

УДК @@@

ОЦЕНИВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ В УРАВНЕНИИ АРРЕНИУСА

© 2005 г. О. Е. Родионова, А. Л. Померанцев

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Поступила в редакцию 08.08.2003 г.

Оценивание параметров уравнения Аррениуса часто приводит к мультиколлинеарности, т.е. к вырождению системы уравнений в методе наименьших квадратов. Это обстоятельство затрудняет оценку искомых параметров. Предложены простые приемы модификации модели, которые уменьшают мультиколлинеарность и позволяют найти эти параметры. Рассмотрены модельный и реальные примеры.

Одну и ту же физическую закономерность можно представить в разном виде. Предполагается, что вид модели и степень детализации при описании процессов в каждом конкретном случае определяет исследователь. Однако для получения количественных оценок при обработке экспериментальных данных важна и математическая форма записи. Разумеется, форма записи уравнения не изменяет смысл закона, но может сильно повлиять на решение задачи оценивания параметров этой модели. В настоящей работе мы рассмотрим этот методический вопрос на примере уравнения Аррениуса

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

которое широко используется в химической кинетике для описания зависимости константы скорости химической реакции k от температуры T . Оно содержит одну константу R (газовую постоянную) и два неизвестных параметра: предэкспоненциальный множитель k_0 и энергию активации E , которые оцениваются по экспериментальным данным (при допущении о независимости k_0 от T), например, с помощью метода наименьших квадратов (так называемая *обратная задача химической кинетики*).

Хорошо известно, что при использовании уравнения Аррениуса в виде (1) оценки параметров k_0 и E часто получаются сильно коррелированными. Если нарисовать эллипс рассеивания этих оценок, то окажется, что он очень сильно вытянут: отношение длин его главных осей составляет величину порядка 10^{20} . Это означает, что имеет место вырождение поверхности целевой функции (т.е. суммы квадратов), что затрудняет решение обратной задачи. Точка минимума становится неопределенной, и провести оценку

параметров невозможно. В общем случае, степень этого вырождения, называемого *мультиколлинеарностью* [1], можно охарактеризовать величиной *разброса*

$$N(\mathbf{A}) = \log \lambda_{\max} - \log \lambda_{\min},$$

где λ_{\max} и λ_{\min} – это максимальное и минимальное собственные числа матрицы \mathbf{A} (матрицы вторых производных целевой функции по параметрам). Чем больше величина $N(\mathbf{A})$, тем хуже обусловлена матрица \mathbf{A} , и тем труднее ее обратить.

На проблему мультиколлинеарности можно смотреть с разных точек зрения. Так, при линейном моделировании она проявляется в виде слишком большого числа неизвестных параметров [2]. Поэтому здесь используются методы, понижающие размерность задачи: регрессия на главные компоненты (PCR), проекция на латентные структуры (PLS). В нелинейном регрессионном анализе, как правило, приходится иметь дело не с избытком параметров, а с недостатком экспериментальных данных [3]. Применительно к уравнению Аррениуса это проявляется в узости интервала измеряемых температур: в твердофазной кинетике в большинстве случаев он не превышает [300 K, 500 K], что в обратных температурах означает интервал длиной всего 0.0013. Разумеется, эта величина зависит от выбора единиц измерения, формы записи уравнения (1) и других обстоятельств, на которые мы и хотим обратить внимание, предлагая применять некоторые специальные методы для решения проблемы мультиколлинеарности в нелинейной регрессии.

Другой аспект мультиколлинеарности состоит в том, что это также и вычислительная проблема, связанная с точностью представления чисел в компьютере. Как известно, это число записывается в виде последовательности из нулей и единиц (бит) в машинном слове. Не смотря на его значительную длину, часто она оказывается недоста-

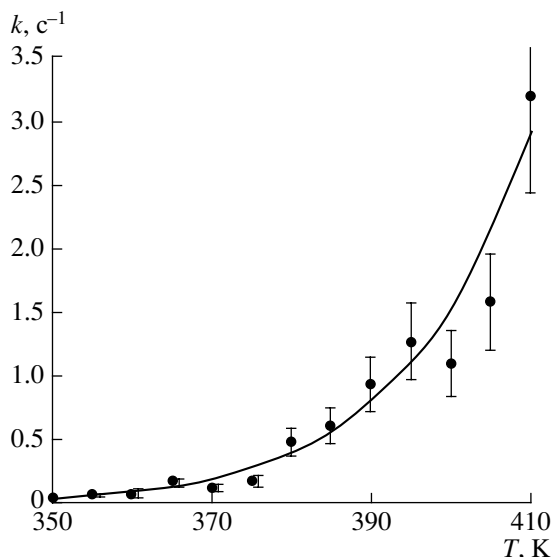


Рис. 1. Моделный пример.

точной, и некоторые значения цифры теряются в ходе вычислений. Это происходит, например, тогда, когда к очень большому числу прибавляется очень маленькое и оказывается, что $10^{+20} + 10^{-20} + \dots + 10^{-20} = 10^{+20}$. Именно такой случай имеет место, когда обращается матрица с большим разбросом собственных значений. Существуют специальные приемы, позволяющие модифицировать исходную проблему так, чтобы разброс $N(\mathbf{A})$ существенно понизился. Они не изменяют сути решаемой задачи, но переформулируют ее таким образом, чтобы облегчить компьютеру проведение вычислений.

Вернемся к уравнению Аррениуса. На рис. 1 показан простейший модельный пример. При использовании уравнения (1) эта задача отличается большой жесткостью – разброс собственных значений составляет 19 десятичных порядков. Однако если перейти к традиционным координатам ($\ln k$, $1/T$), то разброс собственных значений станет уже значительно меньше – только 9 порядков. Заметим, что этот переход означает, по сути, замену переменной $k_0 \rightarrow q = \ln k_0$ и преобразование модели (1) к виду $k = \exp(q - E/RT)$. Смысл такого преобразования очень прост: если величина исходного параметра $k_0 = 2.80 \times 10^{11}$, то величина нового параметра $q = 26.36$. Однако значение второго параметра (E) все еще сильно отличается от величины первого параметра. Это положение можно исправить, применив *шкалирование* переменной $T \rightarrow X = E_0/RT$. Масштабный фактор $E_0 = 6.13 \times 10^4$ подбирается так, чтобы вариация нового предиктора X была равна единице. Тогда модель Аррениуса примет вид $k = \exp(q - bX)$, где новый параметр b выражается через исходный па-

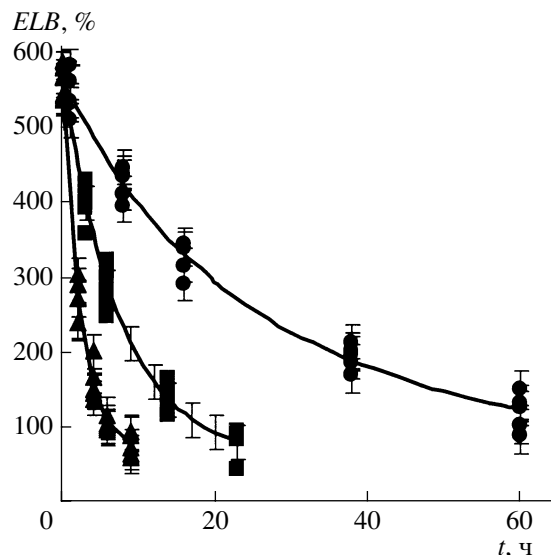


Рис. 2. Разрывное удлинение (ELB) после старения резины и сглаживающие кривые при температуре 110 (1), 125 (2), 140°C (3).

раметр E по формуле $b = E/E_0 = 1.41$. Разброс собственных значений для этой модели уже очень хороший – всего 5 порядков, но мы можем его еще уменьшить. Для этого применим *центрирование* предиктора, $X \rightarrow X' = X - X_0$, выбрав величину X_0 так, чтобы среднее значение нового предиктора X' было равно нулю, т.е. $X_0 = 19.62$. После этого модель Аррениуса примет вид:

$$k = \exp(a - bX'), \quad (2)$$

где новый параметр a выражается через исходные параметры k_0 и E по формуле $a = q - bX_0 = \ln(k_0) - E/E_0X_0 = -1.00$. Для этой модели разброс собственных значений уже равен 1, т.е. минимально возможной величине. Обратные преобразования имеют вид $k_0 = \exp(a + bX_0)$ и $E = bE_0$. Аналогичный прием использован в [4].

Приведенный пример показывает, что с помощью простых преобразований можно переписать исходную “физическую” модель (1) в новом “математическом” виде (2) и при этом решить все проблемы, связанные с мультиколлинеарностью. Здесь важно отметить, что преобразования исходных данных и модели ни коим образом не влияют на точность оценивания. Так, среднеквадратичные отклонения оценок параметров a и b в модели (2) равны соответственно 0.070 (7%) и 0.072 (5%) при коэффициенте корреляции 0.005. Пересчитав эти погрешности на исходный параметр k_0 , мы получим среднеквадратичное отклонение 3.95×10^{11} , что составляет уже 141% по отношению к исходной величине 2.80×10^{11} . Эту же величину

можно получить посредством прямого расчета по модели (1).

Рассмотрим теперь реальный пример обработки данных ускоренному термостарению шинных резин [5]. На рис. 2 представлены кривые изменения относительного разрывного удлинения (ELB), полученные при трех температурах. Для их описания используется следующая модель:

$$ELB = c_0 + c_1 e^{-k_1 t} + c_2 e^{-k_2 t},$$

где t – время, а константы k_1 и k_2 зависят от температуры по закону Аррениуса. При решении обратной задачи здесь необходимо найти уже семь неизвестных величин: три параметра формы и четыре аррениусовских параметра. Если использовать уравнение Аррениуса в виде (1), то задача будет мультиколлинеарной с разбросом $N(A) = 27$, и оценить параметры совершенно невозможно. Заметим, что переход к привычным координатам ($\ln k$, $1/T$) здесь просто невозможен. Однако при использовании уравнения (2) разброс резко снижается до $N(A) = 9$, и могут быть найдены все оценки.

Тот же подход может быть применен и к моделированию неизоэнталпических процессов. Например, для определения температуры начала окисления (ТНО) по результатам, полученным методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), используют следующую модель [3]:

$$y = f_v + \begin{cases} 0, & T < T_v \\ m c \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), & T > T_v \end{cases}, \quad (3)$$

$$\text{где } \begin{cases} \frac{dc}{dT} = \frac{k_0}{v} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \\ c(T_v) = 0 \end{cases}.$$

Символом y обозначен наблюдаемый сигнал ДСК. Эта модель включает три независимые переменные (предиктора), v (скорость нагрева), m (масса образца), T (температура) и четыре неизвестных параметра: k (предэкспоненциальный множитель), E (энергия активации), T_v (величина ТНО) и f_v (фоновый параметр). Последние два параметра зависят от скорости нагрева v .

На рис. 3 показаны данные, полученные методом ДСК при разной скорости нагрева на образцах полипропилена. Там же отмечены и температуры начала окисления при каждой скорости нагрева v . Если описывать эти данные моделью в “естественном” виде (3), то оценить параметры невозможно, так как разброс собственных значений слишком велик: $N(A) > 30$. Замена перемен-

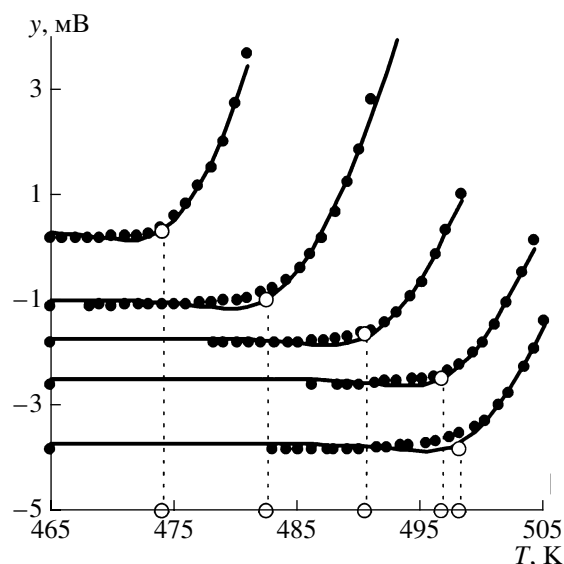


Рис. 3. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии и регрессионные кривые, соответствующие различным скоростям нагрева (v , град/мин) полипропилена: 1 – 20; 2 – 15; 3 – 10; 4 – 5, 5 – 2

ной $k_0 \rightarrow q = \ln(k_0)$ снижает разброс до 11, последующее шкалирование до 8, а окончательное центрирование до 4.

В некоторых случаях наблюдаются отклонения от закона Аррениуса. С теоретической точки зрения это связано с тем, что в уравнении (1) мы пренебрегаем температурной зависимостью предэкспоненциального множителя k_0 от температуры, которая должна иметь место, исходя из учета статистических сумм состояния активированного комплекса и исходных реагентов. В работе [6] приведена зависимость константы скорости низкотемпературной полимеризации метилметакрилата от температуры (см. рис. 4).

Зависимость не является линейной, наклон кривой увеличивается с ростом температуры, т.е. энергия активации увеличивается с ростом температуры. Для учета этого обстоятельства нужно модифицировать уравнение Аррениуса, введя в него зависимость $E(T)$. Применяя описанные выше приемы, уравнение для $k(T)$ можно представить в виде

$$\ln k = a - EX', \quad E = b + c \ln(1 + X'), \quad (4)$$

где $X = X/X_0 - 1$, $X = 10^3/RT$. Величина X_0 определяется так же, как и выше, чтобы среднее значение предиктора X' было равно нулю. В представлении (4) модель характеризуется небольшим разбросом собственных значений $N(A) = 4$, и все параметры a , b и c легко оцениваются. На рис. 4 приведены зависимости $\ln k$ (левая ось ординат) и E (правая ось ординат) от X . Величина E_0 равна

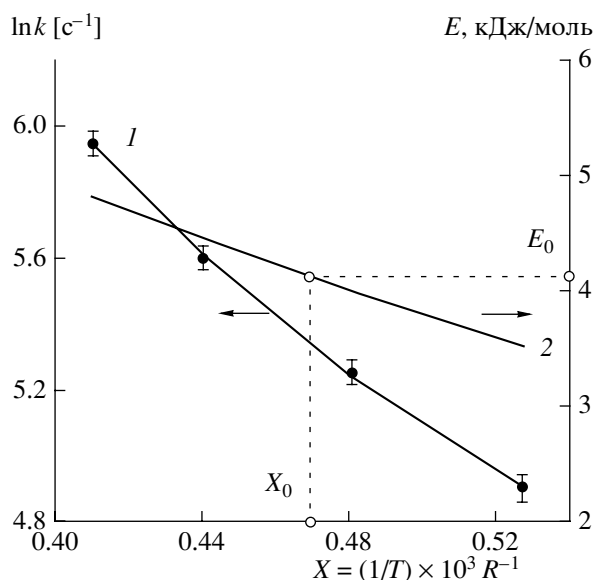


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости (1) и эффективной энергии активации (2) низкотемпературной полимеризации метилметакрилата от обратной температуры $1/T$. Данные [6].

энергии активации, определенной по “классическому” уравнению Аррениуса (1). Примечательно, что она соответствует значению E в средней точке оси X , т.е. $E(X_0) \approx E_0$.

Для моделирования уравнения Аррениуса характерна мультиколлинеарность, т.е. вырождение, которое проявляется в том, что параметры модели невозможно оценить. Мультиколлинеарность определяется тремя основными причинами: формой представления модели, точностью вычислений и качеством экспериментальных данных. Предложенные приемы модификации модели и данных позволяют значительно снизить вырождение и осуществлять оценку параметров. Расчеты проводились с помощью системы Fitter [7]. Все необходимые данные и подробности расчетов можно найти на сайте [8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бард И. Нелинейное оценивание параметров. М.: Статистика, 1979.
2. Martens H., Naes T. Multivariate Calibration. N. Y.: Wiley, 1998.
3. Bystritskaya E.V., Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye. // J. Chemom. 2000. V. 14. P. 667.
4. Chen N.H. // AIChE J. 1992. V. 38. № 4. P. 626.
5. Bystritskaya E.V., Pomerantsev A.L., Rodionova O.Ye. // Chemom. Intell. Lab. Syst. 1999. V. 47. P. 175.
6. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М: Высш. школа, 1984. С. 75.
7. Fitter Add-Inn. [On line], <http://polycert.chph.ras.ru/fitter.htm> (1 июля 2003).
8. Fitter Solutions [On line], <http://polycert.chph.ras.ru/solution.htm> (1 июля 2003).