



ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

Благонравов Л.А., [Силина Т.И.](#)

Определение
индивидуальных параметров
компонентов бинарного
раствора: аппроксимация
данных рациональной
функцией

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Благонравов Л.А., Силина Т.И. Определение индивидуальных параметров компонентов бинарного раствора: аппроксимация данных рациональной функцией // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2019. № 62. 24 с. doi:[10.20948/prepr-2019-62](https://doi.org/10.20948/prepr-2019-62)
URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2019-62>

**Ордена Ленина
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
имени М.В.Келдыша
Российской академии наук**

Л.А.Благонравов, Т.И.Силина

**Определение индивидуальных
параметров компонентов бинарного
раствора: аппроксимация данных
рациональной функцией**

Москва — 2019

Благоправов Л.А., Силина Т.И.

Определение индивидуальных параметров компонентов бинарного раствора: аппроксимация данных рациональной функцией

Рассматриваются несколько алгоритмов аппроксимации экспериментальных данных рациональной функцией в задаче о поиске индивидуальных параметров компонентов, входящих в двойные жидкие расслаивающиеся смеси. Для минимизации функционала ошибки применяется нелинейный метод наименьших квадратов. Предложен метод последовательных приближений. В качестве нулевого приближения используется многоточечная аппроксимация Паде. Приводятся численные результаты применения данного алгоритма аппроксимации для нескольких бинарных растворов.

Ключевые слова: бинарный раствор, двойные жидкие смеси, рациональные аппроксимации, аппроксимации Паде, нелинейный метод наименьших квадратов, метод последовательных приближений

Lev Alexandrovich Blagonravov, Tatiana Igorevna Silina

Determination of individual parameters of binary solution components: data approximation by a rational function

Several algorithms for approximation of experimental data by a rational function are considered in the problem of searching for individual parameters of the components entering into double liquid stratifying mixtures. The implementation of one of the considered algorithms is described. To minimize the error functional, the nonlinear least squares method is used. A method of successive approximations is proposed. The multipoint Padé approximation is used as a zero approximation. The numerical results of applying this approximation algorithm for several binary solutions are given.

Key words: binary solution, double liquid mixtures, rational approximations, Padé approximants, nonlinear least squares method, method of successive approximations

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект 19-71-30004).

1. Двойные жидкие смеси. Описание исследуемой модели

Двойные жидкие смеси представляют собой раствор одной жидкости в другой. Такие жидкости еще принято называть бинарными растворами. В зависимости от внешних условий и свойств компонентов жидкости могут полностью растворяться друг в друге, не растворяться или иметь ограниченную растворимость. Авторами ведется изучение смесей с ограниченной растворимостью.

Состояние смесей двух жидкостей в любой момент времени описывается с помощью двух независимых параметров: концентрации одного из компонентов бинарного раствора и температуры. Давление при этом не изменяется. Значения указанных параметров откладывают по оси абсцисс и ординат фазовой диаграммы бинарной жидкой системы. Получившуюся кривую называют кривой сосуществования компонентов a и b для смеси $a-b$. Как правило, такие кривые расщепления имеют асимметричный вид. Точка, выше (или ниже) которой две фазы смешиваются, называется критической точкой смешения компонентов. Авторами данной статьи рассматриваются двойные жидкие смеси с верхней и нижней критическими точками. Примеры таких систем изображены на рис. 1-2.

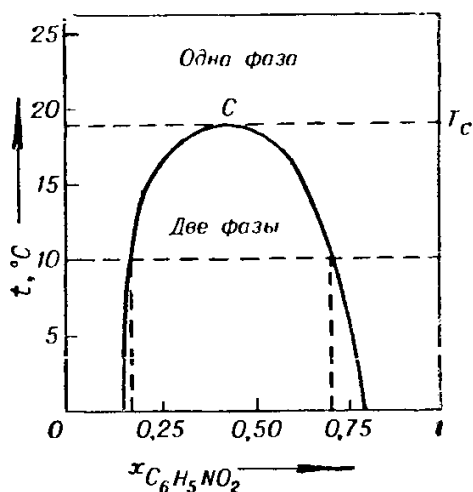


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы н-гексан-нитробензол ($p=1$ атм.) [4]

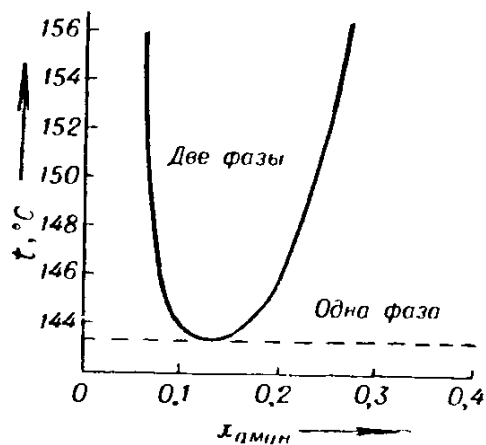


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы диэтиламин-вода [4]

За пределами пограничной кривой на фазовой диаграмме находится область одной фазы – область смешения компонентов, а внутри – область, отвечающая двухфазному состоянию раствора.

В данной работе ведется поиск некоторых базовых характеристик, приписываемых чистым компонентам, входящим в бинарную смесь жидкость-

жидкость. В качестве таких индивидуальных параметров компонентов раствора в исследуемой модели рассматриваются характеристические частоты колебаний каждого компонента, являющиеся функциями температуры и отражающие молекулярно-тепловое движение.

Модель изучения двойных жидких систем с помощью введения подобного рода характеристик была предложена ранее Л.А. Благодоровым [1] и основана на аналогии между двойными жидкими смесями с ограниченной растворимостью и связанными автоколебательными системами. Наличие в бинарных растворах однофазной и гетерофазной областей сосуществования может быть сопоставлено с наличием синхронного и автономного колебательных режимов взаимодействия двух связанных автогенераторов. Подобное сопоставление обусловлено еще и тем, что тепловое движение молекул жидкости, по сути, есть автоколебательный процесс. В таком случае, в рамках исследуемой модели, теория, заимствованная из описания взаимодействия автоколебательных систем [2], после замены ряда параметров на параметры, присущие растворам двух жидкостей, позволяет описать взаимодействие компонентов бинарной жидкой смеси.

Преимуществом исследуемой модели, во-первых, является довольно точный расчет критической концентрации смешения компонентов двойной жидкой смеси, не требующий, в отличие от традиционного метода прямолинейного диаметра [3], наличия широкого диапазона экспериментальных данных. Во-вторых, используемая модель предоставляет возможность восстановить часть пограничной кривой сосуществования компонентов на фазовой диаграмме бинарной смеси, в том случае если, например, данная область температур оказалась недоступной для экспериментального исследования.

В данной статье ведется поиск температурных зависимостей характеристических частот чистых компонентов, вводимых в рамках исследуемой модели [1], для различных двойных жидких смесей с ограниченной растворимостью.

Определение упоминаемых выше характеристических частот, приписываемых чистым компонентам бинарной смеси и, следовательно, являющихся их индивидуальными свойствами, позволяет в перспективе полностью прогнозировать вид пограничной кривой смешения компонентов a - b при условии, что температурное поведение характеристических частот чистых компонентов a и b определено заранее.

В исследуемой модели зависимость отношения квадратов частот чистых компонентов от температуры удастся получить в виде дискретного набора значений

значений $\left\{ \frac{v_a^2(T_j)}{v_b^2(T_j)} = f_j(T_j); T_j \right\}$. Следующим шагом в развитии данной модели

естественным образом возникает задача интерполяции полученной зависимости непрерывной функцией температуры. В процессе решения поставленной задачи

была выдвинута гипотеза о том, что такой интерполирующей функцией температуры может быть отношение двух полиномов заданных степеней $\frac{P(T)}{Q(T)}$, где $P(T) \in P_L$, $Q(T) \in P_M$, а P_L – пространство полиномов степени не выше L . Описанию возможных алгоритмов аппроксимации функции, выражающей температурную зависимость отношения квадратов частот чистых компонентов, рациональной функцией будет посвящен следующий раздел данной статьи.

2. Описание численных алгоритмов поиска рациональной функции аппроксимации

Существуют различные пути поиска решения описанной в первом разделе задачи аппроксимации функции отношением двух полиномов заданных степеней. В этой главе мы рассмотрим возможные их реализации в рамках выдвинутой гипотезы, а также приведем алгоритм аппроксимации, с помощью которого были получены результаты излагаемой исследовательской работы.

Минимизация функционала. Необходимое условие локального минимума

Согласно методу наименьших квадратов, задача интерполяции дискретного набора экспериментальных точек непрерывной функцией сводится к поиску минимума функционала, выражающего функцию квадрата ошибок. В рассматриваемой задаче данный функционал имеет следующий вид:

$$F = \sum_{j=1}^N \left[\frac{P(T_j)}{Q(T_j)} - f(T_j) \right]^2 \rightarrow \min. \quad (1)$$

В качестве примера для полиномов $P(T)$ и $Q(T)$ ограничимся второй степенью температуры:

$$\begin{cases} P(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2, \\ Q(T) = b_0 + b_1T + b_2T^2. \end{cases} \quad (2)$$

Дополнительным условием нормировки было выбрано условие равенства единице знаменателя $Q(T)$ в точке, соответствующей середине температурного интервала:

$$Q(a') = 1. \quad (3)$$

Здесь $a' = \frac{\sum_{j=1}^N T_j}{N}$ для N экспериментальных точек $\{T_j\}$.

Поиск минимума функционала (1) с условием (3) представляет собой задачу на определение условного экстремума функции $F(a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2)$. Классическим методом нахождения условного экстремума функции нескольких переменных является метод множителей Лагранжа. Запишем для нашей задачи функцию Лагранжа:

$$L(a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2, \Lambda) = F(a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2) + \Lambda(b_0 + b_1 a' + b_2 (a')^2 - 1), \quad (4)$$

где Λ – множитель Лагранжа.

Необходимым условием достижения минимума функционала (1) с ограничением (3) является равенство нулю частных производных функции Лагранжа по аргументам $\{a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2, \Lambda\}$:

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial a_i} = 0, & i = \overline{0, 2}, \\ \frac{\partial L}{\partial b_i} = 0, & i = \overline{0, 2}, \\ \frac{\partial L}{\partial \Lambda} = 0. \end{cases} \quad (5)$$

Подставляя выражения (2) для полиномов $P(T)$ и $Q(T)$ в систему уравнений (5), получим следующее нелинейное условие минимума функционала F .

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^N \frac{P(T_j) - f(T_j) \cdot Q(T_j)}{Q^2(T_j)} \cdot T_j^k = 0, & k = \overline{0, 2}, \\ \sum_{j=1}^N \frac{P(T_j) - f(T_j) \cdot Q(T_j)}{Q^3(T_j)} \cdot P(T_j) \cdot T_j^k + \Lambda (a')^k = 0, & k = \overline{0, 2}, \\ Q(a') = 1. \end{cases} \quad (6)$$

В общем случае, когда степени L и M числителя и знаменателя, соответственно, не равны, выражение (6) приобретает следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{j=1}^N \frac{P(T_j) - f(T_j) \cdot Q(T_j)}{Q^2(T_j)} \cdot T_j^{k_1} = 0, \quad k_1 = \overline{0, L}, \\ \sum_{j=1}^N \frac{P(T_j) - f(T_j) \cdot Q(T_j)}{Q^3(T_j)} \cdot P(T_j) \cdot T_j^{k_2} + \Lambda(a')^{k_2} = 0, \quad k_2 = \overline{0, M}, \\ Q(a') = 1. \end{array} \right. \quad (7)$$

Поиск таких полиномов $P(T)$ и $Q(T)$, которые бы удовлетворяли условию (7), является непосредственной целью данной работы.

Метод последовательных приближений

Рассмотрим теперь поиск решения задачи аппроксимации (1) методом последовательных приближений, предложенным д. ф.-м. н. Д.Н. Туляковым. Пусть у нас имеется некоторое начальное приближение для многочленов $P(T)$ и $Q(T)$. Обозначим его за $P_0(T)$ и $Q_0(T)$, причем $Q_0(T) > 0$ на выпуклой оболочке $\Delta = \text{conv}\{T_j\}$. Перейдем теперь от начального приближения (P_0, Q_0) к многочленам $(P_0 + \lambda P, Q_0 + \lambda Q)$, осуществив сдвиг в некотором направлении на малую величину, задаваемую параметром λ . Критерии выбора параметра λ и начального приближения (P_0, Q_0) будут обсуждены ниже. Запишем выражение для вариации рассматриваемого функционала δF :

$$\delta F = F(P_0 + \lambda P, Q_0 + \lambda Q) - F(P_0, Q_0) = \sum_{j=1}^N \left(\frac{P_0}{Q_0}(T_j) + \frac{P_0 + \lambda P}{Q_0 + \lambda Q}(T_j) - 2 \cdot f(T_j) \right) \cdot \frac{\lambda(P \cdot Q_0 - Q \cdot P_0)}{Q_0 \cdot (Q_0 + \lambda Q)}(T_j) + o(\lambda) \quad (8)$$

Выбор направления, в котором осуществляется приращение функционала F , равносильно выбору многочлена $R(T) \in P_{L+M+1}(T)$, являющимся наибольшим общим делителем для полиномов (P_0, Q_0) . Это утверждение доказывает следующая теорема.

Теорема 1 [4]

Если $R(T)$ есть наибольший общий делитель многочленов $P_0(T)$ и $Q_0(T)$, то можно найти такие многочлены $P(T)$ и $Q(T)$, что

$$R(T) = P(T) \cdot Q_0(T) - Q(T) \cdot P_0(T), \quad (9)$$

Можно считать при этом, если степени многочленов $P_0(T)$ и $Q_0(T)$ больше нуля, что степень $P(T)$ меньше степени $P_0(T)$, а степень $Q(T)$ меньше степени $Q_0(T)$.

Доказательство данной теоремы основано на использовании алгоритма последовательного деления Евклида для многочленов и приведено в источнике [4].

Вернемся к решению задачи об интерполяции данных отношением рациональных функций по методу последовательных приближений. Согласно теореме 1, выбор направления приращения функционала F равносильно выбору многочлена $R(T)$.

Выражение (8) в случае малых $\lambda \rightarrow 0$ приобретает следующий вид:

$$\delta F = F(P_0 + \lambda P, Q_0 + \lambda Q) - F(P_0, Q_0) = \sum_{j=1}^N 2 \cdot \left(\frac{P_0}{Q_0}(T_j) - f(T_j) \right) \cdot \frac{R}{Q_0}(T_j) \cdot \lambda + o(\lambda). \quad (10)$$

Условие нормировки с учетом приращения функционала в выбранном направлении запишется в следующем виде:

$$\begin{cases} Q_0(a') = 1, \\ Q(a') = 0, \\ \forall j \quad Q(T_j) \geq 0, \end{cases} \quad (11)$$

где $a' = \frac{\sum_{j=1}^N T_j}{N} \in \Delta = \text{conv}(\{T_j\})$. Такой вид нормировки (11) обеспечивает ее выполнение для любых λ .

Необходимое условие локального минимума функционала F предполагает равенство нулю первой вариации данного функционала: $\delta F = 0$. Исходя из этого условия и выражения (12) можно итерационным методом последовательных приближений осуществлять сдвиг на значение параметра λ до тех пор, пока либо выполнится условие локального минимума (7), либо перестанет выполняться условие $Q(T) > 0$. Последнее условие означает, что поставленную задачу не удастся решить в классе рациональных функций.

Таким образом, описанный выше метод позволяет определить интересующие нас интерполяционные многочлены (P, Q) методом последовательных приближений.

Выбор значений параметра λ

Значения параметра λ выбираются из следующего условия:

$$\lambda \leq \min \left\{ \frac{Q(T_j)}{Q_0(T_j)} \mid Q(T_j) \geq 0 \right\}. \quad (12)$$

Если для выбранного таким образом λ $\delta F > 0$, то следующее значение λ в методе последовательных приближений выбирается посредством деления пополам, т.е. $\frac{\lambda}{2}$ и так далее.

Итерационная процедура завершается либо достижением необходимого условия экстремума (7), либо многочлен $Q(T)$ принимает отрицательные значения, что, в свою очередь, свидетельствует о том, что полученную зависимость $\left\{ \frac{v_a^2(T_j)}{v_b^2(T_j)} = f_j(T_j); T_j \right\}$ нельзя аппроксимировать отношением рациональных функций.

Выбор начального приближения (P_0, Q_0)

Предлагается следующая процедура выбора начального приближения многочленов (P_0, Q_0) .

На отрезке $[T_{\min}, T_{\max}] = \Delta$ построим $L+M+1$ точек t_j , распределенных по Чебышеву, т.е. удовлетворяющих условию:

$$t_j = \frac{(T_{\min} + T_{\max})}{2} - \frac{(T_{\min} - T_{\max})}{2} \cdot \cos \frac{\pi \cdot (2k+1)}{2 \cdot (L+M+2)}, \quad (13)$$

$$k = 0, \dots, L+M+1.$$

Узлы Чебышева используются во избежание нежелательных осцилляций полиномов высоких степеней, так называемого феномена К. Рунге.

Далее в узлах t_j вычислим значения функции $f(t_j)$, представляющей собой исходные точки $f_j(T_j)$, соединенные последовательно ломаными линиями. После этого можно найти непосредственно полиномы 0-го приближения (P_0, Q_0) методом многоточечных аппроксимаций Паде [5], который может быть записан в виде следующего условия:

$$\begin{cases} P_0(t_j) - Q_0(t_j) \cdot f(t_j) = 0, \\ j = 1, \dots, L+M+1. \end{cases} \quad (14)$$

Реализация метода многоточечной аппроксимации Паде [5] с помощью численных методов приведена в конце данного раздела. Полученные таким образом полиномы (P_0, Q_0) далее используются в качестве начального приближения для поиска полиномов (P, Q) в алгоритме метода последовательных приближений, описанном выше.

Линейный вариант метода наименьших квадратов

Возможно альтернативное определение функционала ошибок, которое приводит к линейным условиям в методе наименьших квадратов. Будем искать минимум функционала (1) следующего вида:

$$F = \sum_{j=1}^N [Q(T_j) \cdot f(T_j) - P(T_j)]^2 \rightarrow \min. \quad (15)$$

Или в развернутом виде:

$$F = \sum_{j=1}^N [(b_0 + b_1 T_j + b_2 T_j^2) \cdot f(T_j) - a_0 - a_1 T_j - a_2 T_j^2]^2 \rightarrow \min. \quad (16)$$

Здесь мы для краткости ограничились второй степенью многочленов $P(T)$ и $Q(T)$. Нормировка имеет тот же вид, как использовался ранее: $Q_0(a') = 1$.

Условием минимума функционала (16) с ограничением нормировкой является равенство нулю частных производных функции Лагранжа

$$L(a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2, \lambda) = F(a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2) + \lambda(b_0 + b_1 a' + b_2 (a')^2 - 1) \quad (17)$$

по параметрам $\{a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, b_2, \lambda\}$:

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial a_i} = 0, \\ \frac{\partial L}{\partial b_i} = 0, \quad i = \overline{0,2} \\ \frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0. \end{cases} \quad (18)$$

Продифференцируем выражение (17) согласно (18):

$$\begin{cases}
\frac{\partial L}{\partial a_0} = \frac{\partial F}{\partial a_0} = \sum_{j=1}^N 2[Q(T_j) \cdot f(T_j) - P(T_j)] \cdot (-1) = 0, \\
\frac{\partial L}{\partial a_1} = \frac{\partial F}{\partial a_1} = \sum_{j=1}^N 2[Q(T_j) \cdot f(T_j) - P(T_j)] \cdot (-T_j) = 0, \\
\frac{\partial L}{\partial a_2} = \frac{\partial F}{\partial a_2} = \sum_{j=1}^N 2[Q(T_j) \cdot f(T_j) - P(T_j)] \cdot (-T_j)^2 = 0, \\
\frac{\partial L}{\partial b_0} = \frac{\partial F}{\partial b_0} + \lambda = \sum_{j=1}^N 2[Q(T_j) \cdot f(T_j) - P(T_j)] \cdot f(T_j) + \lambda = 0, \\
\frac{\partial L}{\partial b_1} = \frac{\partial F}{\partial b_1} + \lambda a' = \sum_{j=1}^N 2[Q(T_j) \cdot f(T_j) - P(T_j)] \cdot f(T_j) \cdot T_j + \lambda a' = 0, \\
\frac{\partial L}{\partial b_2} = \frac{\partial F}{\partial b_2} + \lambda (a')^2 = \sum_{j=1}^N 2[Q(T_j) \cdot f(T_j) - P(T_j)] \cdot f(T_j) \cdot T_j^2 + \lambda (a')^2 = 0, \\
\frac{\partial L}{\partial \lambda} = Q(a') - 1.
\end{cases} \quad (19)$$

Приведенная выше система уравнений (19) позволяет найти коэффициенты интерполяционных многочленов a_0, \dots, a_2 и b_0, \dots, b_2 , а следовательно, и искомую функцию аппроксимации $\frac{P(T)}{Q(T)} = \frac{a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots + a_L T^L}{b_0 + b_1 T + b_2 T^2 + \dots + b_M T^M}$.

Стоит отметить, что недостатком данного линейного приближения метода наименьших квадратов является тот факт, что мы как бы искусственно искажаем нашу задачу. Ведь первоначально требуется аппроксимировать исходные данные именно отношением независимых рациональных функций $P(T)$ и $Q(T)$. В линейном же приближении функции $P(T)$ и $Q(T)$ становятся зависимыми, что никак не обосновано теоретическими предпосылками.

Нелинейный метод наименьших квадратов

Рассматриваемый в данном разделе метод является реализацией нелинейного метода наименьших квадратов. Поясним здесь суть данного метода.

Напомним еще раз, что непосредственным следствием исследуемой физической модели является набор дискретных данных $\left\{ \frac{v_a^2(T_j)}{v_b^2(T_j)} = f_j(T_j); T_j \right\}$.

Далее, так же как в методе последовательных приближений, на отрезке $[T_{\min}, T_{\max}] = \Delta$ выбирается $L+M+1$ точек, распределенных по Чебышеву, удовлетворяющих условию (15). После чего в узлах Чебышева вычисляются значения функции $f(t_j)$, представляющей собой исходные точки, соединенные последовательно ломаными линиями. Далее в узлах Чебышева методом многоточечных аппроксимаций Паде определяются интерполяционные

полиномы (P_0, Q_0) 0-го приближения. Вычисление коэффициентов $\{a_{0i}, b_{0i}\}$ выполняется согласно условию (15) и алгоритму, описанному в следующем разделе данной главы.

Описанная выше процедура позволяет найти нулевое приближение коэффициентов $\{a_i, b_i\}$. Затем найденные значения полиномиальных коэффициентов задаются в качестве нулевого приближения аргументов функционала F . Далее производится поиск локального минимума функционала F с дополнительным условием нормировки (3) и, следовательно, нахождение полиномиальных коэффициентов следующего порядка.

Найденные таким образом коэффициенты $\{a_i, b_i\}$, в свою очередь, позволяют восстановить вид аппроксимационных многочленов $P(T)$ и $Q(T)$, а следовательно, и функцию интерполяции исходных данных $\frac{P(T)}{Q(T)}$.

Реализация алгоритма многоточечной аппроксимации Паде. Определения многочленов нулевого приближения

В качестве нулевого приближения многочленов $P(T)$ и $Q(T)$ в рассмотренных выше алгоритмах поиска рациональной функции аппроксимации используются многоточечные аппроксимации Паде. В данном разделе будет описан метод определения многоточечной аппроксимации Паде, непосредственно использующийся далее в задаче о минимизации функционала F .

Напомним, что в рамках рассматриваемой задачи (1) для известного набора значений $\left\{ \frac{v_a^2(T_j)}{v_b^2(T_j)} = f_j(T_j); T_j \right\}$ некоторой двойной жидкой системы требовалось построить аппроксимации Паде, представляющие собой отношение двух полиномов заданных степеней

$$\frac{P(T)}{Q(T)} = \frac{a_0 + a_1T + a_2T^2 + \dots + a_L T^L}{b_0 + b_1T + b_2T^2 + \dots + b_M T^M} = [L/M]. \quad (20)$$

Рассмотрим подробнее алгоритм нахождения многоточечных аппроксимаций на примере двойной системы Ga-Pb, ограничившись для простоты 5 экспериментальными точками (см. табл. 1). Отношение частот обозначим через функцию $f(T): \left(\frac{v_a}{v_b} \right)^2(T) = f(T)$. Тогда условие существования многоточечных аппроксимаций Паде в виде (1) можно записать следующим образом:

$$f(T) = \frac{P(T)}{Q(T)} = \frac{a_0 + a_1T + a_2T^2 + \dots + a_L T^L}{b_0 + b_1T + b_2T^2 + \dots + b_M T^M}. \quad (21)$$

**Результаты вычисления квадрата отношения частот
для различных температур в системе Ga-Pb**

Т, К	$(\nu_{Pb} / \nu_{Ga})^2$
575,1	1,7173
581,3	1,6564
648,4	1,4209
723,1	1,2388
779,1	1,1552

С учетом полученных в табл. 1 данных в каждой точке имеем:

$$f(T_i) = \frac{P(T_i)}{Q(T_i)} = \frac{a_0 + a_1 T_i + a_2 T_i^2 + \dots + a_L T_i^L}{b_0 + b_1 T_i + b_2 T_i^2 + \dots + b_M T_i^M}, i = 0, 1, \dots, L + M. \quad (22)$$

Поскольку всего у нас 5 экспериментальных точек, то условие $i = 0, 1, \dots, L + M$ накладывает ограничение на степени полиномов L и M : $L + M \leq 5$. Тогда для нашего случая L и M могут принимать значения $L = M = \{1, 2\}$, т.е. возможны варианты аппроксимации Паде $[1/1]$, $[1/2]$ и т.д.

Домножим теперь левую и правую части выражения (22) на $Q(T_i) = b_0 + b_1 T_i + b_2 T_i^2$ и перенесем все в левую часть. Получим:

$$\begin{aligned} b_0 f(T_i) + b_1 T_i f(T_i) + b_2 T_i^2 f(T_i) - a_0 - a_1 T_i - a_2 T_i^2 &= 0, \\ b_0 + b_1 T_i + b_2 T_i^2 &\neq 0. \end{aligned} \quad (23)$$

Обозначим коэффициенты при b_j за u_j^i , а при a_j – за v_j^i и перепишем выражение (23) с учетом этих обозначений:

$$u_0^i b_0 + u_1^i b_1 + u_2^i b_2 + v_0^i a_0 + v_1^i a_1 + v_2^i a_2 = 0, \quad (24)$$

$$\text{где } \begin{cases} u_0^i = f(T_i) \\ u_1^i = T_i f(T_i) \\ u_2^i = T_i^2 f(T_i) \end{cases}, \quad \begin{cases} v_0^i = -1 \\ v_1^i = -T_i \\ v_2^i = -T_i^2 \end{cases}.$$

Уравнения вида (24), записанные для каждой точки T_i , образуют систему линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) относительно неизвестных b_j и a_j . В рассматриваемом случае СЛАУ выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} u_0^0 b_0 + u_1^0 b_1 + u_2^0 b_2 + v_0^0 a_0 + v_1^0 a_1 + v_2^0 a_2 = 0, \\ u_0^1 b_0 + u_1^1 b_1 + u_2^1 b_2 + v_0^1 a_0 + v_1^1 a_1 + v_2^1 a_2 = 0, \\ u_0^2 b_0 + u_1^2 b_1 + u_2^2 b_2 + v_0^2 a_0 + v_1^2 a_1 + v_2^2 a_2 = 0, \\ u_0^3 b_0 + u_1^3 b_1 + u_2^3 b_2 + v_0^3 a_0 + v_1^3 a_1 + v_2^3 a_2 = 0, \\ u_0^4 b_0 + u_1^4 b_1 + u_2^4 b_2 + v_0^4 a_0 + v_1^4 a_1 + v_2^4 a_2 = 0. \end{cases} \quad (25)$$

Решение полученной таким образом СЛАУ (25) позволяет однозначно определить полиномиальные коэффициенты и, следовательно, температурные зависимости отдельно числителя и знаменателя аппроксимации Паде:

$$\begin{aligned} P(T_i) &= a_0 + a_1 T_i + a_2 T_i^2, \\ Q(T_i) &= b_0 + b_1 T_i + b_2 T_i^2. \end{aligned} \quad (26)$$

Ниже приведены графики, отражающие результат построения многоточечных аппроксимаций Паде согласно описанному выше алгоритму в системе Pb-Ga. На рис. 3 представлена зависимость отношения квадратов частот от температуры в системе Pb-Ga, построенная по 5 экспериментальным точкам, указанным в табл. 1. На том же графике построена многоточечная аппроксимация Паде данной зависимости, найденная согласно разобранному алгоритму для $L=1$ и $M=1$ (рис. 3). На рис. 4 представлены многочлены нулевого приближения, отвечающие аппроксимации на рис. 3.

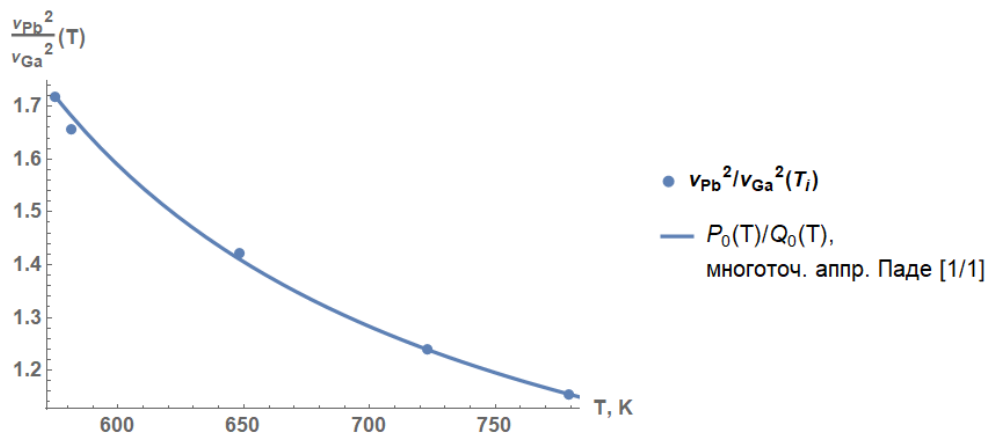


Рис. 3. Зависимость квадрата отношения частот от температуры в системе Pb-Ga, а также аппроксимация данной зависимости по методу многоточечной аппроксимации Паде [1/1]

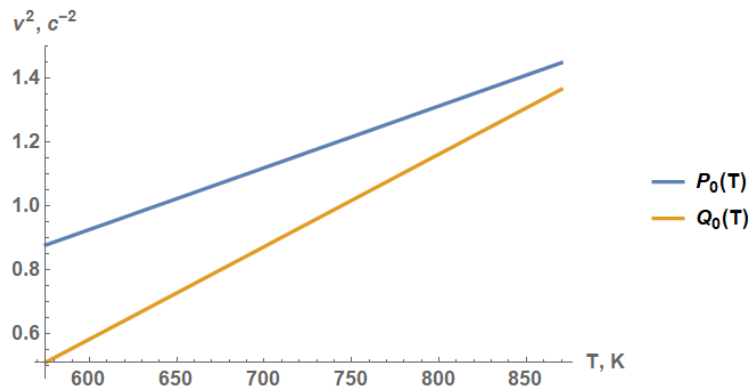


Рис. 4. Температурные зависимости квадратов частот Pb ($P_0(T)$) и Ga ($Q_0(T)$), полученные по методу многоточечной аппроксимации Паде [1/1]

Следующие два графика аналогичны рис. 3-4, только порядок аппроксимации для знаменателя здесь увеличен до второй степени. Зависимость отношения квадратов частот двойной смеси Pb-Ga аппроксимируется отношением полиномов первой и второй степеней (рис. 5-6).

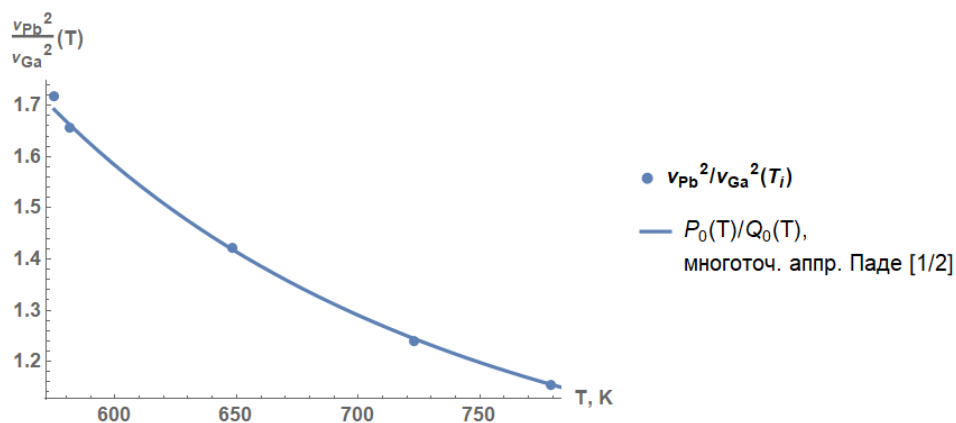


Рис. 5. Зависимость квадрата отношения частот от температуры в системе Pb-Ga, а также аппроксимация данной зависимости по методу многоточечной аппроксимации Паде [1/2]

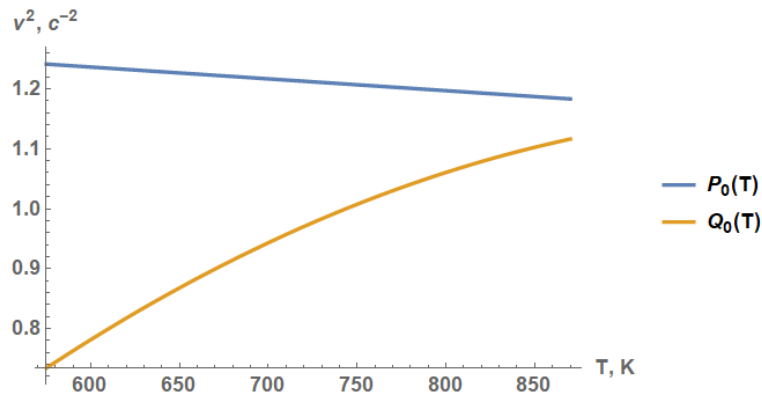


Рис. 6. Температурные зависимости квадратов частот Pb ($P_0(T)$) и Ga ($Q_0(T)$), полученные по методу многоточечной аппроксимации Паде [1/2]

Стоит заметить, что вычисление многоточечных аппроксимаций Паде в рамках рассмотренного алгоритма в ряде случаев приводит к появлению особых точек числителя и знаменателя. В других случаях появления особенностей удастся избежать. Как правило, нули числителя и полюсы знаменателя возникают попарно при увеличении степеней соответствующих полиномов. Поэтому на данном этапе мы ограничиваемся в основном полиномами первой степени, т.е. линейными функциями.

Как уже упоминалось, в рамках данной исследовательской работы метод многоточечной аппроксимации Паде используется в качестве нулевого приближения для нахождения коэффициентов интерполяционных многочленов $P(T)$ и $Q(T)$. Подобный выбор нулевого приближения позволяет получить уже на этом этапе интерполирующую функцию, соответствующую ожидаемой зависимости и корректно на качественном уровне описывающую экспериментальные данные.

Некоторые замечания

В данном разделе мы рассмотрим все тонкости и замечания, возникшие в ходе решения поставленной задачи аппроксимации (1).

Замечание 1

В данной работе авторами производилась интерполяция экспериментальных значений, отражающих температурную зависимость отношения квадратов частот чистых компонентов, отношением двух полиномов заданных степеней. Возможен также подход, когда отношением полиномов аппроксимируют не отношение квадратов частот, а непосредственно отношение частот чистых компонентов a и b . Такой подход позволит, после проведения процедуры аппроксимации, получить представление сразу о температурных зависимостях частот каждого компонента, а не их квадратов, как это предложено в настоящей работе. Также в данном подходе не требуется, чтобы функция аппроксимации была

положительной. Однако стоит отметить, что при извлечении квадратного корня стоит учитывать возрастание абсолютной ошибки.

Замечание 2. Порядок получения данных для аппроксимации. Погрешности измерений и функционал ошибок

Первое замечание касается данных, регистрируемых экспериментально. В исследуемой нами модели информацию об отношении характеристических частот чистых компонентов a и b , входящих в смесь $a-b$, мы получаем косвенным путем. Непосредственно в эксперименте различными авторами определяется кривая сосуществования интересующей нас двойной смеси, т.е. значения мольной концентрации одного из компонентов при различных температурах.

Далее, с использованием следующей формулы

$$\left(\frac{v_a}{v_b}\right)^2 = \frac{1 - \alpha_1(1 - x_a)/x_a}{1 - \alpha_2 x_a/(1 - x_a)} = f(x_a(T)), \quad (27)$$

мы можем построить отображение пограничной кривой данной смеси в координатах квадратов отношения частот компонентов и температуры [1]. Здесь использованы следующие обозначения: x_a – мольная концентрация компонента a в растворе, α_1, α_2 – безразмерные коэффициенты связи, T – абсолютная температура. Именно эти данные далее требуется аппроксимировать отношением рациональных функций. Следовательно, в более строгой формулировке функционал, для которого решается задача минимизации, должен быть преобразован к следующему виду:

$$F = \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{f'(x_a) \cdot x_a} \left(\frac{P(T_j)}{Q(T_j)} - f(T_j) \right) \right]^2 \rightarrow \min. \quad (28)$$

Выражение (28) отвечает случаю одинаковых относительных ошибок. Если эксперимент подразумевает равенство абсолютных ошибок, выражение (28) приобретает вид:

$$F = \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{f'(x_a)} \left(\frac{P(T_j)}{Q(T_j)} - f(T_j) \right) \right]^2 \rightarrow \min. \quad (29)$$

Таким образом, в дальнейших вычислениях необходимо учитывать частную производную квадрата отношения частот по концентрации компонента a $\frac{\partial(v_a^2/v_b^2)}{\partial x_a}$.

Замечание 3. Неединственность аппроксимации рациональной функцией

Довольно очевидным является тот факт, что значение отношения двух рациональных функций остается прежним и после того, как каждая из функций будет домножена на произвольную числовую константу. В приложении к исследуемой задаче можно сформулировать следующее следствие: значения функций, аппроксимирующих отношение частот, могут отражать истинное значение частот компонентов a и b лишь с точностью до некоторого числового множителя.

Данное замечание может быть расширено и на класс рациональных функций. Другими словами, мы всегда можем домножить и числитель, и знаменатель на некоторый полином, одинаковый как для числителя, так и для знаменателя, что не повлияет на значение их отношения.

Замечание 4. Увеличение порядка аппроксимации

Данное замечание также в некоторой степени является следствием предыдущего замечания. Речь пойдет о том случае, когда, например, мы получили для одного и того же компонента, входящего в несколько двойных систем, вид температурной зависимости его частоты на близких, но не перекрывающихся интервалах температур.

В случае, когда эти температурные зависимости не являются продолжением одна другой, мы можем расширить класс функций, в котором ищем аппроксимирующие полиномы. Поясним это утверждение на примере. Пусть температурное поведение частоты компонент a на интервале ΔT_1 описывается полиномом $P_1(T)$, а на интервале ΔT_2 – полиномом $P_2(T)$. При этом $\Delta T_1 \neq \Delta T_2$. Для компонента b соответственно имеем зависимости $Q_1(T)$ и $Q_2(T)$. В таком случае, мы можем предположить, что на общем температурном интервале отношение частот можно аппроксимировать функцией вида $\frac{P_1(T)P_2(T)}{Q_1(T)Q_2(T)}$. Тогда для компонента a на интервале ΔT_1 функцией аппроксимации более высокого порядка будет произведение многочленов $P_1(T)P_2(T)$, а для компонента b – функция $Q_1(T)Q_2(T)$.

3. Результаты аппроксимации рациональной функцией температурной зависимости отношения характеристических частот

В данной работе был исследован ряд металлических и неметаллических двойных жидких систем с расслаиванием. Во всех смесях произведена аппроксимация зависимости, отражающей отношение квадратов частот как функции температуры, по алгоритму, реализующему нелинейный метод наименьших квадратов. Нулевое приближение в данном методе находилось

согласно процедуре многоточечной аппроксимации Паде [5], позволяющей осуществить привязку ко всем экспериментальным точкам.

На рис. 7-8 приведены результаты аппроксимации квадрата отношения характеристических частот для системы Pb-Cu, являющейся представителем металлических двойных жидких смесей. Данная система обладает верхней критической точкой, а компоненты, входящие в раствор, сосуществуют в температурном интервале 1220÷1255 К.

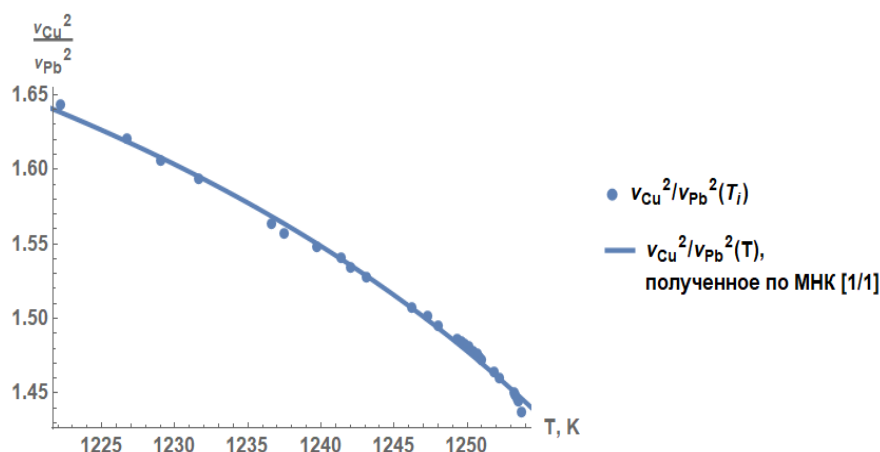


Рис. 7. Температурная зависимость отношения квадратов характеристических частот системы свинец-медь. Сплошной линией показана аппроксимация данной зависимости по методу МНК [1/1]

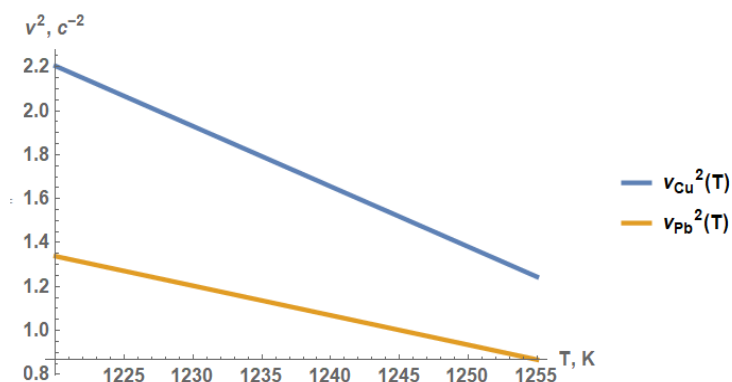


Рис. 8. Температурные зависимости квадратов характеристических частот свинца и меди, определенные по нелинейному методу МНК [1/1]

Из рис. 7 видно, что выбранный метод аппроксимации позволяет определить функцию аппроксимации, довольно хорошо удовлетворяющую экспериментальным данным. Небольшое расхождение наблюдается лишь на правом краю температурного интервала (около 1255 К).

Рассмотрим теперь неметаллические двойные жидкие системы, содержащие воду. Представителями данного класса могут служить смесь вода-изомасляная кислота [6], имеющая также верхнюю критическую точку, а также

смесь с водой, вторым компонентом в которой выступает органическое вещество с довольно громоздкой химической формулой его состава. Данное вещество относится к классу аминотетразамещенных алкилфосфиноксидов [7]. Последняя смесь обладает нижней критической точкой смешения компонентов. Графики аппроксимации для данной смеси и смеси вода-изомаляновая кислота представлены на рис. 9-10 и рис. 11-12, соответственно.

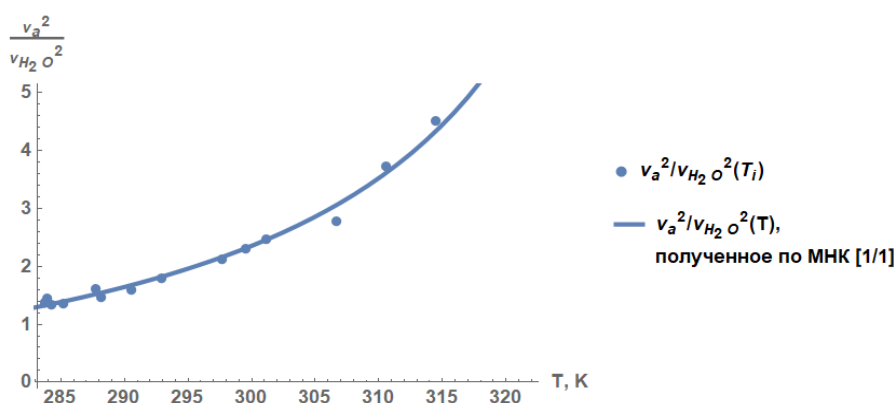


Рис. 9. Температурная зависимость отношения квадратов характеристических частот в системе $[(C_2H_5)_2NCH_2]_2(C_4H_9)PO(a) - H_2O(b)$. Сплошной линией показана аппроксимация данной зависимости по методу МНК [1/1]

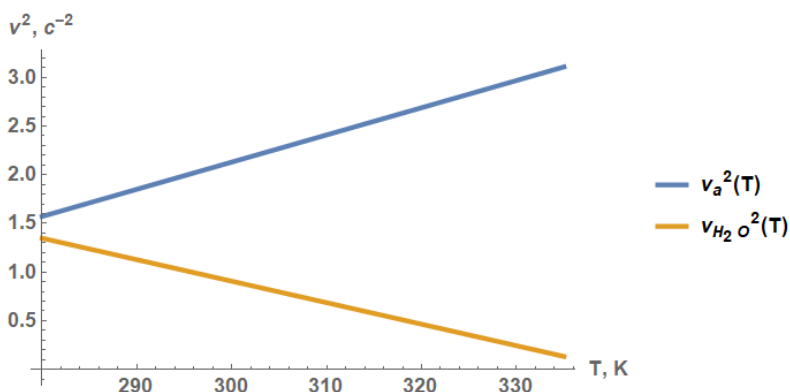


Рис. 10. Температурная зависимость квадратов характеристических частот в системе $[(C_2H_5)_2NCH_2]_2(C_4H_9)PO(a) - H_2O(b)$

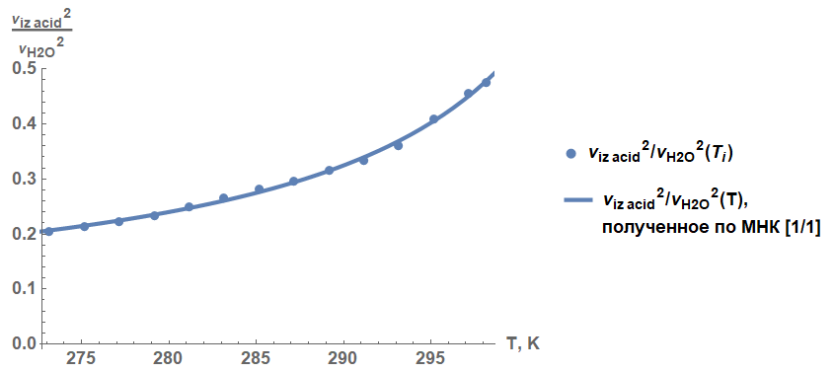


Рис. 11. Температурная зависимость отношения квадратов характеристических частот в системе изомасляная кислота - вода. Сплошной линией показана аппроксимация данной зависимости по методу МНК [1/1]

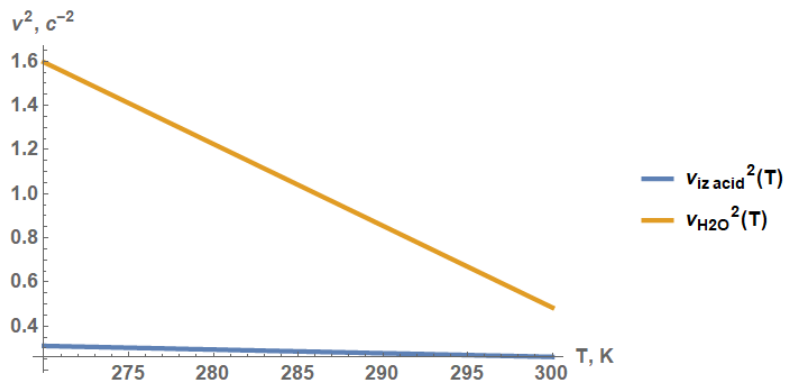


Рис. 12. Температурная зависимость квадратов характеристических частот в системе изомасляная кислота – вода

Таким образом, можно наблюдать, что описанный алгоритм, реализующий нелинейный метод наименьших квадратов, аппроксимирует данные, выражающие температурную зависимость отношения квадратов характеристических частот чистых компонентов, достоверно уже в рамках линейного приближения. Данный метод позволяет находить функцию аппроксимации как для систем с верхней критической точкой, так и для систем с нижней точкой смешения компонентов. На примере двух жидких систем с расслаиванием было показано, что характеристическая частота воды как повторяющегося компонента имеет одинаковый характер температурной зависимости. А именно, убывает с ростом температуры. Этот факт подтверждает предположение, содержащееся в рассматриваемой модели о том, что характеристическая частота как свойство чистого компонента, входящего в бинарный раствор, не должна зависеть от того, с каким вторым компонентом она образует смесь.

Авторы также надеются, что описание алгоритмов аппроксимации, приведенное в данной статье, может быть полезно в приложении к различным областям знаний, требующим анализа данных и их интерполяции рациональной

функцией, представляющей собой отношение двух полиномов заданных степеней.

* * *

Были рассмотрены методы аппроксимации экспериментальных данных рациональной функцией в рамках задачи о поиске индивидуальных параметров компонентов, входящих в двойные жидкие смеси. В качестве таких параметров в исследуемой модели используются характеристические частоты чистых компонентов, отражающие характер молекулярного тепмового движения в жидкости. Показано, как с помощью разработанного метода аппроксимации возможно, с точностью до некоторой константы, определить температурные зависимости отдельно для каждого компонента.

Библиографический список

1. Благодоров Л.А. Модельный расчет пограничных кривых сосуществования двух расслаивающихся жидкостей // Журнал физической химии. 2002, 76, №1, с. 70-75.
2. Теодорчик К.Ф. Автоколебательные системы. М., Ленинград: Государственное издательство технико-теоретической литературы. 1952.
3. Mintz D.J. Liquid-liquid solubility and critical phenomena in binary mixtures // CALPHAD. 1979, Vol. 3, №4, p. 259-273.
4. Фаддеев Д.К. Лекции по алгебре. М.: «Наука», 1984.
5. Бейкер Дж., мл., Грейвс-Моррис П. Аппроксимации Паде. М.: Мир. 1986.
6. Смотров М.П. Фазовая диаграмма двойной системы вода-изомасляная кислота // Изв. Саратов. ун-та. Нов. Сер. Химия. Биология. Экология, 2016, 16, Вып. 1, с. 22-24.
7. Курош А.Г. Курс высшей алгебры. М.: «Наука», 1965.

Оглавление

Двойные жидкие смеси. Описание исследуемой модели . Ошибка! Закладка не определена.	
Описание численных алгоритмов поиска рациональной функции аппроксимации	5
Минимизация функционала. Необходимое условие локального минимума	5
Метод последовательных приближений	7
Линейный вариант метода наименьших квадратов	10
Нелинейный метод наименьших квадратов	11
Реализация алгоритма многоточечной аппроксимации Паде. Определения многочленов нулевого приближения	12
Некоторые замечания	3
Результаты аппроксимации рациональной функцией температурной зависимости отношения характеристических частот	22
Библиографический список	Ошибка! Закладка не определена.