

DOI: 10.15643/mmcct-2023-14

Обусловленное обратное влияние неопределенности исходных данных в задачах химической кинетики

О. Г. Кантор^{1*}, Д. С. Юнусова²

¹УФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»
Россия, Республика Башкортостан, 450064 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

²Уфимский университет науки и технологий
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

*Email: o_kantor@mail.ru

Представлен метод идентификации матрицы коэффициентов молярного поглощения в рамках применения метода Фирорда, основанный на определении интервалов значений искомых параметров, который обеспечивает требуемое качество описания исходных данных и учет требований, касающихся устойчивости получаемого решения.

Ключевые слова: фуллерены, метод Фирорда, предельно допустимые оценки, устойчивость, обусловленность.

Одним из инструментов решения задач количественного анализа смесей на основе УФ спектрометрических данных [1] является метод Фирордта, который сводится к решению квадратной системы линейных уравнений

$$A\bar{x} = B. \quad (1)$$

где $A = (a_{ij})$, $a_{ij} = \varepsilon_j^{\lambda_i} \cdot l$; $B = (b_i)^T$, $b_i = A^{\lambda_i}$; $\bar{x} = (c_j)^T$, A^{λ_i} – оптические плотности, $\varepsilon_j^{\lambda_i}$ – молярные коэффициенты поглощения, λ_i – длина волны, c_j – концентрации компонентов смеси, l – толщина поглощающего слоя, $i, j = \overline{1, m}$.

Элементы матрицы A являются характеристиками компонент смеси и не зависят от их концентраций, элементы вектора B – напротив. Таким образом, если матрица A будет идентифицирована, то это позволит определять количественный состав смесей, идентичных по компонентному составу, с помощью оператора A^{-1} :

$$\bar{x} = A^{-1}B. \quad (2)$$

Компоненты матрицы A и вектора B могут быть рассчитаны с использованием результатов физико-химических измерений. Однако в этом случае, в силу высокой чувствительности линейных систем даже к незначительным возмущениям параметров, расчеты на модельных смесях при определении концентраций с использованием формулы (2) имеют высокую погрешность [2]. В этой связи для идентификации матрицы A был разработан метод, развивающий идеи работы [3] относительно целесообразности определения интервалов значений параметров, которые обеспечивают заданный уровень точности с учетом всех погрешностей измерений. Исследования в данном направлении на протяжении многих лет осуществлялись в работах С.И. Спивака и его учеников [4–11].

Суть разработанного метода идентификации матрицы коэффициентов молярного поглощения A состоит в том, что определение ее элементов осуществляется на основе системы уравнений (1), в которой известными являются векторы B и \bar{x} (координатами вектора \bar{x} выступают концентрации компонентов модельных смесей), с учетом анализа устойчивости получаемого решения по экспериментальным данным.

Согласно разработанному подходу в рассмотрение была введена матрица $A' = (\gamma_{ij}a_{ij})$, где γ_{ij} , $i, j = \overline{1, m}$, – неотрицательные числа. Суть каждого из чисел γ_{ij} заключается в количественной оценке того, во сколько раз должно быть изменено соответствующее экспериментальное значение молярных коэффициентов поглощения $\varepsilon_j^{\lambda_i}$, чтобы модель (1) описывала имеющиеся наблюдения с наилучшей точностью ξ^* , которая определялась в контексте чебышевского приближения в соответствии с моделью:

$$\begin{aligned} \xi^* &= \min \xi, \\ |A'\bar{x} - B| &\leq \bar{\xi}, \quad \underline{\gamma}_{ij} \leq \gamma_{ij} \leq \bar{\gamma}_{ij}, \quad i, j = \overline{1, m}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\bar{\xi} = \{\xi_i | \xi_i = \xi, i = \overline{1, m}\}$, $\underline{\gamma}_{ij}$ и $\bar{\gamma}_{ij}$, $i, j = \overline{1, m}$ – начальные приближения.

Множество значений параметров γ_{ij} , $i, j = \overline{1, m}$, обеспечивающих решение задачи (3), формирует область неопределенности Λ^* . Его аппроксимацией является множество $\Lambda = [\gamma_{11}^{min}, \gamma_{11}^{max}] \times \dots \times [\gamma_{mm}^{min}, \gamma_{mm}^{max}]$, где γ_{ij}^{min} и γ_{ij}^{max} – предельно допустимые оценки соответствующего параметра γ_{ij} , а отрезок $[\gamma_{ij}^{min}, \gamma_{ij}^{max}]$ содержит все его возможные значения, что позволяет рассматривать данный отрезок в качестве интервала неопределенности для параметра γ_{ij} . Расчет предельно допустимых оценок параметров проводился с использованием модели:

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}^{\min} = \min \gamma_{ij} \quad (\gamma_{ij}^{\max} = \max \gamma_{ij}, i, j = \overline{1, m}), \\ |A'\bar{x} - B| \leq \bar{\xi}^*, \quad \underline{\gamma}_{ij} \leq \gamma_{ij} \leq \bar{\gamma}_{ij}, i, j = \overline{1, m}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $\bar{\xi}^* = \{\xi_i | \xi_i = \xi^*, i = \overline{1, m}\}$.

При наличии устойчивости в задаче (2), погрешность решения может быть сколь угодно малой, если гарантирована малая погрешность исходных данных. Однако, в силу априорной неопределенности матрицы A уместным является исследование обусловленности задачи (2). Степень обусловленности данной задачи может быть оценена при помощи числа обусловленности матрицы A : $cond(A) = \|A\|_2 \|A^{-1}\|_2$, где $\|\cdot\|_2$ – обозначение евклидовой нормы матрицы. Известно, что матрица считается плохо обусловленной, если $cond(A) \geq 1000$, и хорошо обусловленной, если $1 \leq cond(A) \leq 100$. Если $cond(A) \gg 1$, то матрица A близка к вырожденной, что будет приводить к существенному искажению решения (2). Исходя из логики сказанного, лучший набор параметров γ_{ij} определялся на основе модели:

$$\begin{aligned} \min cond(A'), \\ |A'\bar{x} - B| \leq \bar{\xi}^*, \quad \gamma_{ij}^{\min} \leq \gamma_{ij} \leq \gamma_{ij}^{\max}, i, j = \overline{1, m}. \end{aligned} \quad (5)$$

При апробации разработанного подхода рассматривались три модельных раствора с известным молярным соотношением компонентов – низкомолекулярных индивидуальных [(1,1'-диаллилкарбонил)-1,2-метано]-1,2-дигидро- C_{60} -фуллеренов – продуктов моно- (I), ди- (II), три- (III) и тетра- (IV) присоединения диаллилмалонового эфира к фуллерену C_{60} , полученных в лаборатории синтеза низкомолекулярных биорегуляторов УФИХ УФИЦ РАН [12]. Первый раствор представлял собой четырехкомпонентную эквимольную смесь замещенных фуллеренов I–IV, второй – четырехкомпонентную неэквимольную смесь замещенных фуллеренов I–IV, третий – пятикомпонентную эквимольную смесь фуллерена C_{60} и замещенных фуллеренов I–IV. Для всех модельных смесей с использованием физико-химических методов были рассчитаны соответствующие оптические плотности (векторы B) и матрица коэффициентов молярного поглощения A .

Для выполнения расчетов была написана программа на языке Python. Поставленные задачи решались с помощью функций `minimize` и `linprog` библиотеки `SciPy`.

Проведенные расчеты в соответствии с описанным выше подходом [2, 10, 11] показали, что мера абсолютной точности при решении задачи идентификации матрицы коэффициентов молярного поглощения A равна $\xi^* = 3.67 \cdot 10^{-11}$. При этом

полученные на основе (4) интервалы неопределенности (табл. 1) показали, что элементы матрицы A , обеспечивающие данную точность, варьируются в достаточно широком диапазоне.

Таблица 1. Интервалы неопределенности по параметрам γ_{ij} , $i, j = \overline{1, m}$.

i	j				
	1	2	3	4	5
1	[0.973,0.973]	[1.333,1.400]	[1.312,1.400]	[1.175,1.400]	[1.057,1.197]
2	[1.014,1.014]	[1.278,1.400]	[1.250,1.400]	[1.091,1.400]	[0.909,1.112]
3	[1.048,1.048]	[0.745,0.892]	[1.185,1.400]	[1.272,1.400]	[1.300,1.400]
4	[1.056,1.056]	[0.747,0.904]	[1.071,1.400]	[1.206,1.400]	[1.232,1.400]
5	[0.779,1.400]	[0.600,1.400]	[0.600,1.400]	[0.600,1.400]	[0.600,1.400]

Численная реализация модели (5) позволила определить матрицу A' с минимальным числом обусловленности $cond(A') = 26.57$ (для сравнения, число обусловленности исходной матрицы A , полученной с использованием физико-химических методов, составило $cond(A) = 274.6$). Использование матрицы A' для расчета значений концентраций модельных смесей согласно формуле (2) показало полную идентичность результатов с экспериментальными данными [2].

В целях повышения степени обоснованности получаемых результатов при использовании аналогичного подхода для определения концентраций произвольных смесей предлагается проводить исследование влияния допустимой вариации абсолютной точности ξ^* на предполагаемые изменения исходных данных. По сути это означает, что будет осуществляться поиск ответа на вопрос: как нужно изменить исходные данные, чтобы повысить точность в задаче идентификации матрицы A ? Если будет установлено, что малые улучшения точности обеспечиваются незначительной вариацией элементов матрицы A , то решение задачи (1) будет устойчивым. Если же стремление улучшить точность решения будет сопряжено с существенным расширением множества значений элементов A и не будет соответствовать представлениям исследователя о допустимой погрешности исходных данных, то в этом случае и решение, получаемое на основе модели (2), не будет вызывать доверия.

Мерой абсолютной точности при решении задачи идентификации матрицы A , согласно модели (3), является точность ξ^* . Ее допустимую вариацию зададим при помощи фиксированного параметра $\lambda \in [0, 1)$ выражением $\lambda \xi^*$. Соответствующие изменения исходных данных будем оценивать на основе анализа границ возмущенного множества Λ .

В некотором смысле такой подход реализует процедуру, обратную той, которая осуществляется в рамках анализа чувствительности решения к возмущению исходных данных, поэтому будем называть его анализом *обусловленного обратного влияния неопределенности исходных данных* [10].

Определение. Обусловленное обратное влияние неопределенности исходных данных при заданном пороговом уровне L^0 :

- устойчиво на уровне $\lambda \in [0, 1)$, если $\forall L^0 \zeta^* \leq 1 - \lambda$;
- квазиустойчиво на уровне $\lambda \in [0, 1)$, если $\exists L: 0 < L^0 \leq L < 1$ и $L \zeta^* \leq 1 - \lambda$;
- неустойчиво на уровне $\lambda \in [0, 1)$ в остальных случаях (данная ситуация означает, что $\exists L: 0 < L \leq L^0$ и $L \zeta^* \leq 1 - \lambda$, и при этом $\exists L': 0 < L^0 \leq L' < 1$ и $L' \zeta^* \leq 1 - \lambda$).

Для определения величины ζ^* была разработана модель:

$$\begin{aligned} \zeta^* &= \min \zeta, \\ |A'\bar{x} - B| &\leq 0.7\bar{\xi}^*, \\ 0.6 \leq \gamma_{ij} &\leq 1.4, \quad i, j = \overline{1, m}, \\ |1 - \gamma_{ij}| &\leq \zeta, \quad i, j = \overline{1, m}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\bar{\xi}^* = \{\xi_i | \xi_i = \xi^*, i = \overline{1, m}\}$.

Оптимальное решение задачи (6) $\zeta^* = 0.367$ означает, что заданная на уровне $\lambda \xi^* = 1.64 \cdot 10^{-9}$ точность соответствия левых и правых частей системы (1) достигается за счет вариации значений элементов коэффициентной матрицы A , максимальное значение из которых составляет 36.7% от исходного.

Таким образом, соотношение $\zeta^* \leq 1 - \lambda$ не выполняется, а соотношение $L \zeta^* \leq 1 - \lambda$ будет выполняться при $0 < L \leq \frac{1-0.7}{0.367} = 0.817$. Из этого следует (в силу определения), что обусловленное обратное влияние неопределенности исходных значений коэффициентной матрицы A можно считать квазиустойчивым, если L^0 близко к 0.8. При меньших значениях L^0 обусловленное обратное влияние неопределенности исходных значений коэффициентной матрицы является неустойчивым.

Литература

1. Берштейн И. Я., Каминский Ю. А. *Спектрофотометрический анализ в органической химии*. Л.: Химия, **1986**. 200 с.
2. Кантор О.Г., Юнусова Д.С. Обратные задачи количественного анализа многокомпонентных смесей / Математическое моделирование процессов и систем: Коллективная монография по материалам пленарных докладов X Междунар. науч.-практ. конф., 27-31 октября 2020 г., г. Стерлитамак / отв. ред. С.А. Мустафина. – Стерлитамак: Стерлитамакский филиал БашГУ, **2020**. – 199 с. – С. 126.
3. Канторович Л. В. // *Сибирский математический журнал*. **1962**. Т. 3, № 5. С. 701.
4. Спивак С.И., Тимошенко В. И., Слинько М. Г. // *Химическая промышленность сегодня*. **1979**. № 3. С. 33.
5. Mustafina S.A., Larin O.M., Mustafina S.I. // *Entomology and Applied Science Letters*. **2018**. Vol. 5. No 1. Pp. 59.
6. Мартынова Е.А., Спивак С.И. // *Журнал физической химии*. **1990**. Т. 64, №8. С.2567.
7. Ахматсафина Э.Р., Спивак С.И., Губайдуллин И.М. // *Вестник Башкирского университета*. **2010**. Т.15, №3. С.599.
8. Спивак С.И., Исмагилова А.С., Кантор О.Г. // *Системы управления и информационные технологии*. **2014**. Т. 58, № 4. С. 17.
9. Kantor O., Spivak S., Morozkin N. // *Engineering Technologies and Systems*. **2019**. V/ 29. P. 480.
10. Kantor O. G. // *Journal of Computer and Systems Sciences International*. **2020**. Vol.59, no. 2. P. 198.
11. Спивак С.И., Кантор О.Г., Юнусова Д.С. // *Журнал Средневолжского математического общества*. **2016**. Т. 18, № 3. С. 153.
12. Биглова Ю.Н., Крайкин В. А., Михеев В. В., Торосян С. А., Колесов С. В., Мустафин А. Г., Мифтахов М. С. // *Журнал структурной химии*. **2013**. Т.54, №4. С. 674.