НАХОЖДЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО ПОЛИНОМА ОДНОМАРШРУТНОГО МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

А.М.Кытманов, Т.А.Осетрова*

С помощью модифицированного метода исключения неизвестных найден результант (кинетический полином) двух систем нелинейных алгебраических уравнений, возникших в химической кинетике. Программная реализация данного метода осуществлена в системе компьютерной алгебры Maple.

В [2-4] разработан метод нахождения результанта для систем нелинейных алгебраических уравнений, названный модифицированным методом исключения. Он основан на теории многомерных вычетов. В данной работе этот метод применен к нахождению кинетического полинома.

Для n-стадийного одномаршрутного механизма каталитической реакции система уравнений может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} &w_s(z) = v_s w, \quad s = 1,\dots,n, \\ &L(z) = 1, \end{aligned} \qquad (1)$$

где v_s - стехиометрическое число s-й стадии, w - наблюдаемая скорость реакции; n - число реагентов $L(z)$ - линейная функция [1]. Система (1) является в общем случае нелинейной относительно z. Если $w_s^{\pm}$ записываются согласно за-кону действующих масс, то (1) - система алгебраических уравнений, где

$$w_s = b_s^+ z^{\alpha^s} - b_s^- z^{\beta^s}, \quad s = 1,\dots n,$$

а $\alpha_s = (\alpha_1^s,\dots,\alpha_n^s)$ и $\beta_s = (\beta_1^s,\dots,\beta_n^s)$ - мультииндексы; $z^{\alpha^s} = z_1^{\alpha^s}\cdots z_n^{\alpha^s}$. Выполнены равенства $\|\alpha^s\| = \|\beta^s\|$ для всех s кроме того, ранг матрицы $\Gamma = \|\alpha_i^s - \beta_i^s\|_{i,s=1}^n$ равен n-1.

Введем определители

$$\Delta_j = \det\|\alpha_i^s - \beta_i^s\|_{i=1,\dots,n-1}^{s=1,\dots,[j],\dots,n},$$

где знак [j] означает, что номер j пропущен. Тогда v_j пропорциональны $(-1)^{j-1}\Delta_j$ и система чисел $(v_1,\dots,v_n)$ не имеет общих множителей (взаимно проста). Исключение z из системы (1) позволяет получить новую форму представления уравне-ний стационарности относительно измеряемой в эксперименте величины w [5]. В [5] она названа кинетическим полиномом. Понятие кинетического полинома оказа-лось очень полезным и интенсивно изучалось в работах [2-4].

Кинетический полином может быть представлен в таком виде ($w_s^{\pm}$ записываются в соответствии с законом действующих масс):

$$RES(z) = g_0 w^N + g_1 w^{N-1} \cdots + g_{N-1} w^1 + g_N .$$

Степень полинома $RES(z)$ определяется нелинейностью системы (1), а его коэффициенты - некоторые функции констант скоростей стадий. $RES(z)$ является результантом системы (1) относительно w.

Как показано в [2], свободный член кинетического полинома g_N пропорционален

$$(b_1^{+v_1}\cdots b_n^{+v_n} - b_1^{-v_1}\cdots b_n^{-v_n})^p. \qquad (2)$$

Рассмотрим два примера. Они соответствуют трехстадийному адсорбцион-ному механизму реакции.

Пример 1

Система

$$\begin{aligned} &f_1 = b_1 z_1^2 - b_{-1} z_2^2 - w = 0, \\ &f_2 = b_2 z_1 - b_{-2} z_3 - 2w = 0, \\ &f_3 = b_3 z_2 z_3 - b_{-3} z_1^2 - 2w = 0, \\ &f_4 = z_1 + z_2 + z \quad -1 = 0. \end{aligned}$$

Параметр w.

Эта система невырождена, поэтому она имеет 4 корня и степень результан-та *RES* равна 4.

Результант

$$RES = g_0 w^4 + g_1 w^3 + g_2 w^2 + g_3 w + g_{4.}$$

Коэффициенты результанта

$$\begin{aligned}
& g_0 = 16(b_1^2 b_3^2 - b_1 b_{-1} b_3^2 + 2b_1 b_{-1} b_3 b_{-3} + b_{-1}^2 b_{-3}^2), \\
& g_1 = 4(4b_1^2 b_3^2 b_{-2} + 4b_1^2 b_3 b_{-2}^2 + 4b_1 b_{-1} b_3^2 b_2 - 4b_1 b_{-1} b_3^2 b_{-2} + 12b_1 b_{-1} b_3 b_{-3} b_{-2} + 4b_1 b_{-1} b_3 b_2^2 - \\
& - 4b_1 b_{-1} b_3 b_{-2}^2 + 4b_1 b_{-1} b_{-3} b_{-2}^2 - 2b_1 b_3^2 b_2^2 - 2b_1 b_3^2 b_2 b_{-2} - b_1 b_3^2 b_{-2}^2 + 2b_1 b_3 b_{-3} b_{-2}^2 + 8b_{-1}^2 b_{-3}^2 b_{-2} + \\
& + 4b_{-1}^2 b_{-3} b_2^2 + 8b_{-1}^2 b_{-3} b_2 b_{-2} + 4b_{-1}^2 b_{-3} b_{-2}^2 + b_{-1} b_3^2 b_2^2 + 2b_{-1} b_3^2 b_2 b_{-2} + b_{-1} b_3^2 b_{-2}^2 - 2b_{-1} b_3 b_{-3} b_2^2 - \\
& - 6b_{-1} b_3 b_{-3} b_2 b_{-2} - 4b_{-1} b_3 b_{-3} b_{-2}^2 + 2b_{-1} b_{-3}^2 b_{-2}^2), \\
& \ldots \\
& g_3 = -4b_1 b_{-1} b_3^2 b_2^2 b_{-2} + 4b_1 b_{-1} b_3^2 b_{-2}^2 b_2 + 4b_1 b_{-1} b_3 b_{-3} b_{-2}^3 + 8b_1 b_{-1} b_3 b_2^2 b_{-2}^2 + 8b_1 b_{-1} b_3 b_2 b_{-2}^3 + \\
& + 4b_1 b_{-1} b_{-3} b_{-2}^4 - b_1 b_3^2 b_2^2 b_{-2}^2 + 8b_{-1}^2 b_{-3}^2 b_{-2}^3 + 4b_{-1}^2 b_{-3} b_2^2 b_{-2}^2 + 8b_{-1}^2 b_{-3} b_2 b_{-2}^3 + 4b_{-1}^2 b_{-3} b_{-2}^4 + \\
& + b_{-1} b_3^2 b_2^4 + 2b_{-1} b_3^2 b_2^3 b_{-2} + b_{-1} b_3^2 b_2^2 b_{-2}^2 + 2b_{-1} b_3 b_{-3} b_2^2 b_{-2}^2 + 2b_{-1} b_3 b_{-3} b_2 b_{-2}^3 + 2b_{-1} b_{-3}^2 b_{-2}^4, \\
& g_4 = b_1 b_{-2}^2 (-b_1 b_3^2 b_2^2 + b_{-1} b_{-3}^2 b_{-2}^2).
\end{aligned}$$

Вычисления проводились с использованием системы компьютерной алгеб-ры Maple.

Данный пример был рассмотрен М.З. Лазманом [2]. Он получил результант, используя модифицированный метод исключения для невырожденных систем, а матрицу перехода находил с помощью базисов Гребнера, причем нахождение ко-эффициентов проводилось в интерактивном режиме из-за исчерпания памяти. Наш способ позволил значительно сократить время и необходимую память.

Пример 2

Система

$$\begin{aligned}
& f_1 = b_1 z_1^2 - b_{-1} z_2^2 - 3w = 0, \\
& f_2 = b_2 z_1 z_2 - b_{-2} z_3^2 - 2w = 0, \\
& f_3 = b_3 z_2 z_3 - b_{-3} z_1^2 - 4w = 0, \\
& f_4 = z_1 + z_2 + z_3 - 1 = 0.
\end{aligned} \tag{3}$$

Параметр *w*.

Система (3) вырождена. Записав ее в однородных координатах $\xi_0, \xi_1, \xi_2, \xi_3, w$, где $z_j = \dfrac{\zeta_j}{\zeta_0}, w_j = \dfrac{w_j}{\zeta_0}$, мы получаем систему уравнений в CP^4. В CP^4 она имеет 8 корней. Действительно, при z_1=1 полученная система невырождена, поэтому она имеет 8 корней на плоскости z_1=1. Исключая $w\xi_0$ из первого уравнения системы (3), мы получим систему трех уравнений, которая при ξ_0=1 имеет 4 корня. Эти корни лежат на бесконечной плоскости П. Поэтому система (3) имеет 4 корня в C^4 и степень результанта *RES* равна 4.

Результант

$$RES = g_0 w^4 + g_1 w^3 + g_2 w^2 + g_3 w + g_4.$$

Коэффициенты результанта

$$\begin{aligned}
& \ldots \\
& g_3 = -(16b_{-1}^4 b_{-3}^3 b_{-2}^3 + 8b_{-1}^4 b_{-2}^2 b_{-3}^4 + 12b_{-1}^3 b_{-2}^3 b_{-3}^4 + 16b_{-1}^3 b_{-2}^3 b_{-3}^3 b_1 + 4b_{-1}^3 b_{-2}^2 b_1 b_{-3}^2 b_3^2 + \\
& + 18b_{-1}^3 b_{-2}^2 b_3 b_{-3}^3 b_2 + 8b_{-1}^3 b_{-2}^2 b_3 b_{-3}^3 b_1 + 32b_{-1}^3 b_{-2}^2 b_3 b_1 b_2 b_{-3}^2 + 4b_{-1}^2 b_{-2}^2 b_3^2 b_1^2 b_{-3}^2 + \\
& + 18b_{-1}^2 b_{-2}^2 b_3^2 b_1 b_2 b_{-3}^2 + 32b_{-1}^2 b_{-2}^2 b_3^2 b_1^2 b + 8b_{-1}^2 b_{-2} b_1^2 b_2 b_{-3} b_3^3 + 9b_{-1}^2 b_{-2} b_3^2 b_1 b_2^2 b_{-3}^2 + \\
& + 16b_{-1}^2 b_{-2} b_3^2 b_1^2 b_2^2 b_{-3} + 9b_{-1} b_{-2} b_3^4 b_1^2 b_2^2 + 8b_{-1} b_{-2} b_1^3 b_2 b_3^4 + 18b_{-1} b_{-2} b_3^3 b_1^2 b_2^2 b_{-3} + \\
& + 32b_{-1} b_{-2} b_3^3 b_1^3 b_2^2 - 4b_{-1} b_1^3 b_2^2 b_3^4 - 3b_1^3 b_2^2 b_3^4 b_{-2})b_{-2}, \\
& g_4 = -(b_{-1}^3 b_{-2}^2 b_{-3}^4 - b_1^3 b_2^2 b_3^4)b_{-2}^2 b_{-1}.
\end{aligned}$$

Решение данной задачи можно разбить на два этапа: вычисление коэффициентов результанта по изложенному выше алгоритму и вычисление наибольшего общего делителя найденных коэффициентов с последующим сокращением на него последних. Ни одна из систем Reduce и Maple не позволила решить данную задачу от начала до конца, так как операции по сложению и перемножению полиномов многих переменных значительного объема эффективнее выполняет система Reduce, однако система Maple обладает более современными алгоритмами для нахождения наибольших общих делителей таких полиномов, а также эффективнее выполняет операции деления полиномов. Поэтому вычисление коэффициентов результанта производилось с помощью Reduce-программы. Нахождение наибольшего общего делителя коэффициентов результанта и сокращение на него последних производилось в системе Maple. Общий объем результанта - 15 kb.

Примеры показывают, что свободный член вычисленного результанта пропорционален выражению (2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: Наука, 1988.
2. Быков В.И., Кытманов А.М., Лазман М.З. Методы исключения в компьютерной алгебре многочленов. Новосибирск: Наука, 1991.
3. Быков В.И., Кытманов А.М., Осетрова Т.А. Компьютерная алгебра многочленов. Методы и приложения. // Докл. АН СССР. 1996. Т. 350. №4. С. 443-445.
4. Быков В.И., Кытманов А.М., Осетрова Т.А., Потапова З.Е. Применение систем компьютерной алгебры в модифицированном методе исключения неизвестных. // Докл. АН . 2000. Т. 370. №4. С. 439-442.
5. Яблонский Г.С., Лазман М.З., Быков В.И. Кинетический полином , молекулярность и кратность. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. №1. С. 166-168.