

УДК 541.127

Декомпозиция систем дифференциальных уравнений химической кинетики на основе теории графов

© С. И. Спивак¹ А. С. Исмагилова²

Аннотация. Предметом исследования данной работы являются обратные задачи химической кинетики. Обратная задача состоит в определении констант скоростей элементарных стадий на основе экспериментальных данных о концентрациях участвующих в реакции веществ. Основным результатом является построение методологии анализа информативности кинетических измерений при решении обратных задач, позволяющей выделить число и вид независимых комбинаций констант скоростей реакций.

Ключевые слова: Обратная задача, информативность, параметры модели, базис параметрических функций, граф химической реакции.

Основная проблема, которая возникает при исследовании механизмов сложных химических реакций, – недостаточная информативность кинетических измерений [1]. Сложность состоит в том, что из участников реакции непосредственно проанализировать можно только часть – исходные вещества и продукты реакции. Изучение сложных химических реакций приводит к схемам с большим количеством промежуточных веществ, которые невозможно проанализировать в ходе реакции.

Таким образом, возникает значительная степень неопределенности при оценивании параметров математических моделей кинетики сложных реакций. Следствием является неоднозначность решения обратной задачи [2].

Важно знать, какие из констант однозначно определяются по заданной структуре эксперимента, какие определяются только в виде функциональных комбинаций, количество независимых комбинаций и каков их явный вид. Если при всем этом число таких комбинаций меньше общего числа констант, то в технологических целях удобно иметь дело с моделями, содержащими меньшее число параметров.

В [3], [4] рассматривается данный вопрос, получены общие результаты. Основным аппаратом исследований является теория функций, матрицы Якоби частных производных от измеряемых величин.

Кинетическую модель чаще всего представляют в виде:

$$\frac{da}{dt} = f(a, k),$$

где a – вектор концентраций веществ, k – вектор кинетических констант, f выписываются в соответствии с законом действующих масс.

Если измеряются концентрации части веществ, то $a = (x', y)$, где x' и y – вектора измеряемых и неизменяемых веществ соответственно. Концентрация неизменяемых веществ определяется из некоторых дополнительных соотношений. Система кинетических уравнений приобретает вид:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = f_1(x', y, k) \\ f_2(x', y, k) = 0 \\ x'(0) = x'_0 \end{cases} \quad (1.1)$$

¹ Заведующий кафедрой математического моделирования, Башкирский государственный университет, г. Уфа; s.spivak@bashnet.ru.

² Докторант кафедры математического моделирования, Башкирский государственный университет, г. Уфа; ismagilovaas@ Rambler.ru.

$x' = x + F(x, \varepsilon)$, где функция $F(x, \varepsilon)$ включает в себе информацию о погрешности измерения, $0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_1$, где ε_1 – предельно допустимая погрешность эксперимента. Параметр ε входит в вектор определяемых параметров $k' = k'(k, \varepsilon)$.

Для решения задачи определения числа и вида нелинейных параметрических функций (НПФ) достаточно исследовать матрицу

$$U = \left(\frac{\partial f_1}{\partial k'} \right) - \left(\frac{\partial f_1}{\partial y} \right) \left(\frac{\partial f_2}{\partial y} \right)^{-1} \left(\frac{\partial f_2}{\partial k'} \right), \quad (1.2)$$

явный вид которой определяется правыми частями системы (1.1). Следовательно, существует ненулевая матрица A , зависящая от k и ε , такая, что $U \cdot A \equiv 0$. Если эта матрица найдена, то базис независимых частных решений системы

$$\frac{\partial \rho}{\partial k'} \cdot A = 0,$$

где $\rho_1(k, \varepsilon), \dots, \rho_m(k, \varepsilon)$ – система НПФ, m – число линейно независимых столбцов матрицы Якоби. Матрицу A называют матрицей связей.

Рассмотрим модельную реакцию:



Будем предполагать, что измеряются с погрешностью текущая концентрация исходного вещества A , продукта реакции B , т.е. $[x_1, x_2] = [A, B]$, $x'_i = x_i(1 + \varepsilon_i)$, $1 \leq i \leq 2$. Концентрации промежуточных веществ Z , AZ , BZ определяются из условий квазистационарности, т.е. $[y_1, y_2, y_3] = [Z, AZ, BZ]$.

Выпишем матрицы, входящие в выражение для U (1.2):

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial k} &= \begin{pmatrix} -x'_1 y_1 & 0 & 0 & -k_1 x_1 y_1 \end{pmatrix}, & \frac{\partial f_1}{\partial y} &= \begin{pmatrix} -k_1 x'_1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \frac{\partial f_2}{\partial k} &= \begin{pmatrix} -x'_1 y_1 & 0 & y_3 & -k_1 x_1 y_1 \\ x'_1 y_1 & -y_2 & 0 & k_1 x_1 y_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & \frac{\partial f_2}{\partial y} &= \begin{pmatrix} -k_1 x'_1 & 0 & k_3 \\ k_1 x'_1 & -k_2 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, \\ \left(\frac{\partial f_2}{\partial y} \right)^{-1} &= \frac{1}{\Delta} \begin{pmatrix} -k_2 & k_3 & k_2 k_3 \\ -k_1 x'_1 & -k_1 x'_1 - k_3 & k_1 k_3 x'_1 \\ k_1 x'_1 + k_2 & k_1 x'_1 & k_1 k_2 x'_1 \end{pmatrix}, & \Delta &= -k_1 k_2 k_3 x_1 y_1. \end{aligned}$$

Тогда матрица Якоби для $x'(x, \varepsilon)$ от $k'(k, \varepsilon)$ будет выглядеть следующим образом:

$$U = \frac{1}{\Delta} \begin{pmatrix} \frac{1}{k_1} (1 + \varepsilon) & \frac{y_2}{k_2 y_1} (1 + \varepsilon) & \frac{y_3}{k_3 y_1} (1 + \varepsilon) & 1 \end{pmatrix}.$$

Матрица связей A имеет вид

$$A = \begin{pmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2^2 \\ 0 & -k_3^2 \\ -(1 + \varepsilon_1) & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.4)$$

Получим два уравнения:

$$k_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial k_1} - (1 + \varepsilon_1) \frac{\partial \rho_1}{\partial \varepsilon_1} = 0, \quad k_2^2 \frac{\partial \rho_2}{\partial k_2} - k_3^2 \frac{\partial \rho_2}{\partial k_3} = 0,$$

частное решение которых можно представить системой

$$\rho_1 = k_1 (1 + \varepsilon_1), \quad \rho_2 = \frac{k_2 + k_3}{k_2 k_3}. \quad (1.5)$$

Пусть модель представлена в виде, содержащем только независимые параметры ρ_1 и ρ_2 . Пусть найдены численные значения ρ_1 и ρ_2 , удовлетворительно описывающие $x = (x_1, x_2)$. Тогда формулы (1.5) определяют интервал изменения ρ_1 в пределах величины погрешности измерений.

Данный подход, как видим, достаточно трудоемкий. Здесь речь идет об аналитических вычислениях с нелинейными выражениями.

Для устранения данной проблемы был предложен метод анализа информативности кинетических измерений, позволяющий решить задачу декомпозицией исходной системы на подсистемы меньшей размерности в числе, равном числу независимых маршрутов [5], [6]:

1. Нахождение маршрутов химической реакции, разложение исходной системы на подсистемы, соответствующим маршрутам.

2. Нахождение матрицы U для каждой из подсистем. Объединение U -матриц.

3. Нахождение базиса НПФ кинетических параметров для исходной системы.

Иначе говоря, предлагаемый алгоритм представляет собой декомпозицию системы по независимым маршрутам, определение числа и вида НПФ для исходной сложной системы эквивалентно анализу для нескольких систем, соответствующих независимым маршрутам. Справедлива теорема:

Т е о р е м а 1.1. *Совокупность стадий химической реакции можно разбить на подсистемы, в которые входят части стадий исходного механизма. Число таких подсистем равно числу независимых маршрутов. Объединение U -матриц для каждой подсистемы позволяет выписать U -матрицу всей системы и найти базис НПФ исходной сложной системы реакций.*

Для развития представлений о закономерностях сложных реакций оказалось весьма полезным применение теории графов. Она была использована многими авторами для иллюстрации и анализа механизмов сложных реакций, а также вывода кинетических уравнений. Далее предложен теоретико-графовый подход анализа идентифицируемости параметров математических моделей химической кинетики.

Напомним некоторые понятия из теории графов [7].

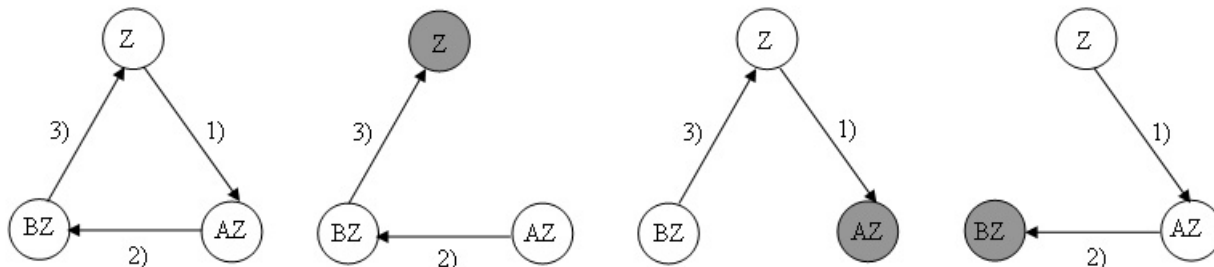
Совокупность ребер, продолжающих друг друга, называют цепью. Цепь, у которой начало и конец совпадают, называют циклом. Корневым деревом называют цепь, проходящую через все вершины графа к фиксированной вершине, называемой корнем, и в ней заканчивающейся. Величине каждого ребра дают количественную характеристику, называемую весом.

В качестве графической интерпретации М.И.Темкиным [8] введен граф химической реакции. Вершинами графа являются промежуточные вещества, ребрами – стадии. В случае линейной стадии ребро соединяет вершины, отвечающие промежуточным веществам, участвующим в этой стадии. Для интерпретации нелинейной стадии в рассмотрение введены вторичные ребра. На графе первичные ребра изображают в виде сплошной линии, вторичные – пунктирной. Под весом ребра графа химической реакции будем понимать удельную (на единицу промежуточного соединения или поверхностного центра) скорость реакции. Веса ребер, ведущих к корню дерева, для параллельных реакций складываются, а последовательные – перемножаются.

Итак, алгоритм нахождения параметров математических моделей следующий:

1. Нахождение цикла, построение корневых деревьев.
2. Нахождение весов корневых деревьев, веса циклического графа.
3. Выписывание стационарного кинетического уравнения.
4. Нахождение базиса НПФ.

На Рисунке 1.1 изображен граф и корневые деревья модельной реакции (1.3).



Р и с у н о к 1.1

Граф и корневые деревья механизма реакции (1.3)

Обозначим через w_i – скорость реакции i ($1 \leq i \leq 3$), v_i – вес дуги (скорость расходования/образования промежуточного вещества в i -й реакции), U – вес графа, $U = \sum_j U_j$, где U_j – вес j -дерева, т.е. дерева с корнем в вершине j ($j = Z, AZ, BZ$).

Выражения для весов дуг получаются, если скорости реакций разделить на концентрации участвующих в реакции промежуточных веществ. Скорости реакций записывают в соответствии с законом действующих масс.

$$\begin{aligned} w_1) &= k_1 x'_1 y_1, & w_2) &= k_2 y_2, & w_3) &= k_3 y_3 \\ v_1) &= k_1 x'_1, & v_2) &= k_2, & v_3) &= k_3 \\ U_Z &= v_2 v_3, & U_{AZ} &= v_3 v_1, & U_{BZ} &= v_1 v_2 \end{aligned}$$

Используя правило Мэсона для нахождения концентраций промежуточных веществ, можно получить стационарное кинетическое уравнение. Для рассматриваемой модельной реакции (1.3) скорость любой стадии равна скорости расходования вещества A или скорости образования вещества B .

Таким образом,

$$\begin{aligned} R &= \frac{v_2 U_{AZ}}{U_Z + U_{AZ} + U_{BZ}} = \frac{v_1 v_2 v_3}{v_2 v_3 + v_3 v_1 + v_1 v_2} \\ R &= \frac{k_1 k_2 k_3 x'_1}{k_1 (k_2 + k_3) x'_1 + k_2 k_3} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Ясно, что

$$\frac{\partial \rho}{\partial k} = -\frac{1}{\Delta} \begin{pmatrix} x_1 & x_1^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_2 k_3 (1 + \varepsilon_1) & 0 & 0 & k_1 k_2^2 k_3^2 \\ 0 & k_1^2 k_3^2 (1 + \varepsilon_1)^2 & k_1^2 k_2^2 (1 + \varepsilon_1)^2 & 0 \end{pmatrix}$$

где $\Delta = -k_1 k_2 k_3 x_1 y_1$.

Легко видеть, что решение (1.6) можно выразить в виде

$$Q(k') = \begin{pmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2^2 \\ 0 & -k_3^2 \\ -(1 + \varepsilon_1) & 0 \end{pmatrix}$$

Матрица $Q(k')$ полностью совпадает с матрицей связи A (1.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спивак С.И., Горский В.Г., “О полноте доступных кинетических измерений при определении констант скоростей сложной химической реакции”, *Химическая физика*, 1982, № 2(1), 237–243.
2. Спивак С.И., Горский В.Г., “Неединственность решения задачи восстановления кинетических констант”, *Доклады АН СССР*, 1981, № 2(257), 412.
3. Горский В.Г., Спивак С.И., “Исследование идентифицируемости параметров – один из важнейших этапов построения математических моделей в химии”, *Журнал структурной химии*, 1988, № 6(29), 119.
4. Спивак С.И. Тимошенко В.И., Слинько М.Г., “Методы построения кинетических моделей стационарных реакций”, *Химическая промышленность*, 1979, № 3, 33.
5. Спивак С.И., Исмагилова А.С., “Метод анализа информативности кинетических измерений при определении параметров кинетических моделей химической кинетики”, *Журнал СВМО*, 2010, № 4(12), 51–58.
6. Альбина Исмагилова, Семен Спивак, *Обратные задачи химической кинетики. Каталитические реакции*, LAP LAMBERT Academic Publishing, Germany, 2013.
7. Харари Фрэнк, *Теория графов*, КомКнига, М., 2006.
8. Темкин М.И., *Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. Кинетика стационарных сложных реакций*, Наука, М., 1970.

Decomposition of systems of the differential equations of chemical kinetics on the basis of the graph theory

© S. I. Spivak³ A. S. Ismagilova⁴

Abstract. The subject of the given paper research is inverse problems of chemical kinetics. The inverse problem is determining rate constants of elementary steps based on the experimental data of the substance concentrations involved in the reaction. The main result is developing a methodology of kinetic measuring informativity analysis when solving the inverse problems. This methodology makes it possible to find the number and type of independent combinations of reaction rate constants.

Key Words: Inverse problems, informativity, model parameters, basis of parametric functions, graph of chemical reaction.

³ Manager by the department of mathematical modeling, Bashkir State University, Ufa; s.spivak@bashnet.ru.

⁴ Doctoral student by the department of mathematical modeling, Bashkir State University, Ufa; ismagilovaas@rambler.ru.