

УДК 541.132+519.615.7

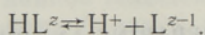
М. МЕЛОУН, А. ЭББЕР

## ИСПЫТАНИЕ СХОДИМОСТИ ИТЕРАЦИЙ ПРОГРАММЫ DNLET, ОСНОВАННОЙ НА МИНИМИЗИРУЮЩЕЙ ПОДПРОГРАММЕ LETAG

(Представил А. Аарна)

В работе всесторонне исследована сходимость вычислительной программы DNLET [1-3] на примере расчета констант диссоциации из ряда экспериментально определяемых смешанных констант диссоциации при различной ионной силе.

Рассмотрим диссоциацию заряженной частицы  $HL^z$  с зарядом  $z$  на заряженную частицу  $L^{z-1}$  с зарядом  $z-1$  и на ион водорода



Термодинамическая константа равновесия, выраженная через активности, не зависит от концентрации присутствующих в системе компонентов и записывается в виде соотношения

$$K_a^T = \frac{a_{H^+} \cdot a_{L^{z-1}}}{a_{HL^z}} = \frac{a_{H^+} [L^{z-1}]}{[HL^z]} \cdot \frac{\gamma_{L^{z-1}}}{\gamma_{HL^z}}, \quad (1)$$

где  $\gamma$  — молярный коэффициент активности, равный единице в бесконечно разбавленном растворе.

Экспериментально определяемой величиной является смешанная константа диссоциации

$$K_a = \frac{a_{H^+} [L^{z-1}]}{[HL^z]},$$

которая зависит от ионной силы и отличается от  $K_a^T$  на величину отношения коэффициентов активности. При не очень больших отклонениях поведения растворов от идеального (бесконечно разбавленного) раствора коэффициент активности иона  $i$  с зарядом  $z$  можно оценить на основе теории Дебая—Хюккеля, используя полуэмпирическое уравнение

$$\lg \gamma_i = \frac{Az_i^2 I^{0,5}}{1 + BR I^{0,5}} - C_i I,$$

где  $I$  — ионная сила;  $A$  и  $B$  — известные коэффициенты ( $A = 0,5115$  моль $^{-0,5}$ л $^{0,5}$ К $^{1,5}$ ,  $B = 3,291$  нм $^{-1}$ моль $^{-0,5}$ л $^{0,5}$ К $^{0,5}$ );  $R$  — радиус иона;  $C$  — коэффициент, который обычно неизвестен.

Если подставить выражение для коэффициента активности в уравнение (1) и предположить, что  $R_{HL^z} \approx R_{L^{z-1}}$ , то после некоторых преобразований получим

$$pK_a = pK_a^T - \frac{A(1-2z)}{RB + I^{-0,5}} + CI, \quad (2)$$

где  $C = C_{HL^z} - C_{L^{z-1}}$ .

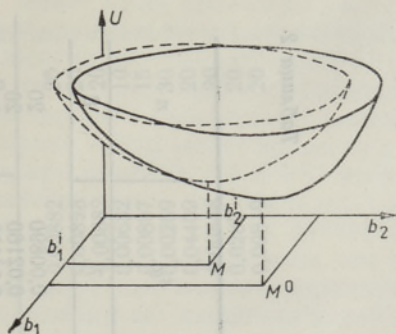


Рис. 1. В каждой итерации  $i$  функцию  $U$  (сплошная линия) аппроксимируют квадратикой (прерывистая линия). Вид и положение квадрики зависят от того, через какие точки поверхности  $U$  ее строят. Минимум квадрики (точки  $M$ ) определяет параметры  $b_1^i$  и  $b_2^i$ , являющиеся результатом данной итерации.

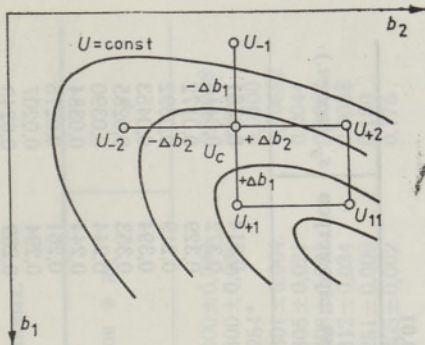


Рис. 2. Расположение точек на поверхности  $U$ , через которые проводится квадратика (вид сверху). При  $m=2$  имеем 6 точек.

Если имеется  $n$  экспериментально измеренных значений  $pK_a$  (экс), то неизвестные параметры уравнения (2)  $pK_a^T, R$  и  $C$  могут быть определены из условия минимума функции

$$U = \sum_{i=1}^n w_i (pK_a(\text{экс})_i - pK_a(\text{расч})_i)^2, \quad (3)$$

где (расч) означает рассчитанные по уравнению (2) значения  $pK_a$ ;  $w_i$  — статистический вес  $pK_a(\text{экс})_i$ .

Для расчета неизвестных параметров уравнения (2) и написана программа DHLET, которая основана на минимизирующей подпрограмме LETAG. Программа работает итерациями, и на каждом итерационном шаге в подпрограмме LETAG происходит улучшение значений параметров до достижения минимума функции  $U$ .

LETAG является усовершенствованным вариантом программы LETAGROP VRID, разработанной Л. Г. Силленом более 20 лет назад [4]. Математическая идея этого подхода состоит в том, что в каждой итерации минимизируемую функцию  $U$  аппроксимируют квадратикой (поверхностью второго порядка) и значения параметров в минимуме аппроксимирующей квадрики являются результатом данной итерации. Особенно наглядно можно представить сущность данного метода в случае двух неизвестных параметров (рис. 1). Если же число неизвестных параметров  $m(b_1, \dots, b_m)$  больше двух, то квадратикой аппроксимируется гиперповерхность в  $(m+1)$ -мерном пространстве. В случае трех переменных уравнение квадрики имеет вид

$$U = a_0 + 2a_1b_1 + 2a_2b_2 + 2a_3b_3 + a_4b_1^2 + a_5b_2^2 + a_6b_3^2 + 2a_7b_1b_3 + 2a_8b_1b_3 + 2a_9b_2b_3,$$

и для однозначного описания квадрики и нахождения ее минимума необходимо знать все 10 коэффициентов  $a_i$ .

Для построения квадрики на поверхности функции  $U$  задают  $0,5(m+1)(m+2)$  точек (см. рис. 2). Число точек равно числу неизвестных коэффициентов  $a_i$ . Точки получают таким путем, что задают исходный комплект параметров в виде вектора  $b_c$  (центральная точка) и вокруг этой точки находят еще ряд точек, изменяя исходные параметры

Примеры расчета по программе DHLET в эвристическом режиме. Число точек  $n=20$ ,  $SINST=0,01$ 

Номер итерации	Начальное приближение	Начальный шаг варьирования	$s_y^*$ (нач.)	Рассчитанные значения параметров	$s_y$ (конеч.)
1	0,0	0,0	2,349	5,145	0,614
2	0,0	0,0	3,046	5,068	0,372
3	—**	1,0	—	5,031	0,329
4	0,0	1,0	3,165	4,852	0,219
5	10,0	1,0	6,412	5,090	0,453
6	—	1,0	—	5,059	0,285
7	5,0	0,3	0,219	4,900	0,0390
8	—	—	—	4,910	0,384
9	5,0	0,2	0,106	4,941	0,261
10	—	0,5	0,092	4,970	0,294
11	5,0	1,0	1,839	4,953	0,269

$$s_y = \sqrt{\Sigma (pK_a(\text{экс}) - pK_a(\text{расч}))^2 / (n-m)}$$

\*\* Проверк в графе начальных значений параметров означает, что для них сохраняются значения, полученные в предыдущей итерации. Проверк в графе шагов варьирования означает, что в данной итерации параметр остается постоянным.

Таблица 2

Примеры расчета по программе DHLET в алгоритмическом режиме.  $SINST=0,01$  (в 10-й итерации  $SINST=0,05$ )

Номер	Начальное приближение	Начальный шаг варьирования	PSI	IT*	Рассчитанные значения параметров и их стандартные отклонения			$n$
					6	7	8	
1	0,0	0,0	0,5	4	4,999 ± 0,005	4,513 ± 0,119	0,300 ± 0,003	20
2	0,0	0,0	0,8	6	4,957 ± 0,006	5,811 ± 0,140	0,271 ± 0,140	20
3	10,0	1,0	0,5	6	4,935 ± 0,62	7,385 ± 0,698	0,232 ± 0,033	20

1	2	3	4	5	6	7	8						
4	5,0	7,0	0,2	0,5	2,0	0,1	0,7	17	5,001±0,006	4,449±0,132	0,301±0,004	0,00882	20
5	5,0	4,5	0,3	1,0	2,0	0,2	0,6	3	5,000±0,002	4,500±0,054	0,300±0,002	0,00898	20
6	10,0	2,0	1,0	2,0	2,0	0,5	0,7	12	5,001±0,006	4,448±0,127	0,301±0,004	0,00882	20
7	4,0	6,0	0,5	0,5	1,0	0,1	0,7	6	4,993±0,006	5,120±0,331	0,249±0,020	0,00682	10
8	4,0	6,0	0,5	0,5	1,0	0,1	0,7	11	4,998±0,006	4,590±0,205	0,292±0,001	0,00897	15
9	4,0	6,0	0,5	0,5	1,0	0,1	0,5	9	5,002±0,005	4,436±0,078	0,302±0,001	0,00269	30
10	4,0	6,0	0,5	1,0	2,0	0,1	0,7	13	5,007±0,028	4,245±0,604	0,305±0,021	0,04409	20
11	0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	1,0	0,7	10	4,999±0,003	4,507±0,070	0,299±0,002	0,00888	20
12	8,0	8,0	1,0	2,0	2,0	1,0	0,4	4	4,961±0,067	6,298**	0,253**	0,0289	20
13	8,0	8,0	1,0	0,5	2,0	0,1	0,6	11	5,001±0,006	4,449±0,127	0,301±0,004	0,00819	20

\* Число итераций (здесь и в табл. 3).

\*\* Стандартное отклонение рассчитать невозможно.

Таблица 3

Расчет по программе DNLET в алгоритмическом режиме при различной точности исходных данных.  
Начальное приближение: 4,0 6,0 0,5;  $n=20$ ;  $PSI=0,7$

Номер	SINST		Начальный шаг варьирования	IT	Расчитанные значения параметров и их стандартные отклонения		$s_y$
	задано	сгенерировано					
1	0,001	0,00083	0,5	14	5,000±0,001	4,495±0,013	0,00088
2	0,005	0,0041	0,5	16	5,001±0,003	4,475±0,064	0,0041
3	0,01	0,00828	0,5	5	4,977*	5,988*	0,0300
4	0,01	0,00828	0,5	13	5,001±0,006	4,449±0,126	0,00882
5	0,05	0,0414	1,0	13	5,007±0,028	4,245±0,604	0,0044
6	0,075	0,0621	0,5	13	5,010±0,041	4,117±0,872	0,0066
7	0,01	0,0828	0,5	15	5,014±0,051	3,988±0,951	0,0088
8	0,2	0,166	0,5	4	4,962±0,083	5,744±1,512	0,180
9	0,2	0,166	0,5	27	5,015±0,043	3,936±0,250	0,176

\* Стандартное отклонение рассчитать невозможно.

на величину шага  $\Delta b_i$  (шаг тоже задают). Затем во всех точках рассчитывают значения функции  $U$ :

- 1  $U_c(b_1, b_2, b_3)$ ,
- 2  $U_{+1}(b_1 + \Delta b_1, b_2, b_3)$ ,
- 3  $U_{-1}(b_1 - \Delta b_1, b_2, b_3)$ ,
- 4  $U_{23}(b_1, b_2 + \Delta b_2, b_3 + \Delta b_3)$ ,

Из этих данных нетрудно получить уравнение квадрати и найти ее минимум [4].

В данной работе исследовалась сходимости итерационного процесса при различных начальных приближениях  $b_c$  и различных шагах варьирования, задаваемых для первой итерации. Для следующей итерации центральной точкой является результат предыдущей итерации, а шаг варьирования уменьшают путем умножения шага предыдущей итерации на задаваемый коэффициент  $PSI$  ( $0 < PSI < 1$ ):  $\Delta b^{i+1} = PSI \cdot \Delta b^i$ . Итерационный процесс заканчивается, когда улучшенный комплект параметров уменьшает относительное значение  $U$  на меньшую величину, чем заданная величина  $EPS$  (во всех наших расчетах  $EPS = 10^{-6}$ ).

Для оценки правильности расчетов надо заранее знать истинные результаты. Для этой цели в DHLET имеется возможность генерировать исходные данные, т. е. по заданным  $b_i$  обратно рассчитать «идеальные»  $pK_a$  (экс). Кроме того, эти «идеальные» значения можно превратить в «реальные» путем прибавления к «идеальным» значениям сгенерированных ошибок с нормальным распределением и заданным стандартным отклонением  $SINST$ . Прибавление ошибки с различным значением  $SINST$  моделирует исходные данные с различной точностью определения  $pK_a$ .

Программа может работать в двух режимах: в алгоритмическом и эвристическом. В алгоритмическом режиме происходит автоматический переход от одной итерации к другой. В эвристическом режиме для каждой итерации необходимо отдельно задать начальные приближения для параметров и шаги варьирования. Эвристический режим целесообразно использовать предварительно для ориентировочных расчетов, чтобы найти разумные начальные величины для проведения расчетов в алгоритмическом режиме.

### Проведение расчетов и обсуждение результатов

Все расчеты были проведены с генерированными значениями  $pK_a$  (экс), которые генерировались для значений параметров  $pK_a^T = 5,0$  ( $b_1$ );  $R = 4,5$  ( $b_2$ );  $C = 0,3$  ( $b_3$ ) и имели одинаковые статистические веса  $\omega_i = 1$ . В табл. 1 приведены примеры расчета в эвристическом режиме. Каждая итерация — это построение аппроксимирующей квадрати через комплект задаваемых точек. Для удачной аппроксимации центральная точка должна быть как можно ближе к минимуму функции  $U$ . Целесообразные значения шагов варьирования зависят от положения центральной точки относительно минимума и от формы поверхности  $U$ : если центральная точка находится близко к минимуму, то не следует задавать больших шагов варьирования и, наоборот, если центральная точка задана далеко от минимума, то в случае маленьких шагов варьирования аппроксимирование может застрять на плоском участке функции  $U$  или в локальном минимуме.

Как видно из предварительных расчетов в эвристическом режиме (табл. 1), величина первого параметра стремится к значению, равному приблизительно пяти, а третий параметр сходится к значению 0,2—0,4. О втором параметре можно сказать, что его изменение слабо влияет на остаточную сумму квадратов (т. е. его трудно определить с большой точностью) и его значение в минимуме находится где-то между 2,0—8,0.

Далее были проведены расчеты в алгоритмическом режиме (табл. 2) с различными начальными приближениями параметров, различными начальными  $\Delta b$  и различными PSI (PSI характеризует скорость уменьшения шагов при переходе к следующей итерации). Как видно из табл. 2, даже при хорошем выборе центральной точки неудачные значения шагов варьирования и PSI могут привести к неверным результатам. С другой стороны, при удачных  $\Delta b$  и PSI итерационный процесс сходится к истинному значению даже при значительном удалении центральной точки от минимума.

Чтобы быть уверенным, что достигнут глобальный минимум, полезно еще раз запустить итерационный процесс с полученными значениями параметров и большими шагами варьирования. Этот прием помогает выбраться с плоских участков функции  $U$  и из локальных минимумов (см. примеры 3 и 4 в табл. 2).

Были выполнены также расчеты, где исходные данные генерировали с различной ошибкой SINST (табл. 3). По результатам этих расчетов можно сделать вывод, что решение данной задачи является устойчивым, т. е. малым ошибкам в исходных данных соответствуют малые ошибки рассчитанных параметров, а при увеличении ошибки в исходных данных возрастает неточность определяемых параметров, но это не приводит к вовсе неправильным результатам.

Итак, в результате исследования различных вариантов расчета по программе DHLET можно сделать вывод, что эти расчеты сходятся к истинным значениям определяемых величин и решение задачи является устойчивым. При расчетах целесообразно сначала «прозондировать» поверхность минимизируемой функции в эвристическом режиме, чтобы исключить принятие абсурдных начальных приближений для параметров, и затем с несколькими наилучшими начальными приближениями выполнить расчет в алгоритмическом режиме. Прежде чем отбросить какое-либо начальное приближение как неприемлемое, рекомендуется провести несколько расчетов с разными шагами варьирования и различными PSI.

Следует отметить, что минимизирующая подпрограмма LETAG работает очень быстро (в случае трех неизвестных параметров за 1 с выполняется несколько итераций) и регулирование с помощью PSI числа итераций (скорости сходимости) не имеет большого смысла.

Расчеты были проведены на ЭВМ ЕС 1052 в Институте кибернетики АН ЭССР.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Meloun, M., Havel, J. Computation of Solution Equilibria. 1. Spectrophotometry. Univerzita J. E. Purkyně v Brně, 1984.
2. Computational Methods for the Determination of Formation Constants. Ed. by D. J. Legget. New York, 1985, 221—290.
3. Meloun, M., Cermak, J. Multiparametric curve fitting. 5. The general program "ABLET", a system for regression analysis in studies of solution equilibria // Talanta, 1984, 31, 947—954.
4. Sillén, L. G. High-speed computers as a supplement to graphical methods. 2. Twist-matrix methods for minimizing the error-square sum in problems with many unknown constants // Acta Chem. Scand., 1964, 18, 1085—1098.

Химико-технологический университет,  
г. Пардубице, ЧССР

Поступила в редакцию  
13/XII 1988

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

**MINIMEERIVAL ALAMPROGRAMMIL LETAG BASEERUVA  
MITTELINEAARSE VÄHIMRUUTUDE ÜLESANDE KOONDUVUSE  
UURIMINE DISSOTSIATSIIOONIKONSTANTIDE ARVUTAMISE  
PROGRAMMI DHLET PÕHJAL**

On uuritud mittelineaarse vähimruutude ülesande lahendamist. Valitud näites on ülesandeks ioonse osakese termodünaamilise dissotsiatsioonikonstandi ja Debye-Hückeli võrrandi kahe parameetri arvutamine programmiga DHLET, mis minimeerib hälvete ruutude summa alamprogrammi LETAG abil. Viimane lähendab minimeeritava funktsiooni teise järgu pinnale. Genereeritud andmete põhjal on uuritud iteratsioonide koonustumist, lähtudes erinevatest otsitavate parameetrite alghinnangutest ja parameetrite varieerimise sammudest. Programmi tööd on katsetatud algoritmilisel ja heuristilisel režiimil. On näidatud, et minimeeriv alamprogramm LETAG, mis ei vaja osatuletsi, sobib hästi keeruliste matemaatiliste mudelite parameetrite leidmiseks eeldusel, et otsitavate parameetrite väärtused on ligikaudselt teada.

M. MELOUN, A. EBBER

**PROOF OF THE ITERATION CONVERGENCE OF THE DHLET PROGRAMME  
BASED ON THE MINIMIZATION SUBROUTINE LETAG**

The programme DHLET has been written using a nonlinear regression analysis to calculate three parameters of the mathematical model describing the dissociation of an ion. The initial data were generated by a computer and the convergence of DHLET procedure with various initial guesses and variation steps was studied. To minimize the sum of squared residuals a "pit-mapping" subroutine LETAG was applied in which the parameters were successively improved. As a result of numerous runs it has been found that the values of parameters obtained by the DHLET programme are close to those used in generating the initial data. This is true if the initial guesses of parameters are chosen reasonably.