

Имеем систему линейных уравнений $AX = B$. A и B определены экспериментальным путем. $A = (a_{ij})$ и $B = (b_i)$, $i = 1, \dots, m, j = 1, \dots, n$. Неизвестными модели являются концентрации X .

Предположим, что нахождение X стандартными методами дает результаты, не удовлетворяющие некоторым ограничениям модели из-за наличия неточностей в экспериментальных данных. В этом случае для определения приближенного решения предлагается метод, который заключается в сведении исходной системы линейных уравнений к задаче линейного программирования [3]. При этом предполагается, что на параметры модели X наложены условия неотрицательности. Будем считать, что параметры модели удовлетворяют некоторой заданной системе ограничений $CX \geq D$, наличие которой, например, обусловлено необходимостью соблюдения материального баланса. Определение параметров модели X , удовлетворяющих всем ограничениям модели, будем осуществлять на основе задачи линейного программирования (5), в которой целевая функция задает предельно допустимую погрешность аппроксимации измерений ξ :

$$\begin{aligned} \xi &\rightarrow \min \\ |AX - B| &\leq \xi \\ CX &\geq D \\ X &\geq 0 \end{aligned} \tag{5}$$

где $C = (c_{lj})$ – матрица, состоящая из коэффициентов при параметрах модели в системе ограничений ($l = 1, \dots, k, j = 1, \dots, n$), $D = (d_i)$ – вектор-столбец, элементы которого – концы промежутков значений параметров модели ($l = 1, \dots, k$), $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$ – параметры модели, ξ – предельно допустимая погрешность описания измерений.

Предположим, что в каждом элементе матрицы A и столбца B присутствуют погрешности. Получить истинные значения A' и B' можно умножением каждого элемента A и B на неизвестные коэффициенты.

$$A' = \begin{pmatrix} \gamma_{11}a_{11} & \dots & \gamma_{1m}a_{1m} \\ \dots & \dots & \dots \\ \gamma_{m1}a_{m1} & \dots & \gamma_{mm}a_{mm} \end{pmatrix},$$

$$B' = \begin{pmatrix} \delta_1 b_1 \\ \dots \\ \delta_m b_m \end{pmatrix}.$$

В случае наличия погрешности одновременно в A и B задача (5) становится нелинейной. Если известен вектор X , расчет погрешностей γ и δ можно осуществлять на основе следующего алгоритма.

Алгоритм определения содержания фуллерена и его производных в смесях содержит следующие шаги.

1. Рассчитываются предельно допустимая погрешность аппроксимации ξ и поправочные коэффициенты γ и δ .

$$\xi \rightarrow \min$$

$$|A'\bar{x} - B'| \leq \bar{\tau}$$

$$|\delta_i - 1| \leq \xi, i = \overline{1, m} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} |\gamma_{ij} - 1| &\leq \xi, i, j = \overline{1, m} \\ \delta_i \geq 0, \gamma_{ij} &\geq 0, \xi \geq 0, i, j = \overline{1, m} \end{aligned}$$

В задаче (6) $\bar{\tau}$ – заданный порог точности в уравнениях Фирордта. Оптимальное значение целевой функции обозначим ξ^* .

2. При фиксированной предельно допустимой погрешности аппроксимации рассчитываются минимальные и максимальные значения каждого поправочного коэффициента.

$$\begin{aligned} \gamma_{ij} \rightarrow \min(\gamma_{ij} \rightarrow \max, \delta_i \rightarrow \min, \delta_i \rightarrow \max), i, j = \overline{1, m} \\ |A'\bar{x} - B'| \leq \bar{\tau} \\ |\delta_i - 1| \leq \xi^*, i = \overline{1, m} \\ |\gamma_{ij} - 1| \leq \xi^*, i, j = \overline{1, m} \\ \delta_i \geq 0, \gamma_{ij} \geq 0, i, j = \overline{1, m} \end{aligned}$$

Таким образом, для каждого коэффициента получим интервалы значений $[ymin_{ij}; ymax_{ij}]$, $i = \overline{1, m}, j = \overline{1, n}$.

(На последующих этапах осуществляется уточнение интервалов значений искомых параметров.)

3. Посчитаем длину интервалов для каждого параметра.

$$\Delta_{ij} = ymax_{ij} - ymin_{ij}, i = \overline{1, m}, j = \overline{1, n}.$$

4. Если $\Delta_{ij} < 0.1$, будем считать, что параметр γ_{ij} не сильно изменяется и может быть зафиксирован.

Далее выполняются следующие итерации сначала из минимальной, затем из максимальной точки.

1 итерация

5. Зафиксируем все γ_{ij} , у которых $\Delta_{ij} < 0.1$, равными $ymin_{ij}(ymax_{ij}), i = \overline{1, m}, j = \overline{1, n}$. Остальные параметры γ_{ij} отсортируем по возрастанию Δ_{ij} . Разделим их на 2-4 группы по 2-4 параметра в каждом (внутри одной группы должны быть γ_{ij} с близкими значениями Δ_{ij}).

6. Зафиксируем все значения γ_{ij} равными $ymin_{ij}(ymax_{ij})$, кроме параметров первой группы. Будем решать задачи линейного программирования, подставляя разные значения параметров для первой группы. Рассмотрим наборы значений параметров первой группы, для которых получилось наименьшее значение ξ . Получим новый диапазон $[y^*min_{ij}; y^*max_{ij}]$ для параметров первой группы.

Возможные варианты:

- 1) $[y^*min_{ij}; y^*max_{ij}] \subset [ymin_{ij}; ymax_{ij}]$;
- 2) $y^*min_{ij} = y^*max_{ij}$ (нашлось точечное значение);
- 3) $[y^*min_{ij}; y^*max_{ij}] = [ymin_{ij}; ymax_{ij}]$.

Повторим эту процедуру для каждой группы (все значения γ_{ij} фиксируются равными $ymin_{ij}(ymax_{ij})$, параметры группы варьируются в диапазоне $[ymin_{ij}; ymax_{ij}]$).

В результате получим новые диапазоны $[y^*min_{ij}; y^*max_{ij}]$ для всех параметров всех групп, $i = \overline{1, m}, j = \overline{1, n}$.

2 итерация

5* шаг. Повторяем 5 шаг. Кроме параметров, зафиксированных на 5 шаге, зафиксируем параметры, у которых $y^*min_{ij} = y^*max_{ij}$ (если такие есть).

6* шаг. Повторяем 6 шаг, заменяя на $[ymin_{ij}; ymax_{ij}]$ на $[y^*min_{ij}; y^*max_{ij}]$, $[y^*min_{ij}; y^*max_{ij}]$ на $[y^{**}min_{ij}; y^{**}max_{ij}]$.

Повторяем шаги 5-6, пока все интервалы по всем параметрам всех групп не совпадут с интервалами предыдущей итерации:

$$[y^{*...*}min_{ij}; y^{*...*}max_{ij}] = [y^{*...*}min_{ij}; y^{*...*}max_{ij}], i = \overline{1, m}, j = \overline{1, n}$$

(слева количество звездочек равно номеру итерации, справа количество звездочек равно номеру предыдущей итерации).

Из всех, полученных наборов интервалов $[y^*min_{ij}; y^*max_{ij}]$, $[y^{**}min_{ij}; y^{**}max_{ij}]$, \dots , $[y^{*...*}min_{ij}; y^{*...*}max_{ij}]$ (количество звездочек равно номеру итерации), $i = \overline{1, m}, j = \overline{1, n}$, выбираем набор интервалов, при котором получается наименьшее значение ξ .

Проведена численная реализация разработанного алгоритма. Получены количественные оценки погрешностей экспериментально определенных коэффициентов экстинкции и оптической плотности раствора, содержащих в себе неточности измерений. Рассчитаны концентрации компонентов в фуллеренсодержащих смесях с учетом найденных погрешностей. Анализ полученных результатов показал, что применение предлагаемого алгоритма позволяет скорректировать значения погрешностей в экспериментальных данных.

Литература

1. Спивак С. И., Кантор О. Г., Юнусова Д. С., Кузнецов С. И., Колесов С. В. Предельно допустимые оценки расчета параметров физико-химических моделей. Доклады Академии наук. 2015. Т. 464, № 4. С. 437-439.
2. Спивак С. И., Кантор О. Г., Юнусова Д. С. КИдентификация и информативность моделей количественного анализа многокомпонентных смесей // Журнал СВМО. 2016. Т. 18, № 3. С. 153-163.
3. Spivak S, Kantor O, Yunusova D. International Conference «Stability and Control Processes» in Memory of V.I. Zubov (SCP) // Saint Peterrsburg: Institute of Electrical and Electronics Engineers. 2015. P. 603-605.

MSC2010 93A30

Mixtures of Fulleren-Containing Products Data Analysis

B.L. Khashper ¹, S.I. Spivak ¹, O.G. Kantor ², S.V. Kolesov ³

Bashkir State Univerdity ¹, Ufa State Petroleum Technical University ², Institute of Organic Chemistry, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences ³