е. одной группе конкретных моделей.

Работоспособность этого принципа обеспечивается тем, что евклидово пространство $\Omega = \{a, x, t\}$ разбивается на достаточно мелкие «кванты» и рассматривается вероятность попадания отдельных экспериментальных точек (a, x_i, t_i) , принимаемых за случайные величины, в эти «кванты». Каждая конкретная модель представляется некоторым подпространством Σ в пространстве Ω . Подпространство Σ определяется соответствующим подмножеством «квантов» $M(\Sigma)$.

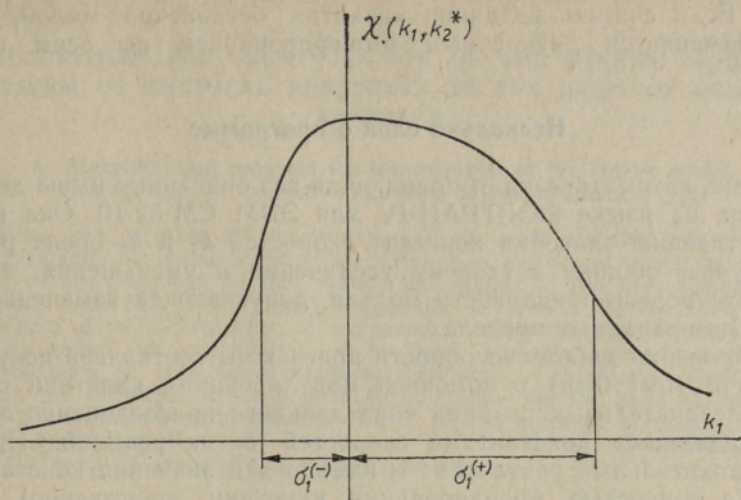
Далее, определяется аддитивная (мультипликативная) вероятность подпространства Σ как вероятность независимого попадания любой из заданных экспериментальных точек (одновременно всех заданных точек соответственно) в «кванты», находящиеся в подмножестве $M(\Sigma)$. В настоящей работе остановимся лишь на мультипликативной вероятности подпространств. Строится евклидово пространство неизвестных параметров Λ (в нашем случае $\Lambda = \{k_1, k_2\}$), которое также разбивается на «кванты». Каждый такой «квант» K соответствует одной конкретной модели (из общей модели, определяющей оси пространства Λ) и определяет одно подпространство Σ . Вероятность некоторого «кванта» K , очевидно, равняется вероятности соответствующего подпространства Σ с точностью до постоянного множителя.

Таким образом, из вероятностной функции в пространстве Ω получается интересующая нас вероятностная функция в пространстве Λ . Максимум последней функции укажет нам координаты наименее вероятной точки (k_1^*, k_2^*) , а вся эта функция содержит информацию как о доверительных интервалах этих значений, так и о вероятности соблюдения некоторой модели из заданного подмножества моделей, содержащегося во множестве, определяющем пространство Λ . В конечном счете, оставляя в стороне всю математическую технику, будем в дальнейшем считать, что эта вероятностная функция имеется в нашем распоряжении в том смысле, что для любого «кванта» пространства Λ — некоторый «квант» определяется значениями координат (k_1, k_2) — может быть вычислено значение вероятности. Обозначим эту основную вероятностную функцию через $\chi(k_1, k_2)$.

Ради экономии места опускаем описание методики определения глобального максимума функции $\chi(k_1, k_2)$, а также метод нахождения «наилучшей» исходной точки для поиска и сразу перейдем к методике определения доверительных интервалов координат этого максимума.

Методика определения доверительных интервалов найденных оптимальных значений величин k_1 и k_2

Аппроксимируем вероятностную функцию $\chi(k_1, k_2)$ в окрестности найденной оптимальной точки (k_1^*, k_2^*) функцией, представляющей собой произведение независимых функций нормального распределения плотности вероятности (в дальнейшем — гауссианов) величин k_1 и k_2 , причем в сторону увеличения и уменьшения значений этих величин от оптимального значения берутся различные гауссианы. Наименее вероятные значения этих гауссианов совпадают, а стандартные отклонения могут отличаться друг от друга (напр., в случае величины k_1 обозначим стандартное отклонение в сторону увеличения и уменьшения через $\sigma_1^{(+)}$ и $\sigma_1^{(-)}$ соответственно). Следовательно, некоторое сечение функции $\chi(k_1, k_2)$ в направлении оси $\{k_1\}$, проходящее через оптимальную точку (k_1^*, k_2^*) , принимает графическую форму, представленную на рисунке.



Графический вид функции приближения вероятностей функции (заданной в пространстве Λ) в сечении одной из определяемых констант скоростей, которая состоит из двух функций нормального распределения.

Методика аппроксимирования вероятностной функции $\chi(k_1, k_2)$ гауссианами следующая: на некоторой оси (напр., на оси $\{k_1\}$) выбираются три точки в сторону увеличения и три точки в сторону уменьшения значения этой величины (с интервалом Δk_1 — один «квант») относительно точки, соответствующей наименее вероятному значению. Исходя из значений функции $\chi(k_1, k_2)$, в этих точках вычисляются три независимых значения стандартных отклонений для гауссиана в сторону увеличения и три независимых значения стандартных отклонений для гауссиана в сторону уменьшения величины k_1 . В качестве конечного стандартного отклонения некоторого гауссиана используется арифметическая средняя соответствующих ему трех значений стандартных отклонений.

Коль мы располагаем значениями указанных стандартных отклонений, мы можем из них продуцировать любое семейство ошибок в сторону увеличения и уменьшения, соответствующих заданному семейству уровней вероятности. Ради простоты примем этот уровень равным 95,4%, поскольку именно этому уровню соответствует такое значение ошибки, которое численно равно двукратному значению стандартного отклонения. Так, из всех случаев попадания истинного значения некоторой величины k_1 в область $[-\infty, k_1^*]$ в 95,4% случаев оно попадает в область $[(k_1^* - 2\sigma_1^{(-)}), k_1]$ и из всех случаев попадания его в область $[k_1^*, +\infty]$ в 95,4% случаев оно попадает в область $[k_1^*, (k_1^* + 2\sigma_1^{(+)})]$. Следовательно, 95,4%-ные ошибки в сторону увеличения и в сторону уменьшения различаются: первая из них равняется $2\sigma_1^{(-)}$, а вторая — $2\sigma_1^{(+)}$.

Ради экономии места опускаем вывод формул для вычисления вероятности некоторой совокупности конкретных моделей в рамках описанной общей модели и укажем только то, что эта вероятность равняется сумме вероятностей «квантов» пространства Λ , соответствующих этим конкретным моделям, поделенной на сумму вероятностей всех «квантов» из всего пространства моделей, поскольку вероятностная функция $\chi(k_1, k_2)$ известна нам лишь с точностью до постоянного мно-

жителя. Если считать величину «кванта» бесконечно малой, то эта сумма заменяется двукратным интегрированием по осям величин k_1 и k_2 .

Несколько слов о программе

Программа, автоматически выполняющая все описанные выше действия, составлена на языке ФОРТРАН-IV для ЭВМ СМ-52-10. Она находит наивероятнейшие значения констант скоростей k_1 и k_2 обеих реакций, их 95,4%-ные ошибки в сторону увеличения и уменьшения, а также вычисляет уровень правдивости модели, допускающей изменения величин k_1 и k_2 в заданных пределах.

Для проверки работоспособности программы составлена искусственная задача (test task) с помощью моделирования кинетики системы двух последовательных реакций типа двойного присоединения с произвольно заданными константами скоростей обеих реакций. Проверка дала положительный результат — именно эти значения констант скоростей (с точностью моделирования кинетики, естественно) выдала ЭВМ. При этом сумма квадратов отклонений значений левых и правых сторон системы уравнений (4) оказалась равной нулю (опять-таки с точностью моделирования кинетики).

Описания алгоритмов, порядок оформления вводных и выходных данных, а также подробные описания искусственных контрольных задач всех подпрограмм и основной программы комментируются в текстах этих программ.

Выражаю благодарность коллективу сектора процессов управления Института кибернетики АН ЭССР за помощь в области программирования и вычислительной техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bartsch, H. J. *Mathematische Formeln*. Leipzig, 1973, 318.
2. Бард И. Нелинейное оценивание параметров. М., 1979, 199.
3. Бард И. Нелинейное оценивание параметров. М., 1979, 61.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
29/X 1984

A. LINNTAM

ALGORITMID KEEMILISTE REAKTSIOONIDE SÜSTEEMI KINEETILISE MUDELI IDENTIFITSEERIMISEKS TÖENÄOSUSLIKU LÄHENEMISE ALUSEL

1. Algoritm ja programm kahekordse liitumise tüüpi järgnevate reaktsioonide süsteemi kineetilise mudeli identifitseerimiseks

On esitatud algoritm ja programm kahekordse liitumise tüüpi keemiliste reaktsioonide süsteemi iseloomustavate kiiruskonstantide kõige tõenäolisemate väärtuste ja nende vigade määramiseks. Nimetatud reaktsioonide süsteemis liitub esimese liitumisreaktsiooni produkt ühega oma lähteainetest: $A+B=C$; $C+A=E$. Seejuures on eksperimentaalselt mõõdetud ainult aine C kontsentratsiooni sõltuvus ajast. Uus meetod põhineb nn. tõenäosusliku lähenemise printsiibil, mille alusel leitakse tõenäosustiheduse jaotusfunktsioon otsitavate suuruste ruumis, lähtudes kineetilist kõverat määravate suuruste ruumis antud tõenäosustiheduse jaotusfunktsioonist.

ALGORITHMS FOR IDENTIFICATION OF THE KINETIC MODEL
OF A SYSTEM OF CHEMICAL REACTIONS ON THE BASIS OF PROBABILITY
APPROACH

1. Algorithm and program for identification of the kinetic model
of a system of consecutive reactions of double-addition type

The algorithm and program for determination of the most probable values and errors of rate constants of chemical reactions forming a system of reactions of double-addition type are presented. In that system the product of the first addition reaction in turn adds with one of his initial compounds: $A+B=C$; $C+A=E$. At that only the dependence of the concentration of compound C on time is experimentally measured.

A new method for computation of the most probable values and their errors of rate constants of both above-mentioned reactions is elaborated. This method is founded on the «principle of the probability approach». On the basis of this principle the distribution function of probability density in the space of searched quantities is determined proceeding from the function of the distribution of probability density given in the space of experimental random quantities.