

Учреждение Российской академии наук  
Институт химической кинетики и горения СО РАН

Препринт N 55

Коломеец А.В.

«SPARK»  
Программа обработки кинетических данных  
лазерного импульсного фотолиза

Software for Photochemical kinetic Analysis using  
Runge-Kutta method with global optimization



Новосибирск 2011 г.

## **Аннотация**

В лаборатории фотохимии Института химической кинетики и горения СО РАН разработана программа, предназначенная для обработки экспериментальных кинетических кривых изменения оптической плотности, зарегистрированных методом лазерного импульсного фотолиза, в рамках заданной схемы дифференциальных уравнений. В основе программы лежит метод Рунге-Кутты четвертого порядка в сочетании с алгоритмами глобальной оптимизации. Программа позволяет осуществлять автоматическую подгонку нескольких типов входных параметров (константы скоростей, коэффициенты экстинкции, начальные концентрации).

# Содержание

<b>Назначение программы</b>	5
<b>Общее описание возможностей программы</b>	5
<b>Область применения и ограничения</b>	6
<b>Об авторе</b>	7
<b>Лицензия</b>	7
<b>Установка программы</b>	7
<b>Обновления</b>	7
<b>1. Интерфейс программы и функциональные возможности</b>	8
1.1. Основной интерфейс	8
1.1.1. Описание панели Toolbar	9
1.1.2. Описание сектора Graph panel	10
1.1.3. Описание панели Model	11
1.1.4. Описание панели Kinetic Curve Edit	11
1.1.5. Описание панели Constants	11
1.1.6. Описание панели Equations	11
1.1.7. Описание панели Options	12
1.2. Интерфейс визуализации временного среза кинетических кривых (Spec section)	14
1.3. Интерфейс для работы с оптическими спектрами (Set abs)	16
1.3.1. общий вид и описание	16
1.3.2. Установка значений коэффициентов экстинкции	18
1.3.3. Управление масштабом	19
1.4. Интерфейс для автоматической аппроксимации входных параметров (Global fit)	20
1.5. Интерфейс для автоматической аппроксимации входных параметров с расширенными настройками (Global fit)	22
1.6. Интерфейс для установки пределов изменения варьируемых параметров (Set limits)	23
1.7. Интерфейс для создания взаимосвязи между значениями исходных концентраций (Xi(0) Relations)	25
<b>2. Примеры использования программы</b>	26
2.1. Формат загружаемых файлов	26
2.2. Формат записи дифференциальных уравнений	26
2.3. Загрузка и обработка кинетических кривых	28
2.4. Автоматическая аппроксимация параметров	32
2.5. Управление интерфейсом для работы с оптическими спектрами (Set Abs)	34

2.5.1. Создание оптического спектра	34
2.5.2. Загрузка оптического спектра из файла	35
2.6. Советы по использованию программы	37
<b>3. Описание алгоритмов</b>	38
3.1. Метод Рунге-Кутты четвертого порядка.	38
3.2. Выбор алгоритма для оптимизации входных параметров	40
3.3. Расчет оптимальных значений коэффициентов экстинкции	43
3.4. Алгоритм «Gradient descent»	45
3.5. Алгоритм «Direct»	47
3.6. Комбинированные алгоритмы	50
3.6.1. Комбинированный алгоритм «Gradient»	51
3.6.2. Комбинированный алгоритм «Direct»	52
3.6.3. Алгоритм оптимизации значений начальных концентраций	53
3.7. Расчет погрешности параметров	54
<b>Заключение</b>	55
<b>Список литературы</b>	56

## Назначение программы

Данная программа предназначена для обработки экспериментальных кинетических кривых изменения оптической плотности, зарегистрированных методом лазерного импульсного фотолиза, в рамках заданной схемы дифференциальных уравнений. В основе программы лежит метод Рунге-Кутты четвертого порядка в сочетании с алгоритмами глобальной оптимизации. Необходимость создания программы такого типа связана с неудобством осуществления численного решения уравнений химической кинетики с использованием уже существующих математических пакетов (Mathlab, Mathcad, Maple, Mathematica и др.). Перечисленные математические пакеты не предоставляют пользователю полноценный интерфейс для исследования кинетических кривых. Для большинства задач фотохимии и химической кинетики количество варьируемых параметров (константы скорости, коэффициенты экстинкции на разных длинах волн, начальные концентрации участников процессов) может достигать нескольких сотен, что обуславливает необходимость создания специализированного программного пакета для реализации автоматического поиска оптимальных значений входных параметров.

## Общее описание возможностей программы:

- Решение системы дифференциальных уравнений с заданными параметрами для неограниченного количества кинетических кривых.
- Автоматический поиск оптимальных значений входных параметров в рамках указанной схемы дифференциальных уравнений для конкретного набора кинетических кривых.
- Возможность сохранения и загрузки расчетной модели\* и рабочего проекта\*\*.
- Загрузка спектров оптического поглощения из внешних файлов (.csv, .txt) и последующее использование в качестве входных параметров.

\*В расчетную модель входят: вид дифференциальных уравнений, значения констант скоростей реакций, начальные концентрации компонент, толщина кюветы.

\*\*В рабочий проект входят: экспериментальные кинетические кривые, диапазоны фитирования для каждой кинетической кривой, параметры расчетной модели и значения коэффициентов экстинкции участников реакций на всех доступных длинах волн.

## **Область применения и ограничения**

Основной областью применения данного программного продукта является исследование фотохимических процессов в жидкой фазе, протекающих преимущественно в наносекундном и более длительных временных диапазонах. Экспериментальные данные загружаются в виде кинетических кривых изменения оптической плотности, полученных методом лазерного импульсного фотолиза с регистрацией на разных длинах волн либо в результате конвертирования стационарных оптических спектров. Анализ экспериментальных данных включает в себя определение значений констант скоростей промежуточных реакций и спектральных характеристик всех участников процессов.

Следует отметить, что данная программа может быть использована для обработки кинетических кривых, зарегистрированных нефотохимическими методами (изменение давление в системе, динамика в спектре ЭПР и т.д.).

Важно отметить, что существует ряд ограничений в использовании данного программного обеспечения. Программа не предназначена для обработки данных по оптической люминесценции. Отсутствие в программе функции расчета свертки по импульсу, компенсации разброса скоростей (group velocity dispersion) и учета релаксационных взаимодействий с сольватной оболочкой не позволяет использовать данный продукт для обработки экспериментальных данных фемтосекундной спектроскопии. Обработка кинетических процессов, поведение которых не может быть описано с помощью схемы дифференциальных уравнений (например, вероятностные процессы релаксации в твердой фазе), также представляет существенные трудности.

## Об авторе

Программа разработана сотрудником лаборатории фотохимии Института химической кинетики и горения СО РАН Коломеецом Александром Викторовичем.

## Лицензия

Программа распространяется в рамках лицензии GNU GPL (<http://www.gnu.org/licenses/gpl.html>). Автор не несет ответственность за результаты, полученные с использованием программы, а также за возможный ущерб, нанесенный компьютеру или хранящейся на нем информации. Связаться с автором или сообщить о некорректной работе программы или возникающих ошибках можно по электронному адресу [kolomeets@live.ru](mailto:kolomeets@live.ru).

## Установка программы

Данная программа написана на языке Java. Для обеспечения работоспособности программы необходимо, чтобы на компьютере была установлена Java Platform JDK 6 (или более поздняя версия), которую можно скачать на сайте:

<http://www.oracle.com/technetwork/java/javase/downloads/index.html>.

## Обновления

Обновления программы можно скачать на сайте:  
<http://code.google.com/p/spark-photochem/>

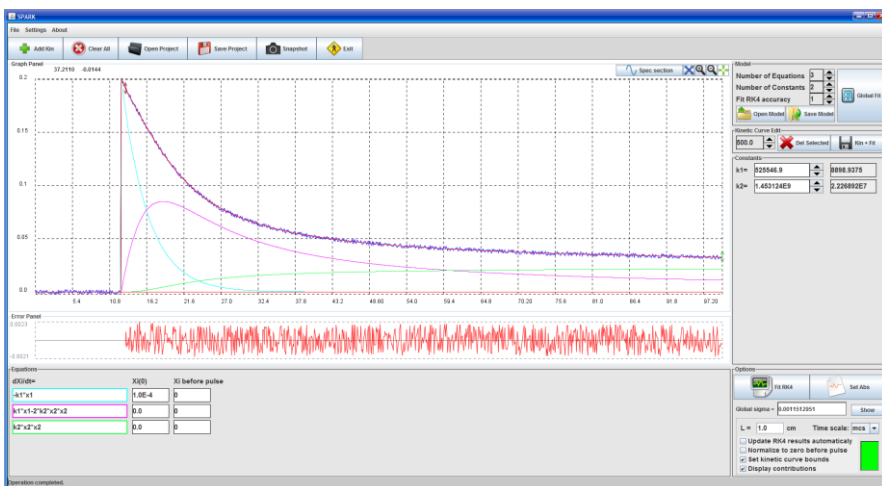
## 1. Интерфейс программы и функциональные возможности

Программа предоставляет пользователю широкий спектр инструментов для полноценной обработки экспериментально полученных кинетических кривых. В этом разделе описаны функциональные возможности, предоставляемые интерфейсом программы.

## 1.1. Основной интерфейс.

Окно основного интерфейса программы разделено на несколько рабочих областей (Рис. 1.1):

- **Toolbar** – содержит кнопки для добавления новых кинетических кривых, загрузки нового или сохранения текущего проекта.
- **Graph Panel** - окно для вывода кинетических кривых.
- **Error Panel** – окно для вывода значений отклонения экспериментальных данных от расчетных кривых.
- **Model** – панель для управления параметрами расчетной схемы (подробнее ниже).
- **Constants** – панель, содержащая значения констант скоростей реакций.
- **Equations** – панель, содержащая информацию о системе дифференциальных уравнений и начальных концентрациях участников реакций.
- **Options** – дополнительные опции для настройки расчетной модели.









*Рис. 1.1. Общий вид программы “SPARK”.*








### 1.1.1. Описание панели Toolbar

Описание элементов панели Toolbar представлено в таблице:

Элемент	Описание
 Add Kin	Добавление новых кинетических кривых.
 Clear All	Удаление всех кинетических кривых.
 Open Project	Загрузка нового проекта.
 Save Project	Сохранение текущего проекта.
 Snapshot	Снимок панели Graph Panel с последующим сохранением изображения в файл.
 Exit	Выход из программы.

### 1.1.2. Описание сектора Graph Panel

Элемент	Описание
	Вызов интерфейса для настройки границ видимой области изображения (Рис. 1.2)
	Уменьшение масштаба изображения.
	Увеличение выделенного участка графика (выделение производится мышью с зажатой левой клавишей, Рис. 1.3).
	Масштабирование изображения для отображения всех точек кинетических кривых (аналогично нажатию правой клавиши мыши).
 Spec section	Вызов интерфейса для визуализации временного среза экспериментальных и расчетных кинетических кривых (см. п. 1.2).

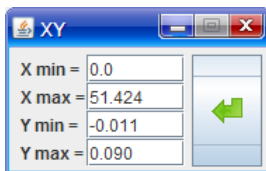


Рис. 1.2. Интерфейс для настройки границ видимой области графика.

**Дополнительные возможности:**

- Перемещение мыши с зажатой клавишей Scroll позволяет смещать изображение по осям X и Y.
- Нажатие правой клавиши мыши восстанавливает исходный масштаб изображения.

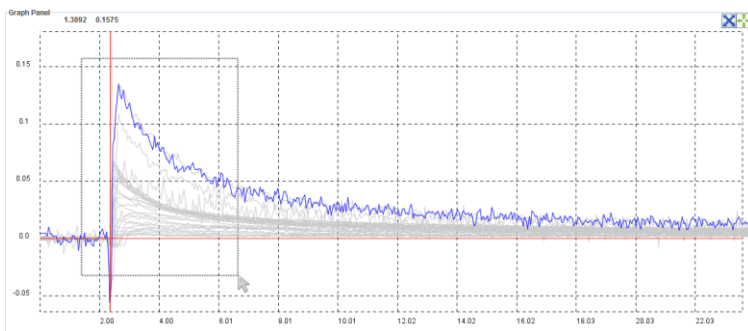
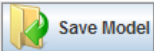
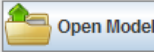



Рис. 1.3. Пример выделения области графика.




### 1.1.3. Описание панели Model

Элемент	Описание
Number of Equations 2 Number of Constants 1	Установка количества дифференциальных уравнений в системе и констант скоростей реакций.
Fit RK4 accuracy 1	Точность решения системы дифференциальных уравнений методом Рунге-Кутты 4-го порядка. Увеличение данного значения соответствует уменьшению шага интегрирования (см. п. 3.1).*
 Save Model	Сохранение текущей расчетной модели.
 Open Model	Загрузка ранее сохраненной расчетной модели.

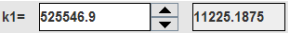
	Вызов интерфейса для автоматической аппроксимации входных параметров (см. п. 1.4).
---	--

**\*Примечание:** Точность решения системы дифференциальных уравнений целесообразно повышать только в случае высоких значений констант скоростей реакций. Например, при  $k_1 > 10^7$  (константа скорости мономолекулярной реакции) и  $k_2 > 5 \times 10^{10}$  (константа скорости бимолекулярной реакции).


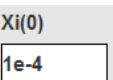
#### 1.1.4. Описание панели Kinetic Curve Edit

Элемент	Описание
	Перемещение по доступным длинам волн с выделением соответствующей кинетической кривой.
	Удаление выделенной экспериментальной кинетической кривой.
	Сохранение выделенной экспериментальной и соответствующей ей расчетной кинетических кривых в буфер обмена (clipboard). Позволяет переносить результаты фитирования в программы типа “ORIGIN” и “Excel”.

#### 1.1.5. Описание панели Constants



Элемент	Описание
	Отображает текущее значение константы скорости и погрешность (справа). Нажатие кнопки со стрелкой приводит к уменьшению/увеличению значения константы скорости на 5%.


#### 1.1.6. Описание панели Equations

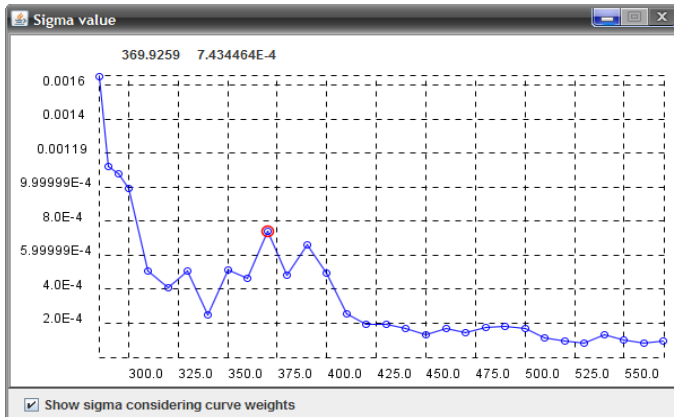
Элемент	Описание
	Область для записи дифференциального уравнения (см. п. 2.2).
	Область для введения значения концентрации компонента X с номером i в начальный момент времени сразу после лазерного импульса.

<div> <div>Xi before pulse</div> <div>0</div> </div>	Область для введения значения концентрации компонента X с номером i до облучения светом лазера.
--	---

### 1.1.7. Описание панели Options

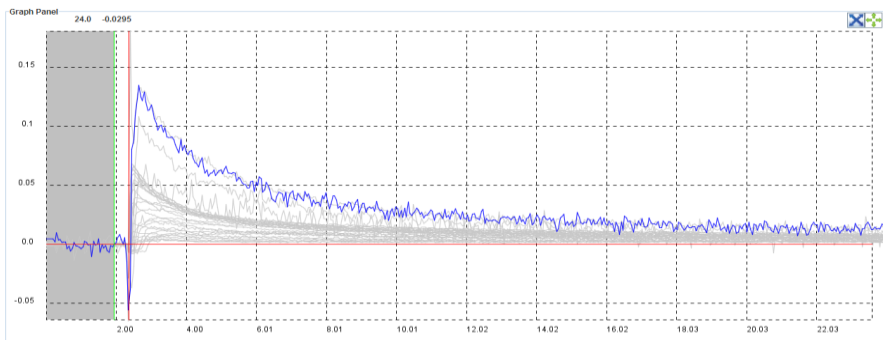
Элемент	Описание
	Осуществление однократного расчета заданной системы дифференциальных уравнений с указанными входными параметрами методом Рунге-Кутты 4-го порядка.
	Вызов интерфейса для работы с коэффициентами экстинкции участников реакций и оптическими спектрами (см. п. 1.3).
Global sigma = <input type="text" value="4.203568E-4"/>	Значение среднеквадратичного отклонения расчетных значений от экспериментальных кинетических кривых (см. п. 2.2).
<input type="button" value="Show"/>	Визуализация зависимости среднеквадратичного отклонения от длины волны (Рис. 1.4).
L = <input type="text" value="1"/> cm	Оптическая толщина кюветы, указанная в сантиметрах.
Time scale: <input type="text" value="mcs"/> ▾	Временной диапазон (для указания единиц измерения на оси абсцисс графика кинетической кривой).
<input checked="" type="checkbox"/> Update RK4 results automatically	При активировании данной опции любые изменения значений констант скоростей (нажатием кнопок со стрелками) либо коэффициентов экстинкции интермедиатов приводят к автоматическому обновлению результатов решения системы дифференциальных уравнений.
<input checked="" type="checkbox"/> Normalize to zero before pulse	Данная опция позволяет индивидуально для каждой кинетической кривой определить нулевой уровень в области до лазерного импульса (Рис. 1.5).*
<input checked="" type="checkbox"/> Set kinetic curve bounds	Позволяет устанавливать границы фитирования для каждой кинетической кривой. При активировании данной опции на каждой кривой появляются два маркера, двигая которые следует установить необходимый диапазон (Рис. 1.1).

<input checked="" type="checkbox"/> <b>Display contributions</b>	Визуализация индивидуальных вкладов каждого участника процессов в суммарную расчетную кинетическую кривую (Рис 1.1)
	Индикатор правильного положения маркеров. Меняет цвет на красный, если один из маркеров находится левее нулевого момента времени (красная вертикальная линия).



*Рис.1.4. Визуализация зависимости среднеквадратичного отклонения от длины волны.*

**\*Примечание:** при активировании опции ☒ **Normalize to zero before pulse** в области отображения кинетических кривых (Graph Panel) появляется вертикальная зеленая линия (Рис. 1.5). Регулируя положение этой линии, сообщите программе область кинетической кривой до лазерного импульса.



*Рис.1.5. Установка области до лазерного импульса.*

## 1.2. Интерфейс для визуализации временного среза кинетических кривых (Spec section)

Интерфейс “Spec section” предназначен для визуализации профиля экспериментальных и расчетных значений оптической плотности на всех доступных длинах волн. Позволяет демонстрировать спектральный вклад каждого из участников процессов в заданный момент времени.

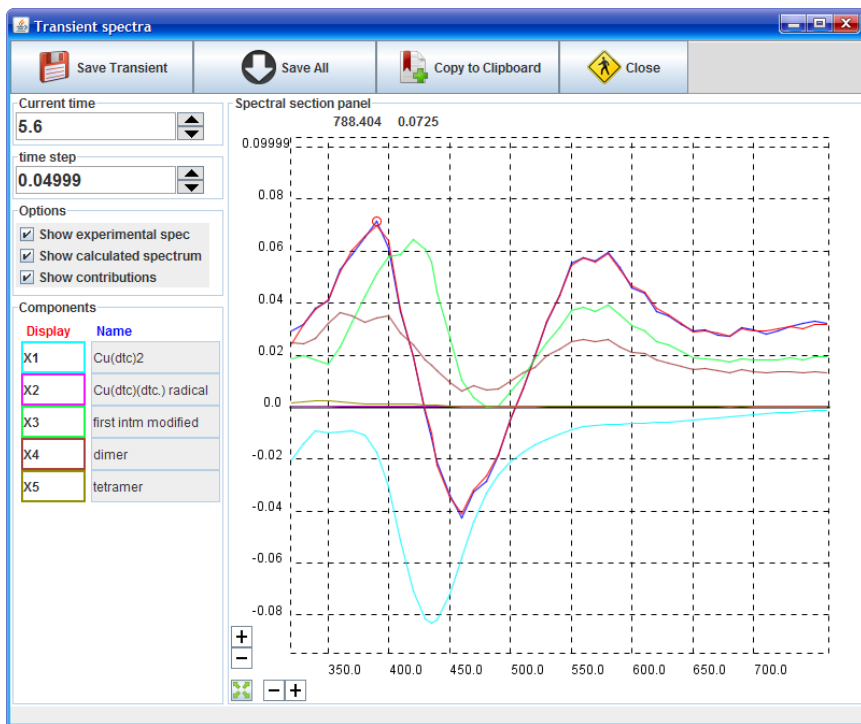


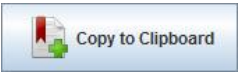



Рис.1.6. Вид интерфейса визуализации временного среза кинетических кривых.

Элемент	Описание
 Save Transient	Сохранение спектрального среза экспериментальных кинетических кривых в файл (*.txt).
 Save All	Сохранение спектральных срезов всех выбранных типов кинетических кривых в файл (*.txt).

	Копирование в буфер обмена всех спектральных срезов, отображенных на панели “Spectral section panel” в данный момент.												
	Закрытие окна интерфейса.												
<div>           Current time  <input type="text" value="5.6"/> </div>	Текущий момент времени.*												
<div>           time step  <input type="text" value="0.04999"/> </div>	Временной шаг.												
<div>           Options  <input checked="" type="checkbox"/> Show experimental spec  <input checked="" type="checkbox"/> Show calculated spectrum  <input checked="" type="checkbox"/> Show contributions         </div>	Выбор типа спектрального среза. Позволяет визуализировать профиль для экспериментальных и расчетных кинетических кривых, а также спектральный вклад каждого из участников процессов в заданный момент времени.												
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Display</th><th>Name</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X1</td><td>Cu(dtc)2</td></tr> <tr> <td>X2</td><td>Cu(dtc)(dtc.) radical</td></tr> <tr> <td>X3</td><td>first intm modified</td></tr> <tr> <td>X4</td><td>dimer</td></tr> <tr> <td>X5</td><td>tetramer</td></tr> </tbody> </table>	Display	Name	X1	Cu(dtc)2	X2	Cu(dtc)(dtc.) radical	X3	first intm modified	X4	dimer	X5	tetramer	Отображает список доступных соединений $X_i$ и цвет линии графика соответствующего спектрального вклада.
Display	Name												
X1	Cu(dtc)2												
X2	Cu(dtc)(dtc.) radical												
X3	first intm modified												
X4	dimer												
X5	tetramer												

**\*Примечание:** изменить текущий момент времени можно также с помощью вертикальной линии синего цвета, которая появляется в панели отображения кинетических кривых (“Graph Panel”) после вызова данного интерфейса.

## 1.3. Интерфейс для работы с оптическими спектрами (Set Abs)

### 1.3.1. Общий вид и описание

Интерфейс “Set Abs” предназначен для создания и визуализации спектров зависимости коэффициентов экстинкции (в единицах  $M^{-1}cm^{-1}$ ) участников реакций от длины волны.

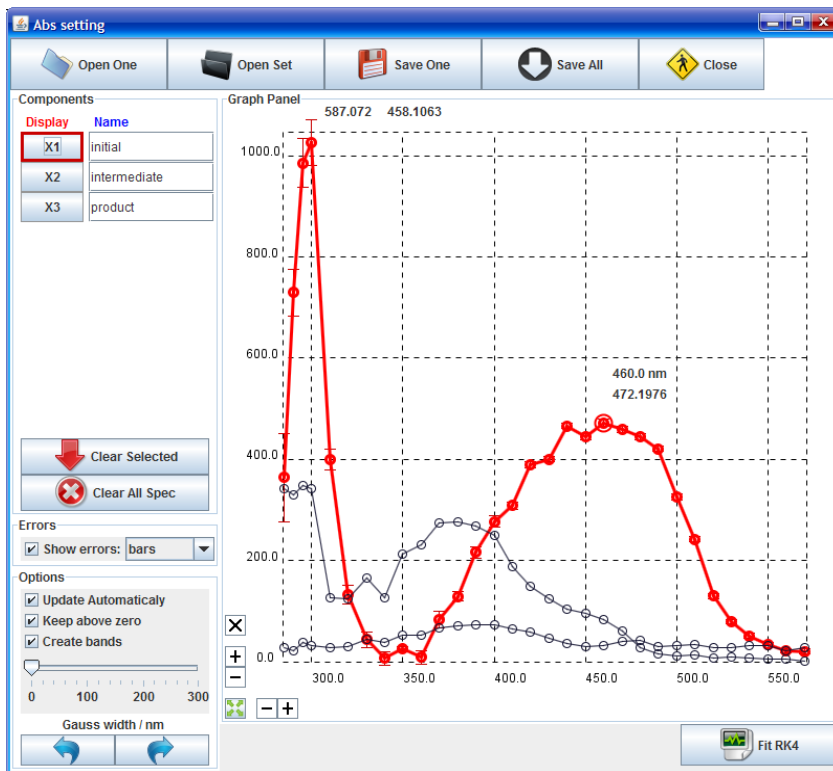
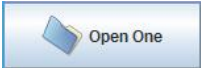




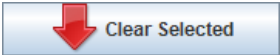
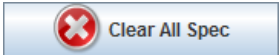
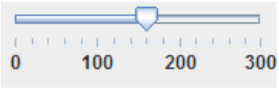





Рис.1.7. Вид интерфейса для работы с оптическими спектрами.

Элемент	Описание
	Загрузка одного оптического спектра из файла формата *.txt, *.asc или *.csv.
	Загрузка нескольких ранее созданных оптических спектров из файла формата

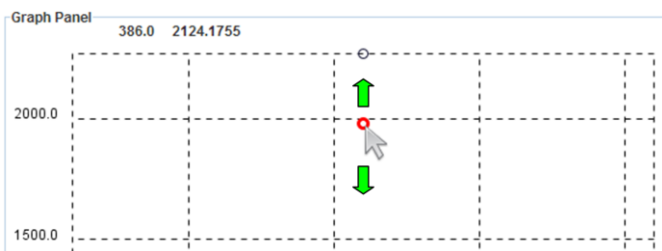


	*.spec (формат генерируется данной программой). Также загружаются названия соединений $X$ .								
	Сохранение выделенного оптического спектра вместе с названием соединения $X$ (в формате *.txt).								
	Сохранение всех спектров в файл формата *.spec.								
	Закрытие окна интерфейса для работы с оптическими спектрами.								
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Display</th><th>Name</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X1</td><td>initial</td></tr> <tr> <td>X2</td><td>intermediate</td></tr> <tr> <td>X3</td><td>product</td></tr> </tbody> </table>	Display	Name	X1	initial	X2	intermediate	X3	product	Отображает доступные соединения $X_i$ и их названия.
Display	Name								
X1	initial								
X2	intermediate								
X3	product								
	Обнуление значений коэффициентов экстинкции для выделенного спектра.								
	Обнуление значений коэффициентов экстинкции для всех спектров.								
<div>Errors</div> <input checked="" type="checkbox"/> Show errors: bars	Визуализации погрешности для рассчитанных коэффициентов экстинкции.								
<input checked="" type="checkbox"/> Update Automatically	При активировании данной опции любые изменения значений констант скоростей (нажатием кнопок со стрелками) либо коэффициентов экстинкции интермедиатов приводят к автоматическому обновлению результатов решения системы дифференциальных уравнений.								
<input checked="" type="checkbox"/> Keep above zero	Предотвращение возникновения коэффициентов экстинкции с отрицательным значением.								
<input checked="" type="checkbox"/> Create bands	Включение режима создания полос оптического поглощения Гауссовой формы.								

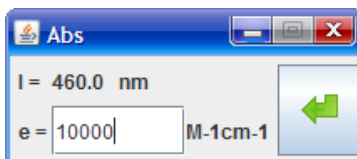
 <p>Gauss width / nm</p>	<p>Установка значения ширины на полувысоте (в нм) для создаваемой оптической полосы.</p>
	<p>Отмена предыдущего действия (undo).</p>
	<p>Повторение отмененного действия (redo).</p>
	<p>Осуществление однократного расчета заданной системы дифференциальных уравнений с указанными входными параметрами.</p>

### 1.3.2. Установка значений коэффициентов экстинкции

Значение коэффициента экстинкции для выбранного соединения X устанавливается смещением соответствующей точки спектра с помощью мыши с зажатой левой клавишей:







Для установки точного значения необходимо дважды кликнуть левой клавишей мыши на точку спектра. Последнее действие вызовет интерфейс:



Использование вышеуказанного интерфейса в режиме создания полос Гауссовой формы (Create bands) позволит сгенерировать полосу поглощения с заданной полушириной (определяется слайдером “Gauss width / nm”) и высотой, равной введенному значению.

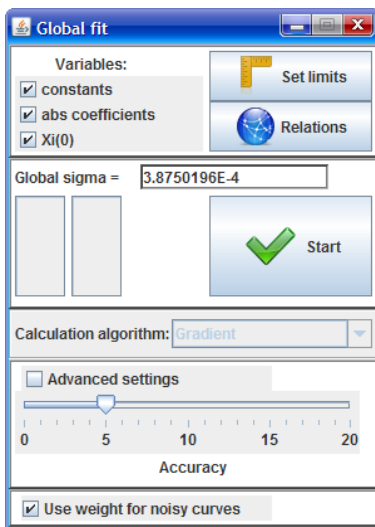
### 1.3.3. Управление масштабом

Элемент	Описание
	Увеличение масштаба по оси X или Y.
	Уменьшение масштаба по оси X или Y.
	Масштабирование с отображением всех оптических спектров.
	Переход в режим «пропорциональное изменение всего спектра». В этом режиме смещение одной точки приводит к пропорциональному смещению всего спектра. При этом в нижней части окна появляется надпись: <b>Multiply mode is ON!</b> *



**\*Примечание:** режим «пропорциональное изменение всего спектра» позволяет конвертировать загруженные оптические спектры из координат Absorbance–wavelength в координаты  $\epsilon$  – wavelength (см. п. 2.5.2).

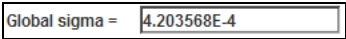


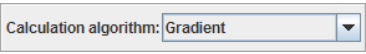
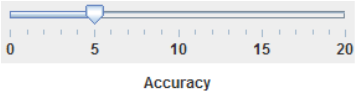
## 1.4. Интерфейс для автоматической аппроксимации входных параметров (Global fit)

Интерфейс “Global fit” предоставляет пользователю возможность осуществить автоматическую подгонку варьируемых параметров в рамках заданной схемы дифференциальных уравнений. Предусмотрены упрощенный и расширенный варианты настроек для каждого из алгоритмов фитирования.



*Рис. 1.8. Вид интерфейса для автоматической аппроксимации.*

Элемент	Описание
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content;"> Variables:  <input checked="" type="checkbox"/> constants  <input checked="" type="checkbox"/> abs coefficients  <input checked="" type="checkbox"/> Xi(0) </div>	Панель для указания типов варьируемых параметров.
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content;">  Set limits </div>	Вызов интерфейса для установки диапазона изменения варьируемых параметров (см. п. 1.6).
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content;">  Relations </div>	Вызов интерфейса для создания взаимосвязи между значениями исходных концентраций компонентов (см. п. 1.7).

	Значение среднеквадратичного отклонения (см. п. 3.2).
	Отображает прогресс выполнения аппроксимации.
	Начало автоматической аппроксимации.
	Выбор алгоритма фитирования: “Gradient” или “Direct” (см. п. 3.6. “Комбинированные алгоритмы”).
	Установка точности расчетов. Данный слайдер изменяет некоторые параметры алгоритмов фитирования (см. п. 3.4 и 3.5).
<input checked="" type="checkbox"/> Use weight for noisy curves	Установка веса для каждой кинетической кривой (см. п. 3.2). При активировании данной опции наименее «зашумленные» кинетические кривые вносят больший вклад в определение констант скорости реакций (на определение коэффициентов экстинкции данная опция не распространяется, так как расчет последних производится индивидуально для каждой длины волны).
<input checked="" type="checkbox"/> Advanced settings	Вызов интерфейса окна “Global fit” с расширенными опциями для настройки параметров алгоритма автоматической аппроксимации (Рис. 1.9). Предоставляет более полный контроль над процессом фитирования.

1.5. Интерфейс для автоматической аппроксимации входных параметров с расширенными настройками (Global fit)

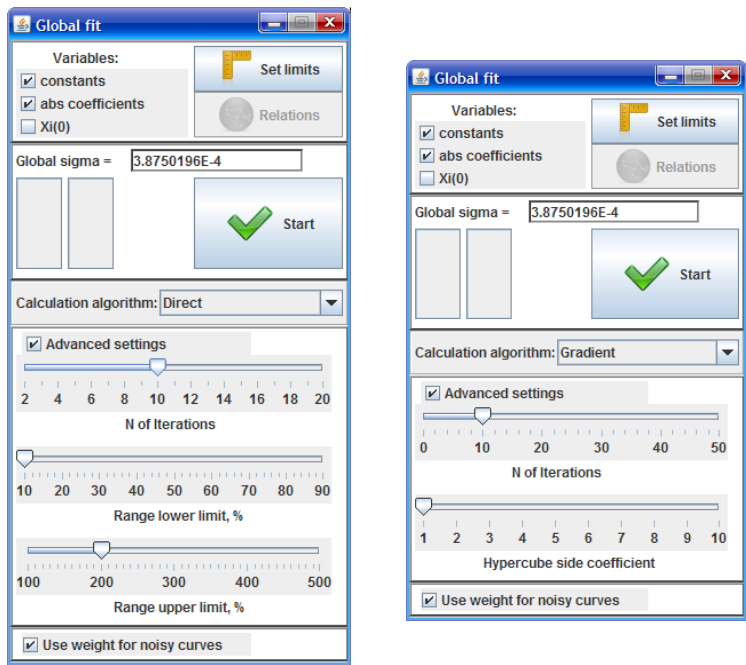
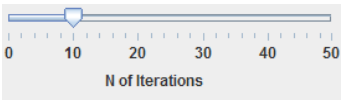
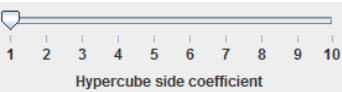


Рис.1.9. Вид интерфейса для автоматической аппроксимации с расширенными настройками для методов “Direct” (слева) и “Gradient” (справа).

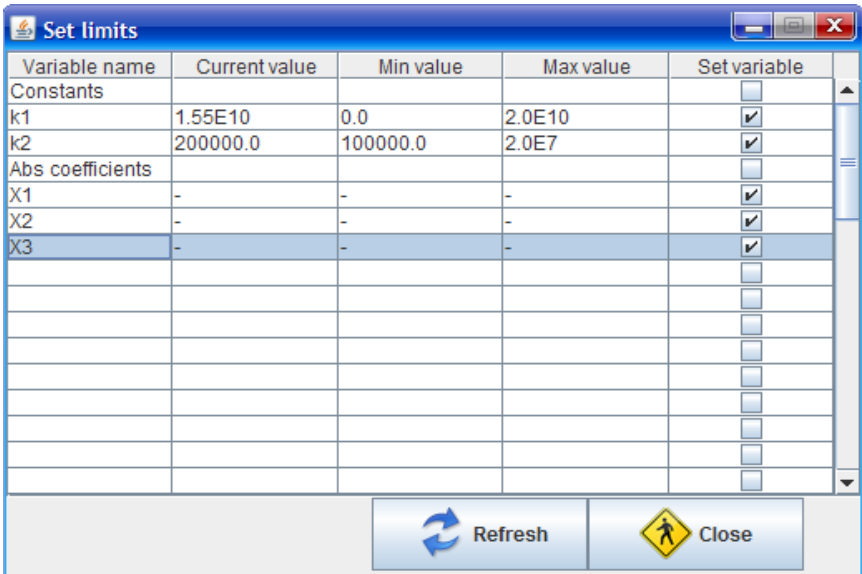
Элемент	Описание
	Количество итераций для алгоритма “Direct”(см. п. 3.5).
	Установка нижнего предела для всех варьируемых параметров в % для алгоритма “Direct”(см. п. 3.5).*
	Установка верхнего предела для варьируемых параметров в % для алгоритма “Direct”(см. п. 3.5).*

	Количество итераций для алгоритма “Gradient descent”(см. п. 3.4).
	Коэффициент, показывающий, во сколько раз стартовый размер ребра сетки гиперкуба будет меньше начального значения соответствующего параметра (см. п. 3.4).

**\*Примечание:** Пусть параметр  $a_1$  имеет начальное значение  $A$ . Если нижний предел установлен  $N\%$ , а верхний  $M\%$ , то  $a_1$  будет варьироваться от  $(A \times N)$  до  $(A \times M)$ .

## 1.6. Интерфейс для установки пределов изменения варьируемых параметров (Set limits)

Интерфейс “Set limits” предоставляет пользователю возможность установить пределы изменения для конкретных параметров, что во многих случаях уменьшает вероятность попадания в неблагоприятный локальный минимум и способствует поиску наилучшего решения.





*Рис.1.10. Вид интерфейса для установки пределов изменения варьируемых параметров.*

### Назначение колонок в таблице:

Название	Описание
<b>Variable name</b>	Название варьируемого параметра.
<b>Current value</b>	Текущее значение параметра.
<b>Min value</b>	Минимальное значение. Пустая ячейка означает отсутствие ограничения.
<b>Max value</b>	Максимальное значение. Пустая ячейка означает отсутствие ограничения.
<b>Set variable</b>	Возможность исключить конкретный параметр из списка варьируемых.

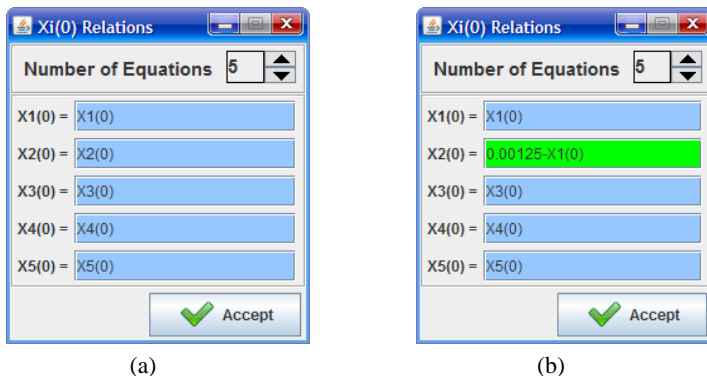
**Примечание 1:** пределы варьирования можно устанавливать только для констант скоростей и начальных концентраций.

**Примечание 2:** следует отметить, что слайдеры “Range lower limit, %” и “Range upper limit, %” алгоритма “Direct” (см. п. 1.5) устанавливают диапазоны для всех варьируемых параметров, а интерфейс “Set limits” позволяет указать пределы изменения для конкретных величин.

Элемент	Описание
	Обновление данных в таблице (например, после изменения значения константы скорости или концентрации).
	Закрывает окно с интерфейсом.

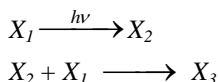


## 1.7. Интерфейс для создания взаимосвязи между значениями исходных концентраций (Xi(0) Relations)



**Рис.1.11.** Вид интерфейса для создания взаимосвязи между значениями исходных концентраций; а) вид уравнений по умолчанию, б) модифицированная схема уравнений.

Интерфейс “Xi(0) Relations” предоставляет возможность создавать схему уравнений для описания взаимосвязи между значениями исходных концентраций участников процессов  $X_i$ . Необходимость введения подобных уравнений связана с существованием определенных пропорций между концентрациями компонент смеси. Например, рассмотрим схему химических реакций:



Очевидно, что исходная концентрация первичного интермедиата  $X_2$  в нулевой момент времени после лазерного импульса ( $X_2(0)$ ) связана с концентрацией исходного компонента  $X_1(0)$  следующим соотношением:

$$X_2(0) = X_1 \text{ before pulse (до облучения светом лазера)} - X_1(0)$$

Таким образом, варьирование концентраций  $X_1(0)$  и  $X_2(0)$  должно происходить с сохранением значения суммы, равной концентрации  $X_1$  до облучения светом лазера. По этой причине для описанной схемы программа будет осуществлять варьирование только одного из значений начальных концентраций.

**Примечание:** после создания схемы уравнений нажмите кнопку “Accept” для сохранения внесенных изменений.

## 2. Примеры использования программы

### 2.1. Формат загружаемых файлов

Программа способна загружать кинетические кривые из текстовых файлов различного формата (\*.txt, \*.asc, \*.csv и т.д.). Основным требованием к структуре файла является наличие двух колонок с числами, первая из которых – время, а вторая – значение оптической плотности.

0.0	-0.0021946146	0.0000E+0000	1.7860E-0004
0.04882	6.7584147E-4	4.8828E-0002	1.7860E-0004
0.09765	8.587457E-4	9.7656E-0002	1.7860E-0004
0.1464	0.002168809	1.4648E-0001	1.7860E-0004
0.1953	3.1067908E-4	1.9531E-0001	1.7860E-0004
0.2441	-6.5937033E-4	2.4414E-0001	1.7860E-0004
0.2929	-0.0017896097	2.9297E-0001	1.7860E-0004
0.3418	0.0023231239	3.4180E-0001	1.7860E-0004
0.3906	-0.0010676915	3.9062E-0001	1.7860E-0004
0.4394	-0.0010913357	4.3945E-0001	1.7860E-0004
0.4882	6.132035E-4	4.8828E-0001	1.7860E-0004
0.5371	-7.1099075E-4	5.3711E-0001	1.7860E-0004
0.5859	-0.0013163395	5.8594E-0001	1.7860E-0004

(a)(b)

*Рис. 2.1. Примеры записи файлов с расширением \*.txt (a) и \*.asc (b).*

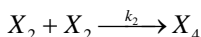
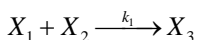
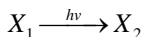
Отметим, что наличие пояснительных надписей в начале файла и тип разделителей между колонками не влияют на чтение данных.

**Примечание:** важно, чтобы загружаемые кинетические кривые имели одинаковое количество точек.

### 2.2. Формат записи дифференциальных уравнений

На панели “Equations” в колонке “dXi/dt=” предусмотрены поля для записи дифференциальных уравнений химической кинетики. Количество полей соответствует количеству дифференциальных уравнений в системе. В поле вводится только правая часть (правее знака “=”) каждого из уравнений системы.

Например, следующая схема химических реакций



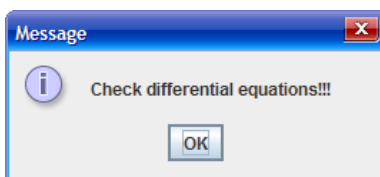
может быть описана системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dX_1}{dt} = -k_1 X_1 X_2 \\ \frac{dX_2}{dt} = -k_1 X_1 X_2 - 2k_2 X_2 X_2 \\ \frac{dX_3}{dt} = k_1 X_1 X_2 \\ \frac{dX_4}{dt} = k_2 X_2 X_2 \end{cases}$$

Тогда запись данной системы в программе осуществляется в виде:

Equations	
dXi/dt=	
	-k1*x1*x2
	-k1*x1*x2-2*k2*x2*x2
	k1*x1*x2
	k2*x2*x2

Отметим, что нет разницы между использованием прописных и строчных букв. В случае неправильной записи уравнений программа выдает сообщение:

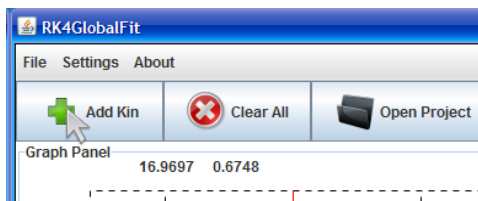


Если концентрация одного из компонентов  $X$  не меняется в ходе реакций, допустимо писать “ $X_i(0)$ ” (например, “ $-k_1 * X_1(0) * X_2$ ”).

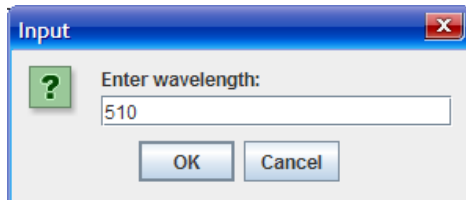
## 2.3. Загрузка и обработка кинетических кривых

Ниже описан алгоритм использования программы для проведения обработки экспериментальной кинетической кривой в рамках заданной схемы дифференциальных уравнений.

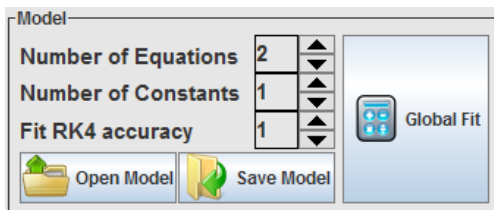
1. Загрузите одну или несколько кинетических кривых из файлов формата \*.asc или \*.txt (см. п. 2.1):



Для каждой загружаемой кинетической кривой программа автоматически вызывает окно для ввода соответствующей длины волны. Отметим, что длину волны допустимо указывать в любых удобных единицах (нанометры,  $\text{см}^{-1}$  и т.д.). Единственным условием является использование единиц одного типа во всем рабочем проекте. На основании введенных значений программа отсортирует загружаемые кинетические кривые в порядке увеличения длины волны.



2. Укажите количество констант скоростей и дифференциальных уравнений в системе:



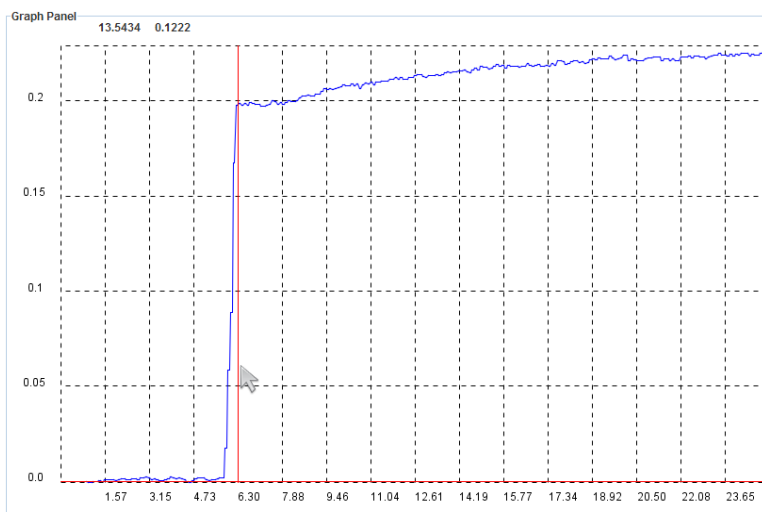
3. Введите схему дифференциальных уравнений и установите начальные значения концентраций участников реакций в момент до лазерного импульса ( $X_i$  before pulse) и сразу после облучения светом лазерного импульса ( $X_i(0)$ ) (см. п. 2.2):

Equations		
$dX_i/dt=$	$X_i(0)$	$X_i$ before pulse
$-k_1 \cdot x_1$	$1E-4$	0
$k_1 \cdot x_1$	0	0

4. Установите начальные значения констант скоростей реакций:

Constants	
$k_1=$	$1e5$

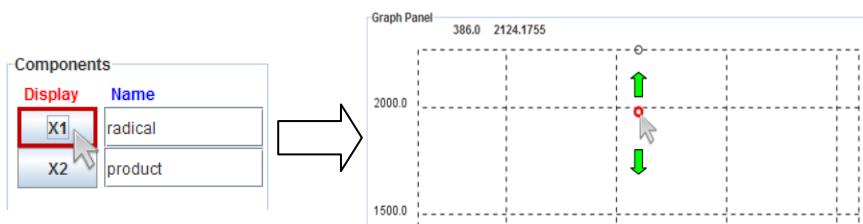
5. Установите момент времени, соответствующий вспышке лазерного импульса:



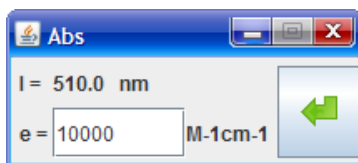
6. Откройте интерфейс для установки значений коэффициентов экстинкции.

Options	
Fit RK4	Set Abs
Global sigma = 0	Show

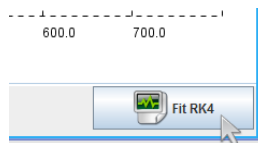
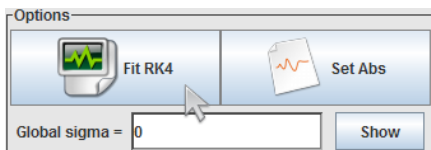
7. Выберите первый компонент (“X1”) и установите для него коэффициент экстинкции, двигая точку на спектре с помощью мыши с зажатой левой клавишей. Подобным образом установите значение коэффициента экстинкции для других компонентов.



Двойной клик левой клавишей мыши на выделенной точке спектра вызовет интерфейс, который позволит задать точное значение коэффициента экстинкции:



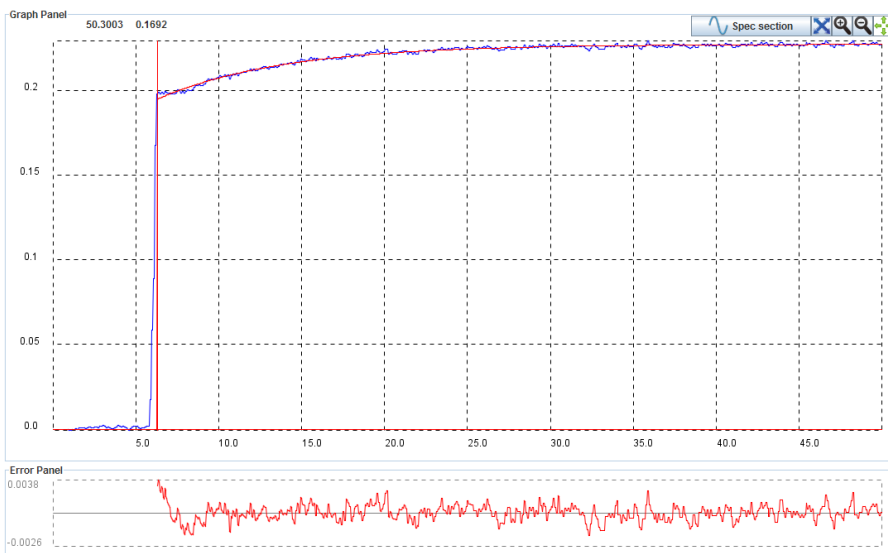
8. Нажатием кнопки “Fit RK4” на панели “Options” либо в нижнем правом углу окна “Set Abs” осуществите решение заданной системы уравнений с указанными входными параметрами:



9. Для получения удовлетворительного результата подкорректируйте значения входных параметров и снова нажмите кнопку “Fit RK4”. Следует отметить, что во время ручной подгонки параметров рекомендуется ориентироваться на панель “Error Panel”, которая показывает отклонение расчетной кинетической кривой от экспериментальной во всех ее точках (Рис. 2.2). Суммарная ошибка обработки кинетической кривой отображается в ячейке Global sigma:

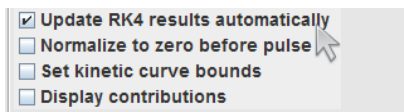
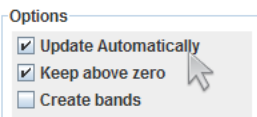


Важно отметить, что при обработке реальных кинетических кривых невозможно добиться уменьшения параметра Global sigma до нулевого значения, что обусловлено наличием случайной погрешности измерений (“шума”).



**Рис 2.2.** Обработанная кинетическая кривая. Ошибка представлена в панели *Error Panel* (внизу).

10. Для более быстрого поиска решения воспользуйтесь опцией “Update automatically”:

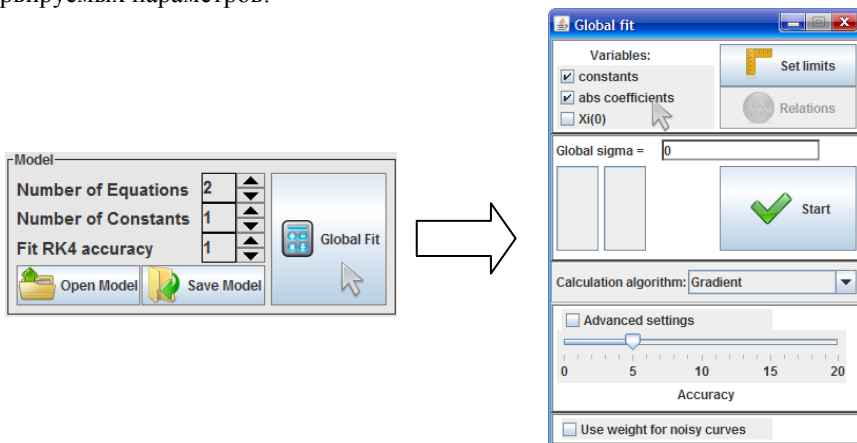


Теперь любое изменение коэффициента экстинкции (мышкой) либо константы скорости (с помощью кнопок со стрелками справа от значения константы) будет сопровождаться обновлением решения системы дифференциальных уравнений с отображением новых расчетных кривых в панели “Graph Panel” основного интерфейса.

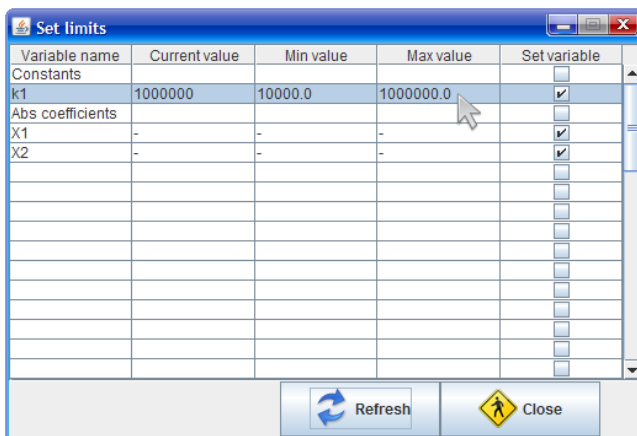
Отметим, в случае большого количества экспериментальных кинетических кривых целесообразно воспользоваться интерфейсом “Global fit” для автоматической аппроксимации входных параметров.

## 2.4. Автоматическая аппроксимация параметров

1. Нажатием кнопки “Global Fit” вызовите интерфейс для автоматической аппроксимации параметров. Сообщите программе типы варьируемых параметров:



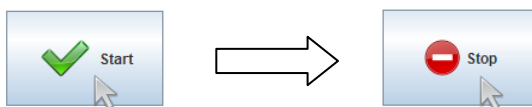
2. Нажатием кнопки “Set limits” в верхнем правом углу окна “Global fit” вызовите интерфейс для установки пределов изменения варьируемых параметров. Далее введите нужные значения в соответствующие ячейки. Переход в режим редактирования ячейки осуществляется двойным кликом левой клавишей мыши. В колонке “Set variable” (“установить как переменную”) отключите параметры, которые не требуется варьировать (например, когда известна одна из констант скоростей либо спектр одного из участников процессов). Закройте окно “Set limits”.





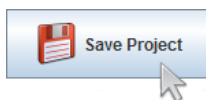
3. В окне “Global fit” установите точность с помощью слайдера (бегунка) “Accuracy” и выберите алгоритм фитирования. По умолчанию установлен комбинированный метод градиентного спуска “Gradient” (см. п. 3.6). Программа также предоставляет альтернативный метод “Direct” (см. п. 3.6), преимуществом которого является способность находить глобальный минимум исследуемой функции. Следует отметить, что наилучшей стратегией фитирования является обработка экспериментальных данных с помощью разных алгоритмов для различных наборов исходных значений входных параметров. По этой причине рекомендуется проводить фитирование с использованием обоих методов.

4. Нажмите кнопку “Start”. Программа начнет осуществлять подгонку входных параметров. Через определенные интервалы времени будут происходить обновления значения Global sigma и визуализации расчетных кривых в секторе “Graph Panel” основного интерфейса. Нажмите кнопку “Stop”, если рассчитанные значения параметров и величина среднеквадратичного отклонения вас удовлетворяют, либо дождитесь окончания фитирования.



5. Если возникает ситуация, когда результат обработки неудовлетворителен, а дальнейшее фитирование не приводит к каким-либо изменениям параметра “Global sigma” (программа нашла один из минимумов), рекомендуется изменить начальные значения входных параметров или значения пределов их изменения и заново запустить процесс фитирования.

6. По окончании обработки сохраните текущий проект:

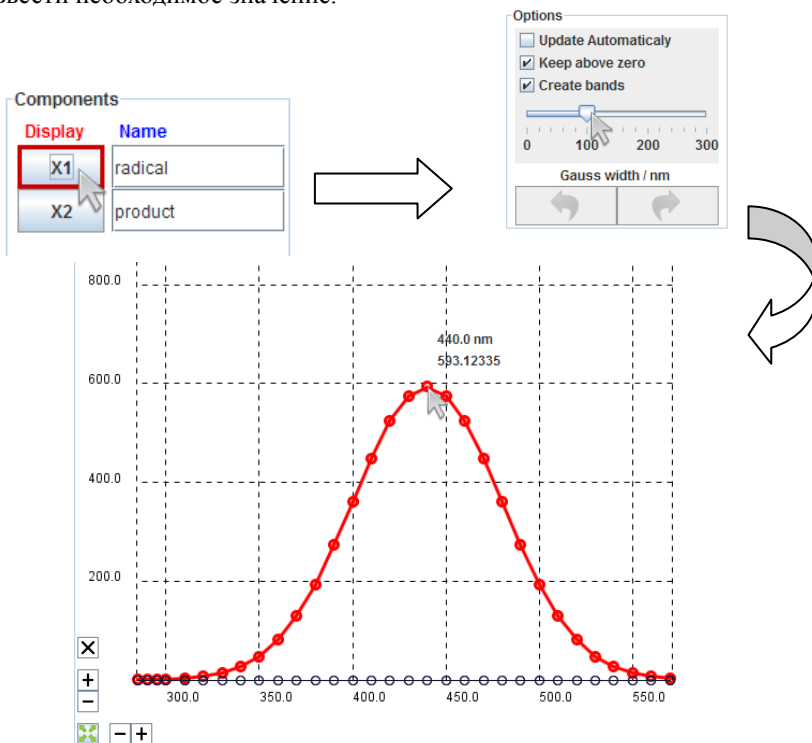


## 2.5. Управление интерфейсом для работы с оптическими спектрами (Set Abs)

### 2.5.1. Создание оптического спектра

Данная опция может оказаться полезной в случае, когда известна точная либо приближенная форма спектра поглощения одного из участников реакции.

Выделите компонент X. Активируйте опцию “Create bands” и с помощью бегунка “Gauss width / nm” установите значение ширины полосы на полувывоте. Наведите курсор мыши на точку спектра, соответствующую положению пика полосы. Далее, зажав левую клавишу мыши, поднимите точку вверх до достижения необходимого значения коэффициента экстинкции. При необходимости измените масштаб. Чтобы задать точное значение коэффициента экстинкции в максимуме полосы, необходимо дважды кликнуть левой клавишей мыши на точке спектра и в появившемся окне ввести необходимое значение.



## 2.5.2. Загрузка оптического спектра из файла

### Формат загружаемых файлов

Программа способна загружать спектры оптического поглощения из текстовых файлов различного формата (\*.txt, \*.csv, \*.asc и т.д.) Основным требованием к структуре файла является наличие двух колонок с числами, первая из которых – длина волны, а вторая – значение оптической плотности или коэффициента экстинкции.

300.0	15856.13	wavelength (nm);Absorbance (AU);Std.Dev.
310.0	6200.0	190; 2.9762110710144; 0.160382367054827
320.0	3200.0	191; 3.20158576965332; 0.289477900424168
330.0	2200.0	192; 3.44964075088501; 0.34747515472951
340.0	1513.7305	193; 3.41220998764038; 0.678361673848748
345.0	1433.9343	194; 3.79843139648438; 0.395747660684811
350.0	1406.166	195; 3.26667881011963; 0.454092111796818

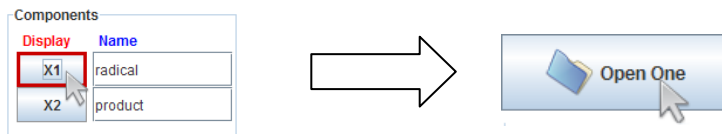
(a) (b)

Рис. 2.3. Примеры записи файлов с расширением \*.txt (a) и \*.csv (b).

Отметим, что наличие пояснительных надписей в начале файла и тип разделителей между колонками не влияют на чтение данных.

### Загрузка спектра

Выделите компонент X. Нажмите кнопку “Open one”. Выберите нужный файл. Оптический спектр выбранного компонента X будет построен на основании значений из загруженного файла. Если в файле отсутствует информация о какой-либо длине волны, программа автоматически присвоит значение 0.



Нередко загружаемый файл представляет собой зависимость оптической плотности от длины волны (Рис. 2.4). В таком случае удобно воспользоваться опцией пропорционального увеличения оптического спектра. Активируйте эту опцию. Ниже появится надпись: «Multiply mode is on!»



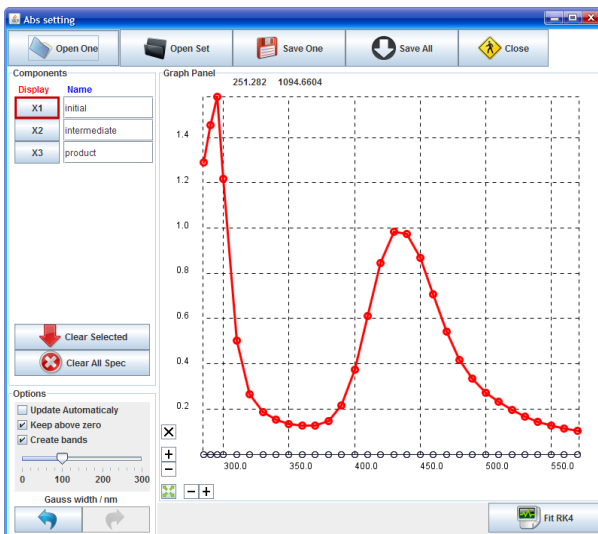
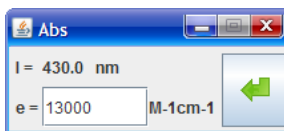


Рис. 2.4. Спектр оптического поглощения, загруженный из файла.

Далее, дважды кликнув левой клавишей мыши в максимуме полосы, коэффициент экстинкции которой известен, в появившемся окне введите необходимое значение и нажмите “Enter”:



Таким образом, единицы оптической плотности будут переконвертированы в значения коэффициента экстинкции от длины волны. По окончанию процедуры отключите режим пропорционального увеличения, повторно нажав кнопку со знаком “×”:



Воспользуйтесь кнопкой “Save one”, чтобы сохранить модифицированный спектр для повторного использования.



## 2.6. Советы по использованию программы

1) Следует отметить, что одним из преимуществ описанных выше алгоритмов является то, что программа обязательно найдет один из существующих минимумов, однако результаты аппроксимации во многом зависят от начальных значений входных параметров. Таким образом, для достижения наилучшего результата целесообразно устанавливать наиболее ожидаемые значения входных параметров и диапазоны их изменения.

2) Чтобы избежать попадания в локальный минимум рекомендуется использовать следующую стратегию. Необходимо реализовать автоматическое фитирование для разных наборов начальных параметров и сравнить результаты обработки. Если существует несколько наборов параметров, удовлетворительно описывающих экспериментальные данные (значения “Global sigma” различаются незначительно) необходимо определить некоторые параметры косвенными методами.

3) Значение параметра “Global sigma” характеризует, насколько хорошо расчетная модель с заданными входными параметрами описывает экспериментальные данные. При достижении значения данного параметра менее **0.001** фитирование можно считать удовлетворительным.

4) В программе предусмотрена возможность варьирования исходных концентраций вместе с константами скоростей реакций и коэффициентами экстинкции интермедиатов. Следует отметить, что для многих схем реакций удовлетворительную аппроксимацию можно получить практически для любых значений исходных концентраций компонентов. В таком случае целесообразно ограничивать диапазон варьирования констант скоростей реакций.

5) Могут возникать ситуации, когда в какой-либо реакции образуются два продукта с ненулевым значением коэффициентов экстинкции на одной или нескольких длинах волн ( $A \rightarrow B + C$ ). В таком случае возникает неопределенность относительно коэффициентов экстинкции (см. п. 3.3), поскольку однозначно определена лишь сумма  $\epsilon_B + \epsilon_C$ . Избежать неопределенности можно, задав точное значение для одного из коэффициентов экстинкции и исключив его из списка варьируемых параметров.

### 3. Описание алгоритмов

#### 3.1. Метод Рунге-Кутты четвертого порядка

В основе программы лежит алгоритм решения системы дифференциальных уравнений методом Рунге-Кутты четвертого порядка [1]. Необходимость использования данного метода связана с отсутствием аналитического решения для подавляющего большинства задач химической кинетики. Ниже представлено краткое описание.

Рассмотрим задачу. Пусть заданная схема химических реакций описывает процессы с участием соединений  $X_1, X_2, \dots, X_i$ . Известны выражения для первых производных функций зависимостей концентраций от времени для каждого из соединений и значения этих функций в нулевой момент времени:

$$\left\{ \begin{array}{l} X_1(t=0) = X_1(0), \\ \dots \\ X_i(t=0) = X_i(0), \\ \left\{ \begin{array}{l} \frac{dX_1(t)}{dt} = f_1(X_1(t), \dots, X_i(t)), \\ \dots \\ \frac{dX_i(t)}{dt} = f_i(X_1(t), \dots, X_i(t)), \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Тогда приближенное значение в последующих точках вычисляется по итерационной формуле:

$$\left\{ \begin{array}{l} X_{1,n+1} = X_{1,n} + \frac{1}{6}(k_{11} + 2k_{21} + 2k_{31} + k_{41}) \\ \dots \\ X_{i,n+1} = X_{i,n} + \frac{1}{6}(k_{1i} + 2k_{2i} + 2k_{3i} + k_{4i}) \end{array} \right.$$

где  $k_{1i}$ ,  $k_{2i}$ ,  $k_{3i}$ ,  $k_{4i}$  – некоторые константы для компонента  $X_i$  на  $n$ -той итерации. Значения констант вычисляются в результате следующих стадий:

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{11} = \Delta t \cdot f_1(X_{1,n}, \dots, X_{i,n}) \\ \dots \\ k_{1i} = \Delta t \cdot f_i(X_{1,n}, \dots, X_{i,n}) \\ \left\{ \begin{array}{l} k_{21} = \Delta t \cdot f_1(X_{1,n} + \frac{1}{2}k_{11}, \dots, X_{i,n} + \frac{1}{2}k_{1i}) \\ \dots \\ k_{2i} = \Delta t \cdot f_i(X_{1,n} + \frac{1}{2}k_{11}, \dots, X_{i,n} + \frac{1}{2}k_{1i}) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{31} = \Delta t \cdot f_1(X_{1,n} + \frac{1}{2}k_{21}, \dots, X_{i,n} + \frac{1}{2}k_{2i}) \\ \dots \\ k_{3i} = \Delta t \cdot f_i(X_{1,n} + \frac{1}{2}k_{21}, \dots, X_{i,n} + \frac{1}{2}k_{2i}) \\ k_{41} = \Delta t \cdot f_1(X_{1,n} + k_{31}, \dots, X_{i,n} + k_{3i}) \\ \dots \\ k_{4i} = \Delta t \cdot f_i(X_{1,n} + k_{31}, \dots, X_{i,n} + k_{3i}) \end{array} \right.$$

где  $\Delta t$  — временной шаг одной итерации. Таким образом, каждое следующее значение  $X_{i,n+1}$  вычисляется на основании предыдущего  $X_{i,n}$  и констант  $k_{1i}$ ,  $k_{2i}$ ,  $k_{3i}$ ,  $k_{4i}$ , взятых с соответствующими весами. Каждая константа представляет собой малое приращение величины  $X_i$ , которое вычисляется в результате умножения интервала  $\Delta t$  на локальное значение производной в конкретной точке:  $\Delta X_i = \Delta t \times (dX/dt)$ . Данные константы имеют следующий математический смысл:

- $k_1$  — это малое приращение, рассчитанное на основании значения производной в начале интервала в точке  $X_{i,n}$ .
- $k_2$  — это малое приращение, рассчитанное на основании значения производной внутри интервала в точке  $X_{i,n} + \frac{1}{2}k_{1i}$ .
- $k_3$  — это малое приращение, рассчитанное на основании значения производной также внутри интервала в точке  $X_{i,n} + \frac{1}{2}k_{2i}$ .
- $k_4$  — это малое приращение, рассчитанное на основании значения производной ближе к концу интервала в точке  $X_{i,n} + k_{3i}$ .

Во время усреднения рассчитанные внутри интервала приращения берутся с большими весами:

$$Delta = \frac{1}{6}(k_{1i} + 2k_{2i} + 2k_{3i} + k_{4i})$$

В методе Рунге-Кутты четвертого порядка ошибка на каждом шаге по порядку величины составляет  $\Delta t^5$ , а полная ошибка на всем диапазоне интегрирования —  $\Delta t^4$ . В результате решения системы дифференциальных уравнений описанным выше методом удастся получить зависимость концентраций компонентов  $X$  от времени для каждой точки экспериментальной кривой. Дальнейшей задачей является подгонка входных параметров с целью достижения минимального отклонения массива расчетных данных от экспериментальных значений.

## 3.2. Выбор алгоритма для оптимизации входных параметров

Данная программа позволяет осуществлять аппроксимацию нескольких типов варьируемых параметров (константы скоростей реакций, коэффициенты экстинкции промежуточных частиц на разных длинах волн, исходные концентрации компонентов) в рамках заданной схемы дифференциальных уравнений для конкретного набора кинетических кривых.

Основным критерием для поиска оптимальных значений параметров является величина среднеквадратичного отклонения ( $\sigma$ ) экспериментальных данных от кривых, рассчитанных в результате решения системы дифференциальных уравнений:

$$\sigma = \sum_{\lambda} \left[ W(\lambda) \cdot \sqrt{\frac{1}{n} \sum_t (D(\lambda, t)_{\text{experiment}} - D(\lambda, t)_{\text{calculated}})^2} \right] / N,$$

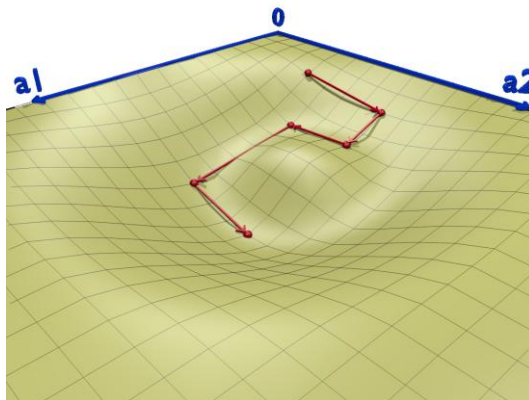
где  $\sum_{\lambda}$  – сумма по всем доступным длинам волн,  $\sum_t$  – сумма по всем точкам экспериментальной кривой, зарегистрированных на временах  $t$ ,  $n$  – количество точек в указанной области фитирования на экспериментальной кривой (границы области фитирования можно варьировать, см. п. 1.1.7),  $D(\lambda, t)_{\text{experiment}}$  – значение оптической плотности экспериментальной кинетической кривой на длине волны  $\lambda$  в момент времени  $t$ ,  $D(\lambda, t)_{\text{calculated}}$  – соответствующее значение оптической плотности рассчитанной кривой,  $W(\lambda)$  – вес кинетической кривой на данной длине волны (наименее “зашумленные” кинетики входят в сумму с большим весом),  $N$  – количество экспериментальных кривых.

Таким образом, параметр  $\sigma$  – это есть функция  $\sigma = g(k_1, k_2 \dots k_n; \varepsilon_1(\lambda_1), \varepsilon_2(\lambda_1) \dots \varepsilon_n(\lambda_1)) \dots \varepsilon_1(\lambda_m), \varepsilon_2(\lambda_m) \dots \varepsilon_n(\lambda_m)$ , зависящая от констант скоростей и коэффициентов экстинкции участников реакций. Тогда задача сводится к поиску минимального значения этой функции. На пути решения поставленной задачи встанут две проблемы: отсутствие аналитического вида функции и большое количество переменных (может достигать нескольких сотен). Отметим, что отсутствие аналитического вида функции приводит к необходимости осуществлять решение схемы дифференциальных уравнений при каждом изменении входных параметров (констант скоростей или начальных концентраций), что связано со значительными вычислениями. По этой причине для осуществления оптимизации необходимо использовать алгоритм, позволяющий находить минимум за относительно небольшое количество попыток.

Для упрощения оптимизации сделано предположение о возможности достижения минимума функции посредством независимого варьирования



отдельных групп входных параметров [2, 3]. Данный принцип наглядно проиллюстрирован на Рис. 3.1, где представлен шарик, скатывающийся по искривленной поверхности, при этом шарик последовательно достигает минимум вдоль первой и второй осей.



**Рис. 3.1.** Принцип последовательной оптимизации.

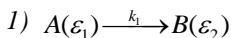
Таким образом, мы предположили, что поиск минимального значения  $\sigma = g(k_1, k_2 \dots k_n; \varepsilon_1(\lambda_1), \varepsilon_2(\lambda_1) \dots \varepsilon_n(\lambda_1)) \dots \varepsilon_1(\lambda_m), \varepsilon_2(\lambda_m) \dots \varepsilon_n(\lambda_m))$  можно осуществить посредством последовательной оптимизации функций, зависящих только от одного типа параметров:

$$\begin{aligned}\sigma &= f_k(k_1, k_2 \dots k_n), \\ \sigma(\lambda_1) &= f_\lambda(\varepsilon_1(\lambda_1), \varepsilon_2(\lambda_1) \dots \varepsilon_n(\lambda_1)), \\ &\dots \\ \sigma(\lambda_n) &= f_\lambda(\varepsilon_1(\lambda_n), \varepsilon_2(\lambda_n) \dots \varepsilon_n(\lambda_n))\end{aligned}$$

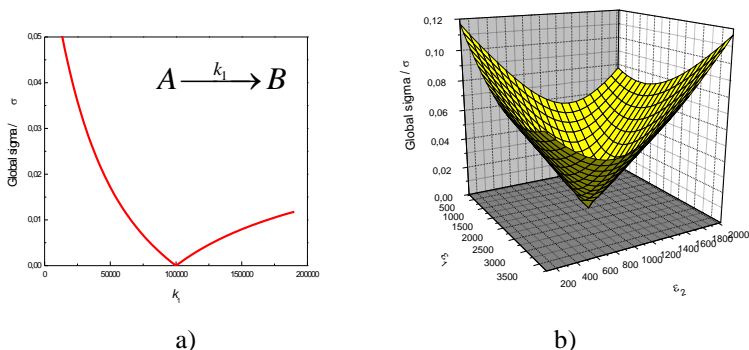
Отметим, что поиск оптимальных значений параметров функции  $\sigma(\lambda_i) = f_\lambda(\varepsilon_1(\lambda_i), \varepsilon_2(\lambda_i) \dots \varepsilon_n(\lambda_i))$  можно свести к решению системы линейных уравнений (см. п. 3.3), что существенно ускоряет минимизацию глобальной функции.

Выбора алгоритма оптимизации функции  $\sigma = f_k(k_1, k_2 \dots k_n)$  необходимо производить на основании информации о ее поведении (непрерывность, возможное количество минимумов). Для установления возможного количества минимумов были изучены несколько кинетических схем (см. ниже). Показано, что, в зависимости от кинетической схемы, данная функция может характеризоваться наличием одного или нескольких минимумов.

Рассмотрим схему, состоящую из одной мономолекулярной реакции:



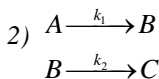
На Рис. 3.2 представлены зависимости параметра  $\sigma$  от константы скорости (Рис. 3.2а) и от коэффициентов экстинкции (Рис. 3.2б), отражающие поведение функций  $\sigma = f_k(k_1)$  и  $\sigma(\lambda) = f_\lambda(\varepsilon_1(\lambda), \varepsilon_2(\lambda))$ , соответственно. Коэффициенты экстинкции варьировались для одной длины волны при фиксированном значении константы скорости ( $\sigma(\lambda) = f_\lambda(\varepsilon_1(\lambda), \varepsilon_2(\lambda))$ ). Константа скорости в свою очередь варьировалась при фиксированных значениях коэффициентов экстинкции ( $\sigma = f_k(k_1)$ ).



**Рис. 3.2.** а) зависимость параметра  $\sigma$  от константы скорости  $k_1$ ;  
 б) Зависимость параметра  $\sigma$  от коэффициентов экстинкции реагента и продукта схемы (1).

Для обеих функций характерно наличие одного минимума. Анализ поведения функции  $\sigma(\lambda) = g(k_1, \varepsilon_1(\lambda), \varepsilon_2(\lambda))$  также показал существование только одного минимума.

Далее рассмотрим кинетическую схему, состоящую из двух параллельно протекающих мономолекулярных реакций:



Детальный анализ показал, существование более одного локального минимума для функций  $\sigma = f_k(k_1, k_2)$  и  $\sigma(\lambda) = g(k_1, k_2, \varepsilon_1(\lambda), \varepsilon_2(\lambda), \varepsilon_3(\lambda), \varepsilon_4(\lambda))$ .

Таким образом, показано, что оптимизируемая функция  $\sigma = f_k(k_1, k_2 \dots k_n)$  может иметь более одного минимума. По этой причине необходимо использовать алгоритм, способный находить наиболее глубокий минимум из всех возможных на многомерной поверхности параметров. Для этой цели подходит метод “Direct”, принцип которого описан ниже (см. п. 3.5).

Следует отметить, что для многих схем химических реакций существует только один набор оптимальных значений входных параметров, что соответствует наличию только одного минимума для функции  $\sigma = f_k(k_1, k_2 \dots k_n)$ . По этой причине данная программа предоставляет пользователю альтернативный, более быстрый метод “Gradient descent” (см. п. 3.4).

### 3.3. Расчет оптимальных значений коэффициентов экстинкции

Ниже показано, что оптимизацию функции  $\sigma(\lambda) = f_\lambda(\varepsilon_1(\lambda), \varepsilon_2(\lambda) \dots \varepsilon_n(\lambda))$  можно свести к решению системы линейных уравнений. Исследуемую функцию удобно представить в виде:

$$\sigma(\lambda)^2 = \frac{1}{n} \sum_t (D_{\text{exper}}(\lambda, t) - D_{\text{calc}}(\lambda, t))^2 = \frac{1}{n} \sum_t (\varepsilon_1 \cdot X_1(t) + \dots + \varepsilon_n \cdot X_n(t) - D_{\text{calc}}(\lambda, t))^2$$

Необходимым условием минимума является равенство нулю первых производных по всем параметрам:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\sigma^2}{d\varepsilon_1} = \frac{2}{n} \sum_t (\varepsilon_1 \cdot X_1(t) + \dots + \varepsilon_n \cdot X_n(t) - D_{\text{calc}}(\lambda, t)) \cdot X_1(t) = 0 \\ \dots \\ \frac{d\sigma^2}{d\varepsilon_n} = \frac{2}{n} \sum_t (\varepsilon_1 \cdot X_1(t) + \dots + \varepsilon_n \cdot X_n(t) - D_{\text{calc}}(\lambda, t)) \cdot X_n(t) = 0 \end{array} \right.$$

Раскрыв суммы, получим:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_1 \sum_t X_1(t) \cdot X_1(t) + \dots + \varepsilon_n \sum_t X_n(t) \cdot X_1(t) - \sum_t D_{\text{calc}}(\lambda, t) \cdot X_1(t) = 0 \\ \dots \\ \varepsilon_1 \sum_t X_1(t) \cdot X_n(t) + \dots + \varepsilon_n \sum_t X_n(t) \cdot X_n(t) - \sum_t D_{\text{calc}}(\lambda, t) \cdot X_n(t) = 0 \end{array} \right.$$

что также можно представить в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} \sum_t X_1(t) \cdot X_1(t) & \dots & \sum_t X_1(t) \cdot X_n(t) \\ \dots & \dots & \dots \\ \sum_t X_n(t) \cdot X_1(t) & \dots & \sum_t X_n(t) \cdot X_n(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \dots \\ \varepsilon_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_t D_{\text{calc}}(\lambda, t) \cdot X_1(t) \\ \dots \\ \sum_t D_{\text{calc}}(\lambda, t) \cdot X_n(t) \end{pmatrix}$$

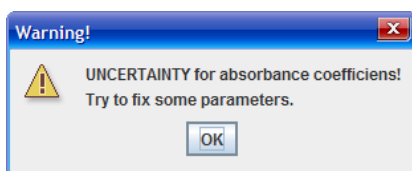
Переобозначив соответствующие матрицы, получим:

$$A \times E = K$$

Тогда вектор решений может быть найден обращением соответствующей матрицы:

$$E = A^{-1}K$$

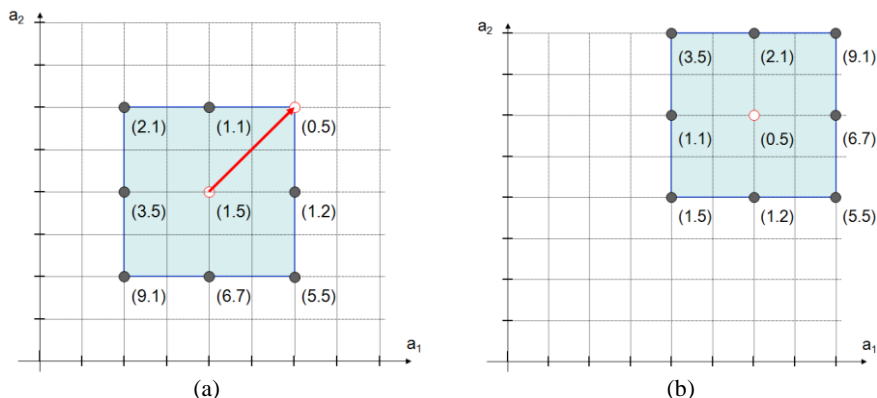
Таким образом, если существует обратная матрица  $A^{-1}$  (определитель матрицы  $A$  не равен 0), то оптимальные значения коэффициентов экстинкции определяется однозначно для данного набора констант скоростей реакций. Равенство нулю определителя матрицы  $A$  указывает на существование неопределенности. Такая ситуация может возникать, когда в какой-либо реакции образуются два продукта с ненулевым значением коэффициентов экстинкции на одной или нескольких длинах волн (например,  $A \rightarrow B + C$ ). В таком случае расчет осуществить невозможно, и программа выдает сообщение:



Отметим, что неопределенность можно избежать, если зафиксировать некоторые значения коэффициентов экстинкции.

### 3.4. Алгоритм «Gradient descent»

Одним из наиболее быстрых алгоритмов для поиска минимального значения среднеквадратичного отклонения в многомерном пространстве варьируемых параметров является метод, реализованный по принципу пошагового продвижения к минимальному значению [4]. Рассмотрим пример. Пусть имеются два варьируемых параметра  $a_1$  и  $a_2$ . На начальном этапе необходимо определить вектор движения в сторону минимального значения. Создаем сетку  $3 \times 3$  узла шириной  $a_1$  и высотой  $a_2$  и центром в точке  $(a_1, a_2)$  (Рис. 3.3а).

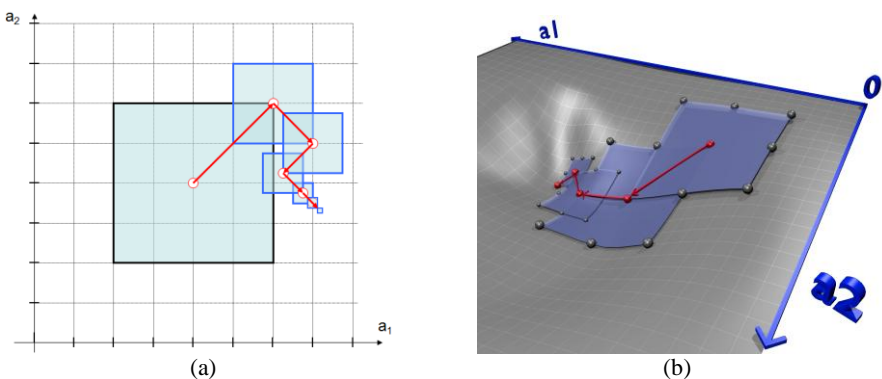


**Рис. 3.3.** Первая (а) и вторая (б) итерации. В скобках указаны значения среднеквадратичного отклонения.

На основании полученных значений среднеквадратичного отклонения перемещаем центр квадрата на новую позицию. Опять создаем сетку такого же размера и определяем значения параметра  $\sigma$  в каждом из узлов (Рис. 3.3б). Очевидно, что для осуществления дальнейшего поиска необходимо уменьшить размер сетки.

Последовательное выполнение нескольких итераций с постепенным уменьшением размера сетки представлено на Рис. 3.4 а, б. Отметим, что точность определения значения минимума пропорционально количеству совершенных итераций.

Интерфейс программы позволяет регулировать некоторые параметры описанного алгоритма. Начальный размер сетки устанавливается с помощью слайдера “Hypercube side” (см. п. 1.5.), а количество итераций регулируется слайдером “N of iterations”.



**Рис. 3.4.** Последовательное выполнение нескольких итераций с постепенным сокращением размера сетки.

Описанный выше алгоритм демонстрирует хорошие показатели по скорости, но обладает существенным недостатком: быстрый спуск до ближайшего минимального значения не гарантирует поиск наиболее глубокого минимума из всех возможных. Данный алгоритм целесообразно применять для решения задач, в которых заранее известно, что существует только одна точка экстремума на поверхности параметров.

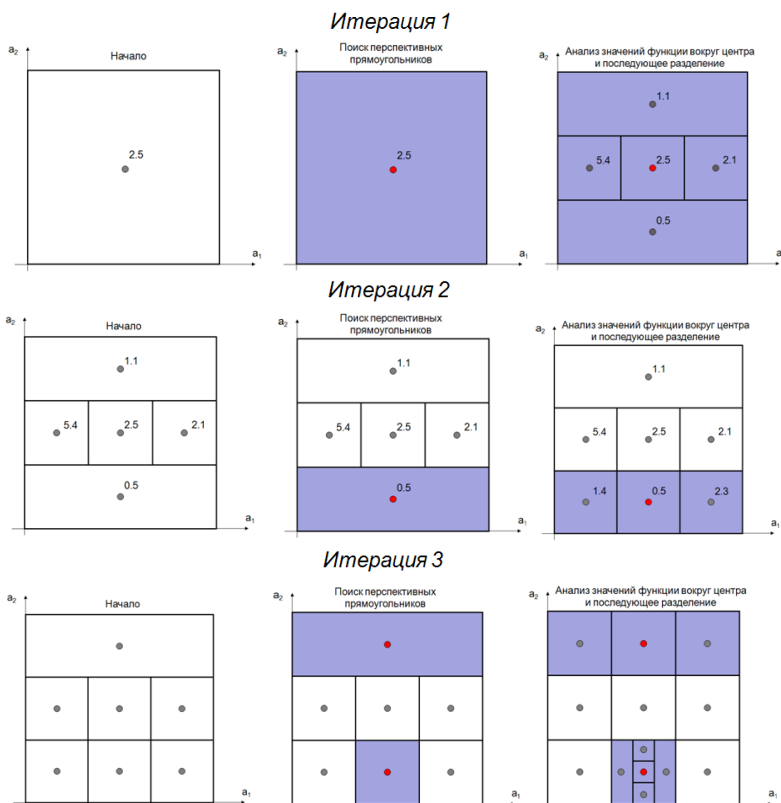
### 3.5. Алгоритм «Direct»

Алгоритм “Direct” (сокращение от "Dividing rectangles"), впервые предложенный в 1993 году D.R. Jones и др. [5], представляет собой модификацию стандартного подхода оптимизации Липшица [6-9] без применения константы Липшица. Отметим, что константа Липшица представляет собой параметр, характеризующий, насколько больше внимания будет уделено глобальному поиску относительно локального. Отсутствие необходимости иметь представление о величине константы Липшица существенно облегчает поиск наилучшего решения, поскольку обычно значение данной константы неизвестно. Отметим, что слишком большое значение константы Липшица приводит к медленной сходимости, а малые значения константы увеличивают вероятность попадания в один из локальных минимумов. Преимуществом данного алгоритма является возможность поиска наилучшего решения с использованием всех возможных значений констант Липшица, что позволяет осуществлять поиск как в локальном, так и в глобальном масштабе одновременно.

Ниже представлено краткое описание алгоритма “Direct” для случая двух варьируемых параметров. Пусть для двух параметров  $a_1$  и  $a_2$  определены начальные значения и пределы изменения (Рис. 3.5.). Пределы изменения нормируются так, чтобы область значений для параметров  $a_1$  и  $a_2$  представляла собой квадрат со стороной 1, а в общем случае для  $N$  параметров – гиперкуб размерности  $N$  со стороной 1. Поиск минимума функции осуществляется посредством разбиения начального квадрата на более мелкие. Значение функции  $\sigma = f(a_1, a_2)$  определяется в центре каждого нового прямоугольника/квадрата (в общем случае гиперпараллелепипеда/гиперкуба). Очевидно, что не зависимо от размерности центр у гиперкуба всегда один. Отсутствие необходимости поиска значения функции в каждой точке нового гиперкуба резко сокращает время вычисления.

На первом этапе производится поиск перспективных прямоугольников/квадратов, деление которых на более мелкие приведет к обнаружению лучшего значения параметра  $\sigma$ . Так как квадрат пока всего один, проведем более детальное исследование функции  $\sigma = f(a_1, a_2)$  в области, ограниченной этим квадратом. Будем зондировать (sampling) по всем доступным направлениям с отступом от центра на  $1/3$  длины стороны квадрата. Далее осуществим деление квадрата на более мелкие области по принципу, указанному на Рис. 3.5.

Отметим, что дробление квадрата производится пошагово по всех доступных направлениях с разделением стороны на 3. Дробление прямоугольника производится только вдоль длинных сторон с целью обеспечения равномерного уменьшения области. Как показано в работе [5], равномерное сокращение объема во всех направлениях необходимо для достижения сходимости поиска. В алгоритме “Direct” принято, что разбиение



**Рис. 3.5.** Визуализация 3х последовательных итераций алгоритма “Direct”.

нужно начинать вдоль направления, содержащего меньшие значения функции. В итоге, наилучшие значения функции будут находиться в прямоугольниках большей площади.

В начале реализации второй итерации необходимо определить наиболее перспективные прямоугольники/квадраты для дальнейшего разделения. Следует отметить, что прямоугольник считается перспективным, если он удовлетворяет следующему условию:

Пусть  $\varepsilon > 0$  – некая положительная константа, а  $f_{\min}$  – текущее минимальное значение функции. Гиперпараллелепипед является перспективным, если существует положительная константа  $K > 0$  такая, что

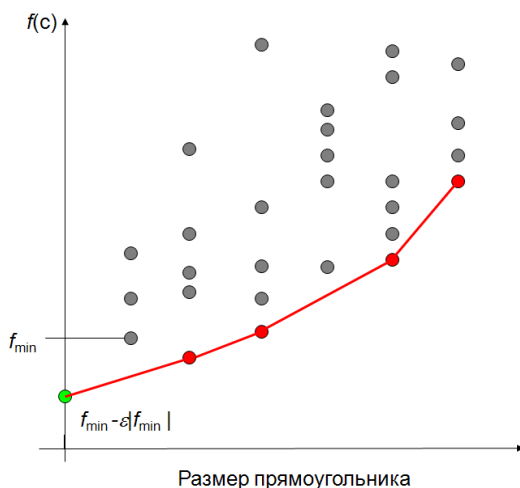
$$f(c_i) - K \cdot d_i \leq f(c_j) - K \cdot d_j \text{ для } \forall j, \text{ и}$$

$$f(c_i) - K \cdot d_i \leq f_{\min} - \varepsilon \cdot |f_{\min}|,$$



где  $c_i$  – центр гиперпараллелепипеда  $i$ ,  $d_i$  – расстояние от центра до вершин. Выполнение двух данных условий проиллюстрированы на Рис. 3.6, где представлена зависимость значения функции для набора прямоугольников от расстояния до вершин. Прямоугольники, которые на следующей итерации будут определены как перспективные, соответствуют точкам, лежащим на нижней границе выпуклой оболочки (convex hull) множества (сплошная линия красного цвета).

Отметим, что параметр  $\varepsilon$  устанавливает баланс между глобальным и локальным поиском. Обеспечивая равномерный поиск по всему диапазону изменений для параметров, он также не дает возможности программе тратить драгоценное компьютерное время, гоняясь за ничтожно малыми улучшениями значения функции (попадание в локальный минимум). В работе [5] показано, что рекомендуемый диапазон для параметра  $\varepsilon$  алгоритма “Direct” от  $10^{-7}$  до  $10^{-2}$ . В данной программе значение  $\varepsilon$  принято  $10^{-5}$ .



**Рис. 3.6.** Зависимость значений функции от размеров прямоугольников, полученных в результате нескольких итераций. Точки, соответствующие перспективным прямоугольникам соединены линией.

Выполнение алгоритма прекращается после реализации некоторого количества итераций. Программа предоставляет пользователю возможность устанавливать нижний и верхний пределы изменения для варьируемых параметров (слайдеры “Range low limit, %” и “Range high limit, %”, соответственно; см. п. 1.5), а также количество итераций (слайдер “N of Iterations”). При использовании упрощенных настроек (см. п. 1.4) слайдер “Accuracy” изменяет только количество итераций, а верхний и нижний пределы устанавливаются по умолчанию: 10 и 190 %, соответственно, для каждого варьируемого параметра.

Преимуществом данного алгоритма является способность находить глобальный минимум для многоэкстремальной функции. Отметим, что алгоритм “Direct” несколько уступает описанному выше методу “Gradient Descent” по временным характеристикам. Вторым недостатком данного метода является неспособность найти глобальный минимум за пределами установленного диапазона варьирования параметров.

Ниже показано, что наиболее результативное фитирование задач химической кинетики достигается при внедрении алгоритма оптимизации коэффициентов экстинкции (см. п. 3.3) в методы “Direct” и “Gradient”.

### 3.6. Комбинированные алгоритмы

Следует отметить, что в зависимости от типов варьируемых параметров используются разные модификации описанных алгоритмов, а также их комбинации. Оптимизация различных типов параметров обладает некоторой спецификой:

1) Поиск оптимальных значений коэффициентов экстинкции осуществляется индивидуально для каждой кинетической кривой по алгоритму, описанному в п. 3.3.

2) Поиск оптимальных значений констант скоростей реакций реализуется методами “Gradient” или “Direct” на основании значения среднеквадратичного отклонения для всего массива кинетических кривых. Это связано с тем, что изменение константы скорости приводит к изменению параметра  $\sigma$  на всех длинах волн.

Как правило, поиск оптимальных значений констант скоростей целесообразно осуществлять совместно с поиском коэффициентов экстинкции. Для этого случая в программе предусмотрена реализация комбинированных алгоритмов “Gradient” и “Direct”. Выбор между алгоритмами осуществляется в окне интерфейса “Global Fit” в секторе “Calculation algorithm” (см. п. 1.4).

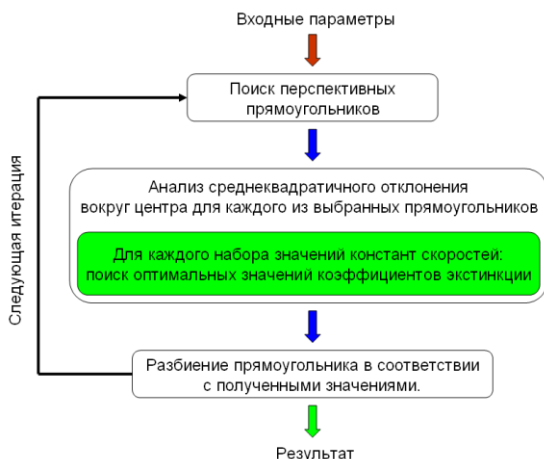
### 3.6.1. Комбинированный алгоритм «Gradient»



**Рис. 3.7.** Блок-схема комбинированного алгоритма “Gradient” для поиска оптимальных значений констант скоростей и коэффициентов экстинкции.

Блок-схема реализации комбинированного алгоритма “Gradient” представлена на Рис. 3.7. Данный алгоритм представляет собой модифицированный метод “Gradient descent” для поиска оптимальных значений констант скоростей и коэффициентов экстинкции. Для каждого набора значений констант скоростей программа производит оптимизацию коэффициентов экстинкции быстрым методом, описанным в п. 3.3, и определяет значение среднеквадратичного отклонения. Несмотря на то, что существование нескольких локальных минимумов может затруднить поиск решения с использованием данного алгоритма, на практике такие проблемы возникают достаточно редко.

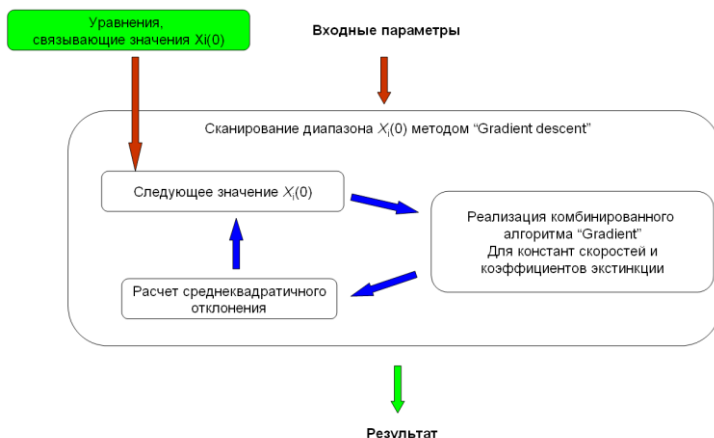
### 3.6.2. Комбинированный алгоритм «Direct»



**Рис. 3.8.** Блок-схема комбинированного алгоритма “Direct” для поиска оптимальных значений констант скоростей и коэффициентов экстинкции.

Блок-схема реализации комбинированного алгоритма “Direct” представлена на Рис. 3.8. Данный алгоритм представляет собой модифицированный метод “Direct” для поиска оптимальных значений констант скоростей и коэффициентов экстинкции. Для каждого набора значений констант скоростей программа производит оптимизацию коэффициентов экстинкции быстрым методом, описанным в п. 3.3, и определяет значение среднеквадратичного отклонения. Этот алгоритм способен более качественно определять наиболее глубокий минимум, чем вышеописанный метод “Gradient”. При увеличении количества варьируемых параметров данный метод существенно уступает алгоритму “Gradient” по временным характеристикам.

### 3.6.3. Алгоритм оптимизации значений начальных концентраций



*Рис. 3.9. Блок-схема алгоритма для поиска оптимальных значений констант скоростей, коэффициентов экстинкции и начальных концентраций.*

На Рис. 3.9 представлена схема работы алгоритма для оптимизации значений  $X_i(0)$ . Данный алгоритм представляет собой модифицированный метод "Gradient descent" для поиска оптимальных значений начальных концентраций. Для каждого набора значений начальных концентраций реализуется комбинированный алгоритм "Gradient" (см. п. 3.6.1), и затем производится расчет значения среднеквадратичного отклонения (Global sigma). Варьирование значений  $X_i(0)$  производится с учетом уравнений, заданных в интерфейсе "Xi(0) Relations" (см. п. 1.7).

### 3.7. Расчет погрешности параметров

Пусть найден минимум  $\sigma_{\min}$  функции  $\sigma = f(p, d)$  для некоторого набора переменных. Известно, что степень свободы для фитирования определяется выражением  $N - M$ , где  $N$  – количество точек на экспериментальной кривой, а  $M$  – количество варьируемых параметров. Тогда неопределенность параметра Global sigma определяется согласно выражению:

$$\Delta\sigma = \frac{\sigma_{\min}}{\sqrt{N - M}}$$

В первом приближении неопределенность Global sigma и погрешность параметра  $p$  связаны следующей формулой:

$$\sigma_{\min} + \Delta\sigma = f(p_{\min} + \Delta p)$$

Поскольку Аналитический вид функции неизвестен, необходимо решить обратную задачу геометрическим способом. На Рис. 3.10 представлена методика определения погрешности параметра  $p$ . За несколько итераций определяются точки  $p_1$  и  $p_2$  так, чтобы соответствующие им значения Global sigma находились слева и справа на кривой. Неизвестная точка  $p_x$  определяется по формуле:

$$p_x = p_1 + (p_2 - p_1) \frac{\sigma_{\min} + \Delta\sigma - \sigma_1}{\sigma_2 - \sigma_1}; \quad \Delta p = p_x - p_{\min}$$

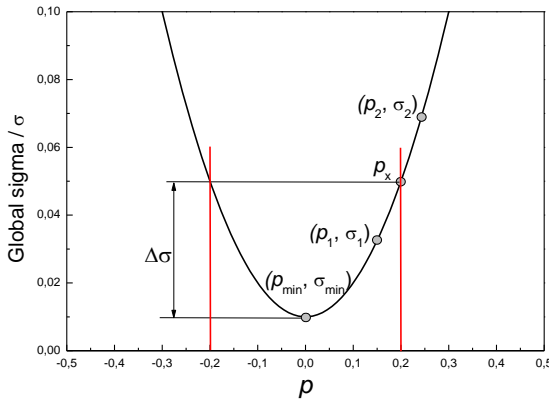


Рис. 3.10. Определение погрешности параметра  $p$ .

## **Заключение**

В данной программе реализован ряд алгоритмов, позволяющих осуществить поиск оптимальных решений нетривиальных задач фотохимии и химической кинетики. Основной функцией описанных методов является оптимизация входных параметров системы дифференциальных уравнений с целью минимизировать отклонение массива экспериментальных данных от рассчитанных значений.

Основными проблемами на пути реализации описанных методов являлись: отсутствие информации об аналитическом виде исследуемой функции и большое количество варьируемых параметров. Для облегчения поиска оптимального решения сделано существенное предположение о возможности поиска последнего посредством независимого варьирования отдельных групп входных параметров.

Данный программный продукт неоднократно протестирован применительно к различным массивам экспериментальных кинетических кривых.

## Список литературы

1. Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Flannery B. P., Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing, 3rd Edition, *New York: Cambridge University Press*, **2007**, p. 907.
2. Powell M. J. D., An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives, *Computer Journal*, **1964**, V. 7, pp. 155–162.
3. Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Flannery B. P., Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing, 3rd Edition, *New York: Cambridge University Press*, **2007**, p. 509.
4. Snyman J. A., Practical Mathematical Optimization: An Introduction to Basic Optimization Theory and Classical and New Gradient-Based Algorithms, *Springer Publishing*, **2005**, [ISBN 0-387-24348-8](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2861-8)
5. Jones D. R., Perttunen C. D., Stuckman B. E., Lipschitzian Optimization without the Lipschitz Constant, *Journal of Optimization theory and application*, **1993**, V. 79, N. 1, pp. 157-181.
6. Shubert B., A Sequential Method Seeking the Global Maximum of a Function, *SIAM Journal on Numerical Analysis*, **1972**, V. 9, pp. 397-388.
7. Pinter J., Globally Convergent Methods for n-Dimensional Multiextremal Optimization, *Optimization*, **1986**, V. 17, pp. 187-202.
8. Horst R., Tuy H., On the Convergence of Global Methods in Multiextremal Optimization, *Journal of Optimization Theory and Applications*, **1987**, V. 54, pp. 253-271.
9. Galperin E., The Cubic Algorithm, *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, **1985**, V. 112, pp. 635-640.