

Решение обратной фотокинетической задачи с помощью модифицированных алгоритмов Нелдера-Мида

И.В. Станишевский

Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск

E-mail: ivanstanisheuski@mail.ru

Сведения о константах скоростей фотокинетических процессов обычно получают аппроксимацией (фитированием) экспериментальных кривых или их участков одной или несколькими экспонентами с помощью рутинных программ или до тысячи при использовании специальных сеточных алгоритмов. В случаях, когда исследуемые кривые немонокотонны и/или представляет собой свертку сигналов от двух и более источников, нередко получаются неудовлетворительные решения. Дополнительная информация о предшествующих и/или протекающих одновременно процессах важна, но часто не исправляет ситуацию.

Нами был предложен алгоритм [2], позволяющий получить максимально точные сведения о константах скоростей внутри- и межмолекулярных фотопроцессов и их параметрах в виде единого согласованного решения, основанный на безградиентной оптимизации Нелдера-Мида [1]. В этом докладе сообщается о применении улучшенных вариантах [3–5] симплекс-метода [1], модифицированных для наших задач, повысивших точность расчетов и/или уменьшивших время вычислений.

Сущность подхода [2] состоит в следующем. Вначале загружаются экспериментальные данные: кинетическая кривая люминесценции и профиль импульса фотовозбуждения (ФВ) (блок 1, рис. 1). Затем задаются начальные значения фиксированных и варьируемых (оптимизируемых) параметров и констант скоростей (блок 2) используемой модели энергетических уровней и переходов между ними. Последняя представляет собой достаточно полную систему дифференциальных (балансных) уравнений (СДУ). Далее, в итерационном блоке, вычисляется: 1) модельная кинетическая кривая люминесценции, вызванная действием экспериментального импульса ФВ, которая может быть суперпозицией решений СДУ (блок 3) и 2) целевая функция (ЦФ) в виде евклидовой нормы разности экспериментальной и модельной кинетик (блок 4). В случае невыхода из цикла модифицированный алгоритм, изменяя симплекс, оптимизирует варьируемые переменные (блок 6), и вычисления повторяются. Для ускорения расчетов для численного интегрирования СДУ целесообразно применять программу *lsode* [6]. По этой причине автор в расчетах использовал пакет *Scilab* [7], для которого процедуры алгоритмов [3, 4] были адаптированы с языка *Matlab*. Модификация

программных алгоритмов [3, 4] состояла в том, что значения параметров, контролирующих симплекс, заметно отличались от рекомендованных в [4]. Идея малого искажения симплекса в итерациях была реализована на базе программного алгоритма [4] с использованием иной формулы, чем предложено в [5]. Такой алгоритм оказался особенно эффективным для малозашумленных кривых, значительно уменьшив вероятность получения локального решения.



Рис. 1. Графический алгоритм решения обратной фотокинетической задачи методом итерационной оптимизации Нелдера-Мида.

В случаях сильного искажения симплекса приходилось производить новый расчет с начальными значениями варьируемых переменных, определенными в предыдущем расчете, а в случае его коллапса или большого значения нормы – уточнять или даже заменять модель.

1. Станишевский И.В., Арабей С.М., Павич Т.А. // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126, № 2. С. 133–139.
2. Nelder J.A., Mead R. // Comput. J. 1965. V. 7. P. 308–313.
3. Kelley C.T. Iterative Methods for Optimization. Frontiers in Applied Mathematics. V. 18. SIAM, Philadelphia, 1999. 180 p.
4. Gao F., Han L. // Comput. Optim. Appl. 2012. V. 51, No 1. P. 259–277.
5. Fajfar I., Bürmen A., Puhan J. // Optimization Letters 2019, V. 13, No 5. P. 1011–1025.
6. LSODE. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://computing.llnl.gov/casc/nsde/pubs/u113855.pdf>
7. Scilab. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Scilab>.