

Член-корреспондент АН СССР В. В. КАФАРОВ,
В. И. ПИСАРЕНКО, Т. Б. ЖУКОВА, Р. Ф. МЕРЖАНОВА,
Л. А. МАСЧЕВА, А. И. КУЗЬМИЧЕВ

ОБ ОДНОМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ КРИТЕРИИ ПРОВЕРКИ КИНЕТИЧЕСКИХ ГИПОТЕЗ

Заключительным этапом любого кинетического исследования является установление кинетической модели, отвечающей механизму рассматриваемого явления. При этом обычно проводится проверка соответствия конкурирующих кинетических моделей экспериментальным данным с учетом некоторого выбранного критерия. В результате такой проверки выявляется одна модель, лучше описывающая экспериментальные данные, чем остальные. Естественно, что каждая вновь предлагаемая кинетическая модель будет подлежать экспериментальной проверке совместно с уже ранее выбранной.

Впервые методы решения задачи дискриминации нескольких конкурирующих моделей были предложены Боксом и Хиллом (¹, ²) и впоследствии Федоровым (³). Основная идея их методов заключается в том, что стратегия последовательного экспериментирования строится таким образом, чтобы при проведении каждого единичного наблюдения поставить конкурирующие модели, с точки зрения их описательной силы, в некоторые критические условия. По степени согласия с опытными данными на определенном этапе испытания принимается решение о пригодности той или иной модели.

Экспериментальная проверка рассмотренных выше методов, проведенная авторами, показала, что последние в целом достаточно эффективны, но не лишены, однако, ряда довольно существенных недостатков.

Так, с нашей точки зрения, метод Бокса — Хилла обладает двумя основными недочетами. Во-первых, он не учитывает в процессе принятия окончательного решения предварительно поставленных «стартовых» экспериментов, хотя количество последних вполне сравнимо с последующей серией дискриминирующих экспериментов. Во-вторых, принятие решения об окончании испытаний или об отбрасывании той или иной гипотезы базируется на единичных экспериментах, что снижает надежность получаемых результатов из-за влияния на решение ошибочных измерений.

Энтропийный и информационный методы, модифицированные Федоровым, лишены указанных выше недостатков, но все же их применение сдерживается рядом ограничений: как энтропийный, так и информационный методы могут использоваться в основном только в случае, когда число наблюдений достаточно велико; точности оценок констант в моделях с точки зрения D -критерия должны быть близки между собой.

Ввиду изложенного, возникает настоятельная необходимость в построении новых дискриминационных методов, надежно работающих в практических ситуациях. Для этой цели предлагается использовать последовательный критерий отношения вероятностей. В данном случае задача проверки кинетических гипотез будет формулироваться и решаться следующим образом.

Пусть исходя из теоретических посылок или из предварительных экспериментальных исследований выдвинута совокупность m гипотез о механизме протекания химической реакции, каждая из которых записывается в

виде системы дифференциальных уравнений*

$$d\eta_u^{(i)}/dt = f_i(\eta_u^{(i)}, \bar{p}^{(i)}), \quad i=1, \dots, m, \quad (1)$$

где $\bar{\eta}_u^{(i)} = E\bar{y}_u^{(i)}$, $\bar{y}_u^{(i)} = (y_{1u}^{(i)}, y_{2u}^{(i)}, \dots, y_{nu}^{(i)})^T$ — нормальный случайный вектор u -го наблюдения размерности $n \times 1$ с математическим ожиданием $\eta_{ju}^{(i)} = E y_{ju}^{(i)}$, $j=1, \dots, n$, и ковариационной матрицей $\Sigma = \{\sigma_{ij}\}$; $p^{(i)}$ — вектор кинетических констант размерности $(l_i \times 1)$.

Требуется по результатам последовательно планируемых опытов определить среди совокупности конкурирующих гипотез о механизме реакции гипотезу, наилучшим образом отражающую экспериментальные данные. Тогда рекомендуемая последовательная процедура проверки кинетических гипотез будет состоять из следующих последовательных этапов.

1. Исходя из плана эксперимента, составленного некоторым оптимальным способом, получают N экспериментальных точек.
2. По результатам N «стартовых» опытов оцениваются кинетические константы m моделей.
3. Определяются условия $N+1$ -го опыта, которые максимизируют средний прирост логарифма обобщенного отношения правдоподобия ΔL :

$$\begin{aligned} \Delta L &= \sum_{j=1}^m \int_{-\infty}^{\infty} [\ln u_j(N+1) - \ln u_j(N)] \frac{|\Sigma + S_j|^{-1/2}}{(2\pi)^{m/2}} \times \\ &\times \exp \left[-\frac{1}{2} (y - \hat{\eta}_{N+1}^{(j)})^T (\Sigma + S_j)^{-1} (y - \hat{\eta}_{N+1}^{(j)}) \right] dy = \\ &= \frac{1}{2m} \left(\sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \text{Sp}(\Sigma + S_j) (\Sigma + S_k)^{-1} - m^2 \text{Sp} J + \right. \\ &\left. + \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m (\hat{\eta}_{N+1}^{(k)} - \hat{\eta}_{N+1}^{(j)})^T (\Sigma + S_j)^{-1} (\hat{\eta}_{N+1}^{(k)} - \hat{\eta}_{N+1}^{(j)}) \right), \quad (2) \end{aligned}$$

где $D_j(N)$ — ковариационная матрица оценок констант j -й модели; $L_j(N)$ — обобщенная функция правдоподобия;

$$L_j(N) = \frac{|\Sigma|^{-N/2} |D_j(N)|^{1/2}}{(2\pi)^{nN/2 - lj/2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n \sigma^{rs} \sum_{l=1}^N (y_{rl}^{(j)} - \hat{\eta}_{rl}^{(j)}) (y_{sl}^{(j)} - \hat{\eta}_{sl}^{(j)}) \right) \right];$$

$$S_j = \chi^{(j)} D_j(N) \chi^{(j)r}, \quad \Sigma^{-1} = \{\sigma^{rs}\}, \quad u_j(N) = L_j(N) / \left[\prod_{k=1}^m L_k(N) \right]^{1/m};$$

$\chi^{(j)}$ — матрица размерности $n \times l_j$ с общим элементом вида $\chi_{rj}^{(j)} = \partial \eta_{r,N+1}^{(j)} / \partial p_i^{(j)}$, индексы j, i, r характеризуют соответственно номера модели, параметра и отклика.

4. Выполняется $(N+1)$ -й опыт.

* Все последующие рассуждения остаются справедливыми для моделей, записываемых в виде системы алгебраических уравнений.

5. Вычисляется величина обобщенного отношения правдоподобия $u_j(N+1)$, которая затем сравнивается с останавливающей границей A_j :

$$A_j = 1 - e_{jj} / \left[\prod_{q=1}^m (1 - e_{jq}) \right]^{1/m}, \quad j=1, \dots, m, \quad (3)$$

где e_{jq} определяет вероятность принятия j -й гипотезы, когда в действительности верна q -я.

Если на определенном шаге испытания окажется, что

$$u_j(N+1) < A_j, \quad (4)$$

то принимается решение об исключении j -й гипотезы из рассмотрения. Количество конкурирующих гипотез сокращается на единицу и формируется

Таблица 1

Результаты проверки кинетических гипотез 1—6 по методу Бокса — Хилла

№ опыта	Вероятности принятия гипотез					
	1	2	3	4	5	6
0	0,167	0,167	0,167	0,167	0,167	0,167
1	0,268	0,181	0,253	0,175	0,106	0,017
2	0,19	0,085	0,417	0,150	0,128	0,029
3	10^{-6}	10^{-6}	10^{-5}	0,121	0,131	0,748
4	10^{-12}	10^{-8}	10^{-12}	10^{-3}	0,035	0,975
5	—	—	—	—	—	1

Таблица 2

Результаты проверки кинетических гипотез 1—6 с использованием обобщенного последовательного критерия отношения вероятностей

№ опыта	1		2		3		4		5		6	
	A_1	u_1	A_2	u_2	A_3	u_3	A_4	u_4	A_5	u_5	A_6	u_6
1	0,153	$3 \cdot 10^{-4}$	0,153	0,15	0,153	5,5	0,153	4,5	0,153	1,4	0,153	4204
2					0,193	0,68	0,193	0,37	0,193	0,08	0,193	47
3					0,242	0,67	0,242	0,36			0,242	46
4					0,242	0,21	0,242	0,16			0,242	21,8

ся новое обобщенное отношение правдоподобия. Таким образом, число гипотез в ходе экспериментирования будет последовательно уменьшаться до тех пор, пока не останется только одна, которая и будет принята.

Естественно, что этапы 1—5 рассмотренной выше процедуры (при замене индекса N на $N+1$) будут последовательно повторяться, пока среди совокупности кинетических гипотез не будет выделена одна, наилучшим образом отражающая экспериментальные данные.

При этом может оказаться, что для завершения предлагаемой процедуры будет необходимо поставить значительное количество опытов. Однако в ряде случаев затраты на эксперимент настолько велики, что оказывается целесообразным для принятия окончательного решения установить заранее верхнюю границу необходимого числа наблюдений.

Для этой цели на этапе 5 процедуры фиксированные останавливающие границы A_j заменяются останавливающими границами A'_j , зависящими от числа опытов,

$$A'_j = g_j \exp[(N/N' - 1)^{r_j}], \quad j=1, \dots, m, \quad (5)$$

где $g_j > 0$, $r_j > 0$.

Заметим также, что при $N' \rightarrow \infty$ различия между процедурами, использующие постоянные или переменные останавливающие границы, становятся несущественными.

Для иллюстрации эффективности обобщенного последовательного критерия отношения вероятностей рассмотрим следующий практический пример. Изучалась реакция этинилирования ацетона в среде жидкого аммиака. Были выдвинуты шесть конкурирующих гипотез о механизме протекания этой реакции и выведены соответствующие им кинетические уравнения. Затем по результатам семи предварительных, «стартовых» опытов была проведена оценка кинетических констант.

Результаты проверки выдвинутых гипотез с использованием энтропийного критерия Бокса — Хилла показали, что гипотеза 6 выиграла испытания после пяти контрольных опытов с апостериорной вероятностью, близкой к единице (табл. 1). В то же время при применении обобщенного последовательного критерия оказалось достаточным поставить всего четыре опыта, чтобы была принята гипотеза 6 (табл. 2).

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
17 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. E. P. Box, W. Hill, *Technometrics*, v. 9, 57 (1967). ² В. В. Налимов, Теория эксперимента, «Наука», 1972. ³ В. В. Федоров, Теория оптимального эксперимента, М., 1971.