

# Érzékenységtanalízis és bizonytalanságtanalízis

Turányi Tamás

ELTE Kémiai Intézet  
Reakciókinetikai Laboratórium



2023

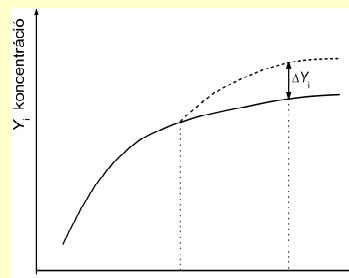
## Lokális érzékenységtanalízis

Az érzékenységtanalízis matematikai módszerek egy családja.  
Azt vizsgálja, hogyan függ a modellek eredménye a paraméterek értékétől.

Lokális érzékenységtanalízis:  
paraméterek kis megváltoztatásának hatása.

Lokális érzékenységi együttható számítása  
véges differencia közelítéssel:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial p_j}(t_1, t_2) \approx \frac{\Delta Y_i(t_2)}{\Delta p_j} = \frac{Y_i(t_2) - Y_i(t_2)}{\Delta p_j}$$



$t_1$  időpontban megváltoztatjuk a paramétert és  
 $t_2$  időpontban megnézzük a változtatás hatását.

## Lokális érzékenységtanulmány 2

Egy másik megközelítés: Taylor-sor közelítés

$$Y_i(t, \mathbf{p} + \Delta \mathbf{p}) = Y_i(t, \mathbf{p}) + \sum_{j=1}^m \frac{\partial Y_i}{\partial p_j} \Delta p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^m \frac{\partial^2 Y_i}{\partial p_k \partial p_j} \Delta p_k \Delta p_j + \dots$$

Lokális érzékenységi együttható:  $s_{ik} = \frac{\partial Y_i}{\partial p_k}$

Lokális érzékenységi mátrix:  $\mathbf{S} = \left\{ \frac{\partial Y_i}{\partial p_k} \right\}$

A lokális érzékenységek alapján becsülhető a paraméterváltoztatás hatása:

Egy paraméter megváltoztatása:  $Y_i(t_2) = Y_i(t_2) + \frac{\partial Y_i}{\partial p_j} \Delta p_j$

Több paraméter megváltoztatása:  $\mathbf{Y}'(t_2) = \mathbf{Y}(t_2) + \mathbf{S}(t_1, t_2) \Delta \mathbf{p}(t_1)$

## Lokális érzékenységtanulmány 3

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p})$$

$$\mathbf{Y}(t_0) = \mathbf{Y}_0$$

Ezt az egyenletet deriváljuk  $k_j$  szerint, az eredmény:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_j} = \mathbf{J} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_j} + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial p_j} \quad \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_j}(t_0) = 0 \quad j = 1, 2, \dots, m$$

Ugyanez mátrix-vektor felírással:

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{J}\mathbf{S} + \mathbf{F}, \quad \mathbf{S}(0) = \mathbf{0} \quad \text{ahol} \quad \mathbf{J} = \left\{ \frac{\partial f_i}{\partial Y_j} \right\} \quad \mathbf{F} = \left\{ \frac{\partial f_i}{\partial p_k} \right\}$$

↑  
közvetett hatás

↖  
közvetlen hatás

## Lokális érzékenységek számítása

1. A véges differencia közelítés szerinti számítás  
(brute force method: a nyers erőszak módszere)

$$\frac{\partial Y_i}{\partial p_j}(t_1) \approx \frac{\Delta Y_i(t_2)}{\Delta p_j(t_1)} = \frac{Y_i(t_2) - Y_i(t_1)}{\Delta p_j(t_1)} \quad \begin{array}{l} \Delta p_j \text{ kicsi: számábrázolás okozta hiba} \\ \Delta p_j \text{ nagy: nemlinearitás okozta hiba} \end{array}$$

## 2. Direkt módszer (direct method)

- 2a. Csatolt direkt módszer (coupled direct method):  
a kinetikai és az érzékenységi egyenletek megoldása együtt:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{Y}}{dt} &= \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}) & \mathbf{Y}(t_0) &= \mathbf{Y}_0 \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_j} &= \mathbf{J} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_j} + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial p_j} & \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_j}(t_0) &= \mathbf{0} \end{aligned}$$

Az együttes megoldás megismétlése minden paraméterre:  $j = 1, 2, \dots, m$

Mindenképpen felesleges számításokkal jár.

## Lokális érzékenységek számítása 2.

- 2b. Szétcsatolt direkt módszer (decoupled direct method):  
a kinetikai és az érzékenységi egyenletek megoldása együtt:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{Y}}{dt} &= \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}) & \mathbf{Y}(t_0) &= \mathbf{Y}_0 \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_j} &= \mathbf{J} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_j} + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial p_j} & \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_j}(t_0) &= \mathbf{0} \end{aligned}$$

- A fenti egyenletek Jacobi mátrixa azonos  
 $\Rightarrow$  Jacobi mátrix háromszög mátrix-szá alakítása  
 $\Rightarrow$  Jacobi mátrix alapján  $\Delta t$  lépéshossz választása  
 $\Rightarrow$   $\mathbf{Y}$  változóvektor új értéke az új időpontban  
 $\Rightarrow$  a korábban kiszámított háromszögmátrix felhasználásával  
az érzékenységi diffegyenlet megoldása  
 $\Rightarrow$  újra lépés az időben  $\Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow$

### gyors algoritmus:

- több száz paraméter esetén is csak 2-3-szor több gépidőbe kerül az összes érzékenységi együttható kiszámítása
- érzékenységi együtthatók pontossága becsülhető

### Lokális érzékenységek értelme

$$s_{ik} = \frac{\partial Y_i}{\partial p_k}$$

Egységnyi paraméterváltoztatás  
hány egységnyi eredmény változást okoz?  
[eredmény egysége / paraméter egysége]

Normált érzékenység:

$$\tilde{s}_{ik} = \frac{p_k}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial p_k} = \frac{\partial \ln Y_i}{\partial \ln p_k}$$

1 % paraméterváltoztatás  
hány % eredmény változást okoz?  
dimenziómentes

Eddig egyetlen paraméter megváltoztatásának hatását nézzük  
egyetlen modelleredményre

Érdekelhet minket egyetlen paraméter megváltoztatásának hatása  
egyszerre több modelleredményre:

Bruttó érzékenység: 
$$B_i = \sum_{j=1} (\partial \ln Y_j / \partial \ln p_i)^2$$

### Lokális érzékenységek felhasználása

1. **Modellek elemzése**
  - Paraméterperturbáció hatása a modellszámításra
  - Kooperáló paraméterek azonosítása
2. **Modellek redukálása**
  - Hatástalan paraméterek azonosítása, és így sokkal kevesebb paramétert tartalmazó, ám elegendően pontos modellek előállítása
3. **Lokális bizonytalanságanalízis**
  - A globális bizonytalanságanalízisnél kevésbé pontosan, de nagyon kis számításigénnyel ad eredményeket
4. **Paraméterbecslés**
  - A gradiensmódszerek mindig az érzékenységi együtthatók (rejtett) számításán alapulnak
  - Hatásos paraméterek számának meghatározása
  - Kísérlettervezés

## Globális érzékenységtanalízis és bizonytalanságtanalízis

### Lokális érzékenységtanalízis:

Információt ad egy adott paraméterkészletnél az egységtnyi paraméterperturbáció hatásáról.

Jól használható, ha a vizsgált paramétertartományban nincs minőségt változás

Pontos a paraméterekben lineáris modelleknél.

### Lokális bizonytalanságtanalízis:

lokális érzékenységt × az egyes paraméterek bizonytalanságt

→ lokális becslés a modell eredményének bizonytalanságtára

### Globális bizonytalanságtanalízis:

Feltételezzük, hogy az egyes paraméterek bizonytalanságti tartománya széles. A paraméterek bizonytalanságtából kiszámítjuk a modell eredményének bizonytalanságtát.

### Globális érzékenységtanalízis:

Átvizsgálunk egy globális bizonytalanságtanalízis + információt kapunk arra is, hogy az egyes paraméterek bizonytalanságta a modell eredményének bizonytalanságtához hogyan járul hozzá.

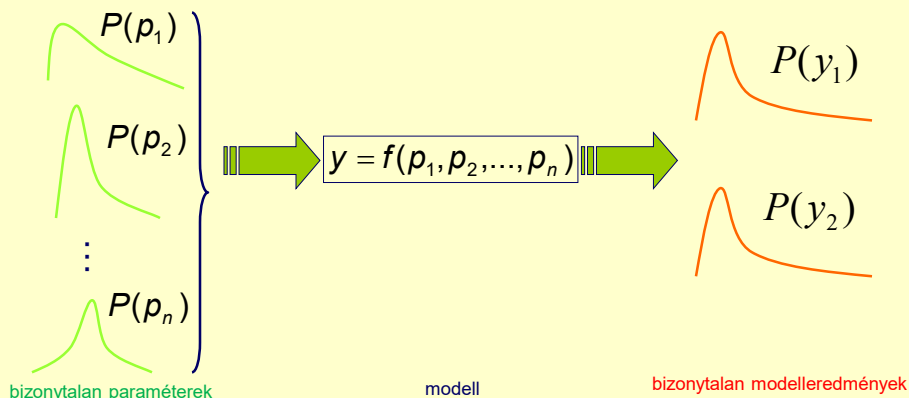
A lokálishoz képest a globálishoz mindig sok géptd kell.      Megszerzett információ ~ géptd

## Globális bizonytalanságtanalízis

A paraméterek bizonytalanságtát valószínűségti sűrűségfüggvénnyel (probability density function, *pdf*) jellemezhetjük.

### Globális bizonytalanságtanalízis lehetségt feladatai:

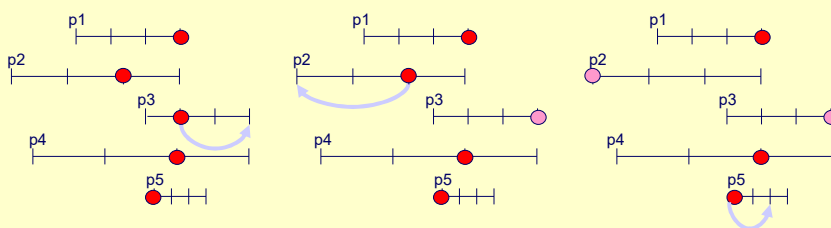
1. A paraméterek *pdf*-je következtében mi az egyes eredmények *pdf*-je?
2. Az eredmények szórásának mekkora hányadát okozza egy-egy paraméter?



## Morris-féle módszer

**Rostáló módszerek:** elsődleges közelítő információ gyorsan  
Nagy paraméterváltoztatások hatását lehet vizsgálni

- minden paraméterhez megadjuk annak alsó és felső határát.
- $n$  részre osztjuk minden paraméter intervallumát
- kisorsolunk egy véletlen paraméterkészletet
- minden további futás előtt egyetlen paramétert változtatunk meg
- a futási eredményeket statisztikailag kiértékeljük
- nem használja fel a paraméterek val. sűrűségfüggvényét
- emiatt nem adja meg a megoldás sűrűségfüggvényeét
- közepes számítási igény



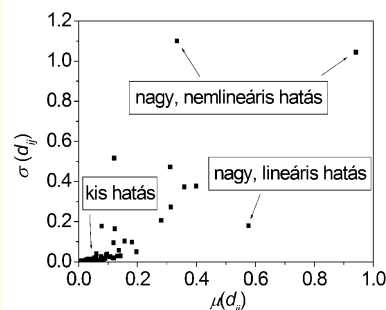
## Morris-féle módszer 2.

$d_{ij}$  szám a  $p_j$  paraméter hatását mutatja meg az összes többi paraméter véletlenszerű értéke esetén:

$$d_{ij} = \frac{Y_i(p_1^z, p_2^z, \dots, p_j^z + \Delta, \dots, p_N^z) - Y_i(\mathbf{p}^{z-1})}{|\Delta|}$$

Egy sorozatnál mindig egyszer változtatunk meg egy-egy paramétert.

Sokszor (pl. 10) kiszámítjuk a  $d_{ij}$  számokat (mindig véletlenszerűen máshogyan) és a kapott  $d_{ii}$  értékek várható értékét és szórását számoljuk ki.



## Monte Carlo módszer

Olyan, mint ruletkezni Monte Carlo-ban :-)

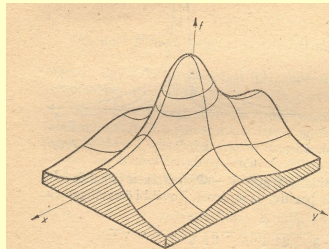
Kisorsolunk több ezer paraméterkészletet úgy, hogy megfeleljen a paraméterek közös *pdf*-jének.

Elvégezzük a szimulációkat

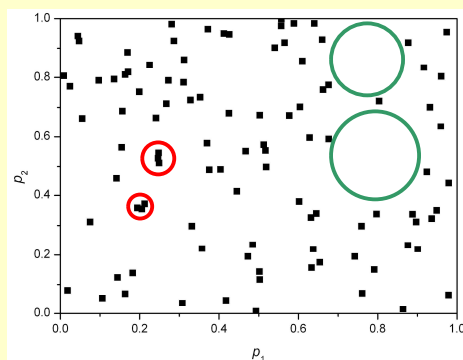
A futási eredményeket feldolgozzuk, pl. a megoldás hisztogramjának elkészítése a megoldás várható értékének és szórásának számítása

Sok számítógépidőt igényel.

Nehéz kiszámítani (elkülöníteni) az egyes paraméterek okozta hatást!

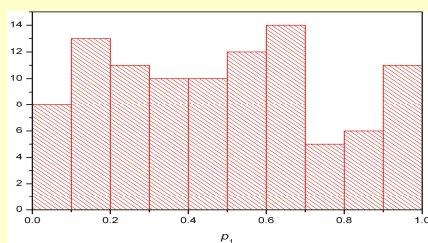


## Monte Carlo módszer



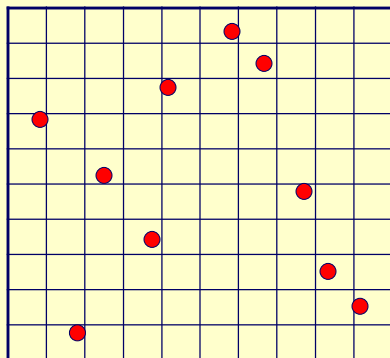
100 db  $(\xi, \gamma)$  pont  
 $\xi$  és  $\gamma$  véletlen számok  
 $[0, 1]$  egyenletes eloszlással

**Csomósodás és  
 üres foltok!**

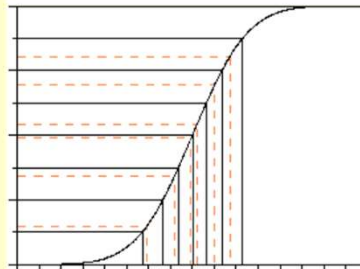


$p_1$  hisztogramja

### Latin hiperkocka mintavétel



egyenletes eloszlás



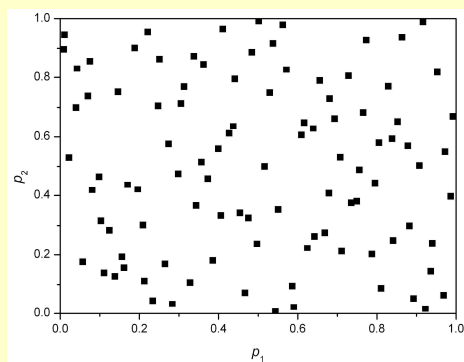
normális eloszlás

Egyenlő valószínűségű sávokat (*strata*) jelölünk ki.

Egy-egy sávon belül véletlenszerűen jelölünk ki pontot.

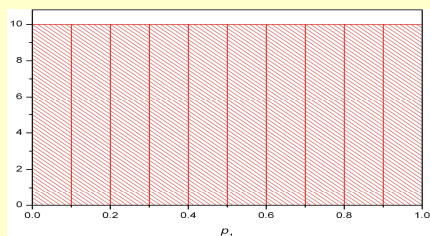
Ha valahol van már pont, oda már nem kerül (8 bástya probléma).

### Monte Carlo módszer Latin hiperkocka mintavétellel



100 db  $(\xi, \gamma)$  pont  
latin hiperkocka mintavétellel

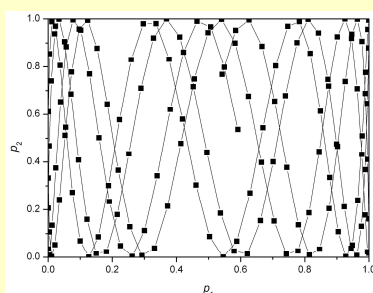
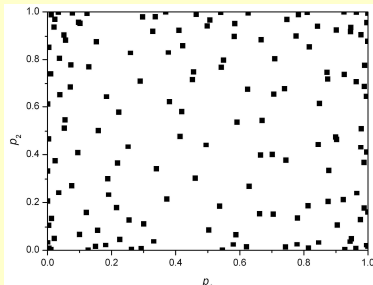
**Sokkal egyenletesebb  
eloszlás!**



$\rho_1$  hisztogramja



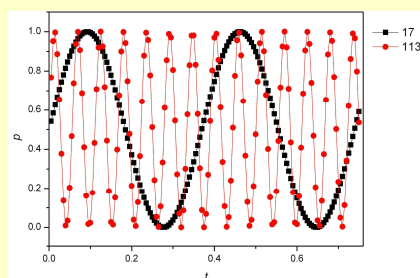
### Fourier Amplitude Sensitivity Test (FAST) módszer



$s$  változtatásával tekerünk nem összemérhető frekvenciájú  $\sin$  függvényeket:

150 pont,  $\Delta s = 0,1$

$x = 0,5 (\sin(17s), \sin(113s)) + 0,5$



### Fourier Amplitude Sensitivity Test (FAST) módszer 2.

$Y_i$  modell eredmény várható értéke:  $E(Y_i)$

$$E(Y_i) = \iint \dots \int h_i(p_1, p_2, \dots, p_N) P(p_1, p_2, \dots, p_N) dp_1 dp_2 \dots dp_N$$

Ahol  $Y_i$  kiszámítható  $h_i$  kiértékelésével;  $P$  pedig  $\mathbf{p}$  közös pdf-je

A  $p_j$  paramétert az  $s$  skalár tekerésével változtatjuk:

$$p_j(s) = G_j(\sin \omega_j s)$$

$G_j$  megfelelő megválasztásával tudjuk megkapni  $\mathbf{P}$ -t.

$\omega_j$  a  $p_j$  paraméterhez tartozó frekvencia:

Ezeknek prímekek kell lenniük.

Ha  $-\pi < s < \pi$  és  $N$  pontot helyezünk el,

akkor ezek a pontok a paramétertér minden pontjához közel lesznek

### Fourier Amplitude Sensitivity Test (FAST) módszer 3.

Az  $N$  modelleredményt Fourier analízisnek vetjük alá:

$$\sigma^2(Y_i) = 2 \sum_{l=1}^{+\infty} (A_{il}^2 + B_{il}^2)$$

Ahol  $\sigma^2(Y_i)$  az eredmény szórása,  $A_{il}$  és  $B_{il}$  a Fourier együtthatók:

$$A_{il} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} Y_i(s) \cos(ls) ds, \quad l = 0, 1, \dots$$

$$B_{il} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} Y_i(s) \sin(ls) ds, \quad l = 1, 2, \dots$$

Ha a Fourier együtthatókat az  $\omega_j$  frekvenciáknál és felharmonikusaiknál számítjuk, akkor a  $j$ -edik paraméter okozta parciális szórást kapjuk meg:

$$\sigma_j^2(Y_i) = 2 \sum_{r=1}^{+\infty} (A_{i,r\omega_j}^2 + B_{i,r\omega_j}^2)$$

### Fourier Amplitude Sensitivity Test (FAST) módszer 4.

parciális szórás:

$$S_{ij} = \frac{\sigma_j^2(Y_i)}{\sigma^2(Y_i)}$$

a teljes szórásnak a  $j$ -edik paraméter okozta hányada.

FAST lassú:

$N = 1,2 k^{2,5}$

50 paraméter: 21000 szimuláció

A legfontosabb többletinformáció:

MC-vel ellentétben felhasználjuk a szimulációk sorrendjét is!

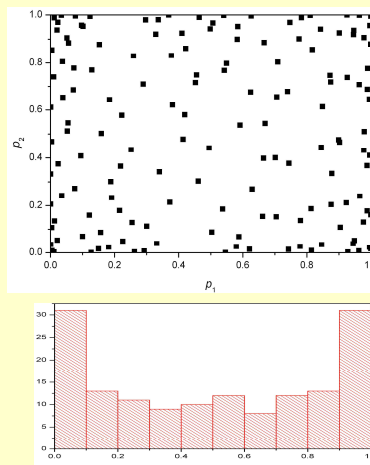
(ez többlet gépidőt nem okoz)

## Fourier Amplitude Sensitivity Test (FAST) módszer 5.

Az (eredeti) FAST módszernél a paramétertartomány szélére több pont esik.

### Továbbfejlesztés:

$G_j$  függvény megfelelő megválasztásával tetszőleges csonkított valószínűségfüggvény előállítható.



## Érzékenységi indexek

Saltelli, A., *Comput. Phys Commun.*, **145**, 280(2002)

FAST egyik továbbfejlesztett változata.

$Y_i$  várható értéke:

$$E(Y_i) = \int \int \dots \int f_i(p_1, p_2, \dots, p_N) P(p_1, p_2, \dots, p_N) dp_1 dp_2 \dots dp_N$$

$Y_i$  szórásnégyzete:

$$\begin{aligned} V(Y_i) &= \int \int \dots \int (f_i(p_1, p_2, \dots, p_N) - E(Y_i))^2 P(p_1, p_2, \dots, p_N) dp_1 dp_2 \dots dp_N = \\ &= \int \int \dots \int f_i^2(p_1, p_2, \dots, p_N) P(p_1, p_2, \dots, p_N) dp_1 dp_2 \dots dp_N - E^2(Y_i) \end{aligned}$$

$Y_i$  szórásnégyzete, ha a  $p_j$  paramétert rögzítjük:

$$V(Y_i|p_j)$$

Ennek várható értéke:

$$E(V(Y_i|p_j))$$

$Y_i$  szórásnégyzete, amit  $p_j$  okoz:

$$V(E(Y_i|p_j)) = V(Y_i) - E(V(Y_i|p_j))$$

Az elsőrendű bizonytalansági index (= FAST parciális szórás):

$$S_{j(i)} = \frac{V(E(Y_i|p_j))}{V(Y_i)}$$

## Érzékenységi indexek 2.

$Y_i$  szórásnégyzete, amit  $p_j$  és  $p_k$  együttesen okoz:  $V(E(Y_i|p_j, p_k))$

Ebből számítható a *másodrendű bizonytalansági index*:

$$S_{kj(i)} = \frac{V(E(Y_i|p_k, p_j)) - V(E(Y_i|p_k)) - V(E(Y_i|p_j))}{V(Y_i)}$$

Ez megadja  $p_j$  és  $p_k$  kölcsönhatását.

Hasonlóan számítható minden  $n$ -edrendű bizonytalansági index.

Legyen három paraméterünk:  $a, b, c$

a teljes indexe:  $S_{a(i)}^{\text{tot}} = S_{a(i)} + S_{ab(i)} + S_{ac(i)} + S_{abc(i)}$

Ha a  $j$  index semmi mással nem korrelál:  $S_{j(i)} = S_{j(i)}^{\text{tot}}$

$j$  index kölcsönhatásai:  $S_{j(i)}^{\text{tot}} - S_{j(i)}$

## Érzékenységi indexek 3.

- globális módszer
- ez is álvéletlen-számokat használ, hogy az integrálok könnyen kiszámolhatók legyenek
- paraméterek elsődleges és magasabb rendű hatása
- a totális hatást is számolja
- a paraméterek *pdf*-jét is tekintetbe veszi
- nagyon számításigényes (50 paraméterre kb. 25000 futás)

## HDMR-módszer

High Dimensional Model Representation  
(sokdimenziós modell-leírás):

A modell eredményét a paraméterek polinomjaként közelítjük.  
Az érzékenységi együtthatók a polinom együtthatói.

$$Y(p) = Y_0 + \sum_{i=1}^n Y_i(p_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq n} Y_{ij}(p_i, p_j) + \dots$$

$Y(p_i)$  kizárólag a  $p_i$  paraméter változtatásának hatása  
Lehet akár nyolcadfokú polinom is!

$Y(p_i, p_j)$   $p_i$  és  $p_j$  paraméterek együttes változtatásának hatása  
Csak ez a két paraméter, de lehet nagy fokszámú polinom!

## HDMR-módszer 2

Fajtái:

**vágott HDMR** (cut HDMR):

Polinom egy adott referenciapontból közelítve

**véletlen mintavételezésű HDMR** (random sampling HDMR, RS-HDMR):

Paraméterpontok generálása az értelmes paramétertartományban,  
majd azokra polinomillesztése.

Pl. elsőrendű esetre:

Közelítés bázisfüggvényekkel:

$$Y_i(p_i) = \sum_{r=1}^k \alpha_r^i \varphi_r(p_i)$$

Parciális szórások:

$$D_i = \sum_{r=1}^{k_i} (\alpha_r^i)^2$$

Érzékenységi indexek:

$$S_{i_1, \dots, i_s} = \frac{D_{i_1, \dots, i_s}}{D}, \quad 1 \leq i_1 < \dots < i_s \leq m$$

## Korreláció

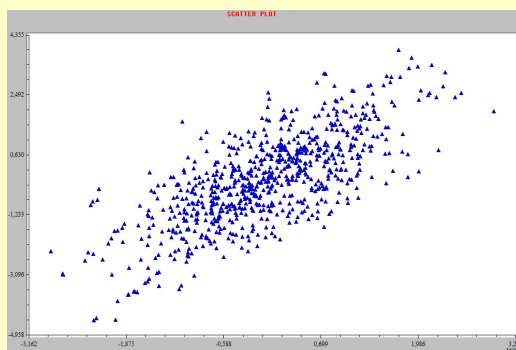
### I. Szóródás ábrázolása (Scatterplots)

Az egyik legegyszerűbb módszer

Jelölje  $x_i$  ( $i=1..n$ ) a modell változóit,  $y$  a modell eredményét

Rajzoltassuk ki az  $(x_i, y)$  pontokat

Rávilágít a modell-változó  
modell-eredmény kapcsolat  
típusára (lineáris, nemlineáris,  
monoton, nem-monoton), és  
annak erősségére  
Segít a modell viselkedésének  
megértésében



Hátrányai: Sok ábra elkészítését és kielemezését igényli

Ugyan kapunk egy kvalitatív mértéket az érzékenységekre, de az egyes változók fontosságát nem tudjuk megbecsülni

## Korreláció 2.

### II. Pearson-féle korrelációs együttható (PEAR)

Egyszerű módszer

Jelölje  $x_i$  ( $i=1..n$ ) a modell változóit,  $y$  a modell eredményét

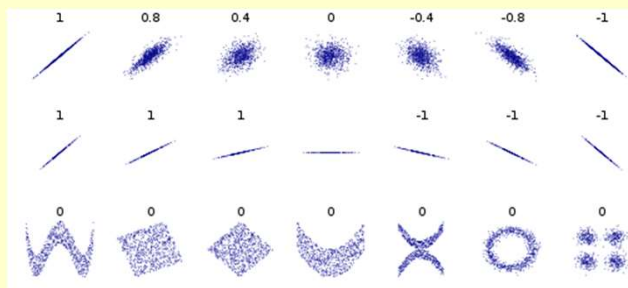
Számítsuk ki az  $x_i$  változó és az eredmény korrelációját

$$PEAR(x_i, y) = \frac{\text{cov}(x_i, y)}{\sigma_x \sigma_y} = \frac{E[(x_i - \mu_{x_i})(y - \mu_y)]}{\sigma_x \sigma_y}$$

A korrelációs együttható két tetszőleges érték közötti lineáris kapcsolat nagyságát (0-1 közötti szám) és irányát (avagy ezek egymáshoz való viszonyát) adja meg.

### Korreláció 3.

#### II. Pearson-féle korrelációs együttható (PEAR)



A korrelációs együttható két tetszőleges érték közötti lineáris kapcsolat nagyságát (0-1 közötti szám) és irányát (avagy ezek egymáshoz való viszonyát) adja meg.

### Bizonytalanságanalízis

#### Lokális bizonytalanságanalízis

egyszerre egy paramétert változtatunk;  
 parciális deriváltakon alapul.  
 gyorsan számítható

#### Rostáló módszerek

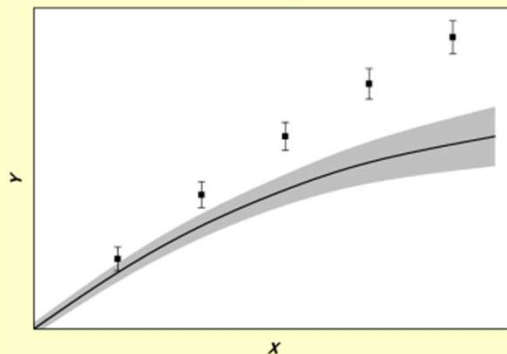
Egyszerre több paramétert változtatunk  
 széles paramétertartományban  
 közepes számítógépidő-igény  
 Morris-féle módszer

#### Globális bizonytalanságanalízis

minden paramétert egyszerre változtatunk  
 a közös valószínűségi sűrűségfüggvényük alapján  
 sok gépidőt fogyaszt  
 Monte Carlo analízis Latin hiperkocka mintavétellel,  
 FAST, érzékenységi indexek számítása, HDMR

## Bizonytalanságvizsgálat: mire jó általában?

### A modell szerkezete jó-e?

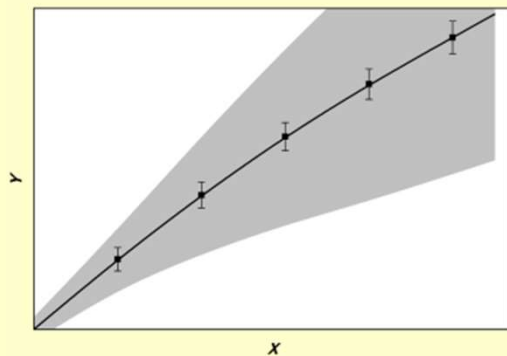


ha vannak jó mérési adataink és  
 ha minden paraméter bizonytalansági tartományát pontosan ismerjük  
 DE ahogy nem kapjuk vissza a mérési adatokat  
 ⇒ a modell szerkezete rossz (= az egyenletek rosszak!!!)

31

## Mire jó? 2.

### A modell jól megalapozott-e?



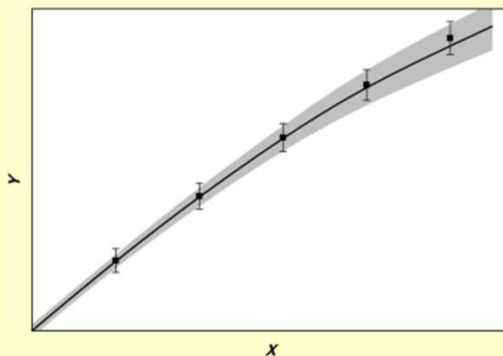
ha a paramétereket a bizonytalansági tartományon belül  
 változtatva akármilyen megoldást is megkaphatunk  
 (közte a mérési adatokat is)  
 ⇒ a modell teljesen bizonytalan,  
 a paramétereket gyakorlatilag nem ismerjük,  
 a modellre hivatkozni átverés (társadalmi modellek !!!)

32



### Mire jó? 3.

#### Mit nem ismerünk pontosan?



ha a mérési adatok nagyobb, mint a számított eredmények szórása:

⇒ minden OK, de

megkapjuk, mely paramétereket kellene jobban ismernünk (gyakran csak néhány ilyen paraméter van)

33

### A módszerek összehasonlítása

	local	Morris	MC LHS	érz. index
input szórása	✓	✓	✓	✓
input <i>pdf</i>	✗	✗	✓	✓
output <i>pdf</i>	✗	✗	⊙	✗
output szórása	✓ (lineáris)	✗	⊙	✓ (torzított)
Gépidő igény?	⊙ 1	⊙ 2110	3000	16280
egyedi hozzájárulások	✓ (lineáris)	✓ (csak kvalitatív)	✗	⊙
globális?	✗	⊙	✓	✓
Info nemlinearitásról	✗	✓ (csak kvalitatív)	✗	✓

### Reakciókinetikai paraméterek bizonytalansága

$f_j$  bizonytalansági szorzótényezőt ad meg minden gázkinetikai adatgyűjtemény

$$f_j = \log_{10} \left( \frac{k_j^0}{k_j^{\min}} \right) = \log_{10} \left( \frac{k_j^{\max}}{k_j^0} \right)$$

$k_j^0$   $j$ -edik reakció sebességi együtthatójának ajánlott értéke

$k_j^{\min}$   $k_j$  „lehetséges” legkisebb értéke

$k_j^{\max}$   $k_j$  „lehetséges” legnagyobb értéke

$\Rightarrow [k_j^{\min}, k_j^{\max}]$  a sebességi együttható lehetséges tartománya

Tételezzük fel, hogy  $\ln k^{\min}$  és  $\ln k^{\max}$   $3\sigma$ -val tér el  $\ln k^0$ -tól!  
(D.L. Baulch javaslata)

$\Rightarrow \sigma^2(\ln k_j) = ((f_j \ln 10) / 3)^2$

### Termodinamikai adatok bizonytalansága

A termodinamikai adatok kétféle módon befolyásolják a reakciókinetikai számításokat:

- számított hőmérséklet
- fordított irányú reakciók sebességi együtthatójának számítása

A felhasznált termodinamikai adatok:

- hőkapacitás (számítható statisztikus termodinamikából)
- entrópia (számítható statisztikus termodinamikából)
- standard képződési entalpia (mérik vagy maga szinten számítják)



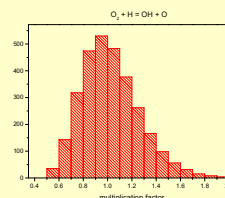
- ajánlott értékét és szórását adatbázisok tartalmazzák
- Korrelált valószínűségi változók-e a képződési entalpiák?

## Kinetikai és termodinamika paraméterek feltételezett valószínűségi sűrűségfüggvénye

A Monte Carlo és az érzékenységi index (Saltelli) módszerekhez szükség van a paraméterek **valószínűségi sűrűségfüggvényére**

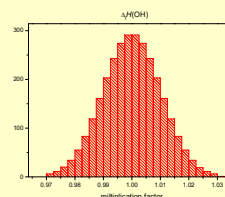
### Kinetikai paraméterek:

- lognormális eloszlás
- $\sigma_j$ -t az  $f_j$  bizonytalansági tényezőtől számítjuk
- a lognormális eloszlást  $\pm 3\sigma$  ( $\ln k_j$ )-nál levágjuk



### Képződési entalpiák:

- normális eloszlás
- $\sigma$ -t a termodinamikai adatgyűjteményekből vesszük
- a normális eloszlást  $\pm 3\sigma$ -nál levágjuk



## Reakciókinetikai modellek lokális bizonytalanságvizsgálata

Ha a paraméterek nem korreláltak, akkor a hibaterjedési szabály alapján a következő módon lehet a modell eredményének szórásnégyzetét számítani:

$$\sigma_k^2(y) = \sigma^2(p_k) \left( \frac{\partial y}{\partial p_k} \right)^2$$

$$\sigma^2(y) = \sum_k \sigma_k^2(y)$$

- ez az eredmény szórásának egy lineáris közelítése
- megadja külön-külön a paraméterek hatását
- gyorsan számítható
- a kapott eredmény a névleges paraméterkészlethez tartozik gond, ha széles tartományban változnak a paraméterek és ha a modell jellege közben változik
- nem-lineáris hatásokat nem vesz figyelembe

## Reakciókinetikai modellek lokális bizonytalanságanalízise 2.

$f_j \rightarrow \sigma^2(\ln k_j)$   $f_j$  bizonytalansági faktort átszámítjuk  $\ln k_j$  szórására

$\partial Y_i / \partial \ln k_j$  félig normált lokális érzékenységi együttható

$\sigma_{k_j}^2(Y_i) = (\partial Y_i / \partial \ln k_j)^2 \sigma^2(\ln k_j)$   $k_j$  paraméter hozzájárulása  $Y_i$  modelleredmény szórásnégyzetéhez

$\sigma_k^2(Y_i) = \sum_j \sigma_{k_j}^2(Y_i)$   $Y_i$  szórásnégyzete

$S_k \%_{ij} = \frac{\sigma_{k_j}^2(Y_i)}{\sigma_k^2(Y_i)} \times 100$  százalékos bizonytalansági hozzájárulás

## Példa: metánláng modelljének bizonytalanság analízise

részletes metán égési mechanizmus:  
37 anyagfajta és 175 reverzibilis reakció

37 anyagfajtahoz kigyűjtöttük a képződési entalpiák ajánlott értékét és bizonytalanságát termodinamikai adatbázisokból

175 reakcióhoz megállapítottuk a bizonytalansági paramétereket

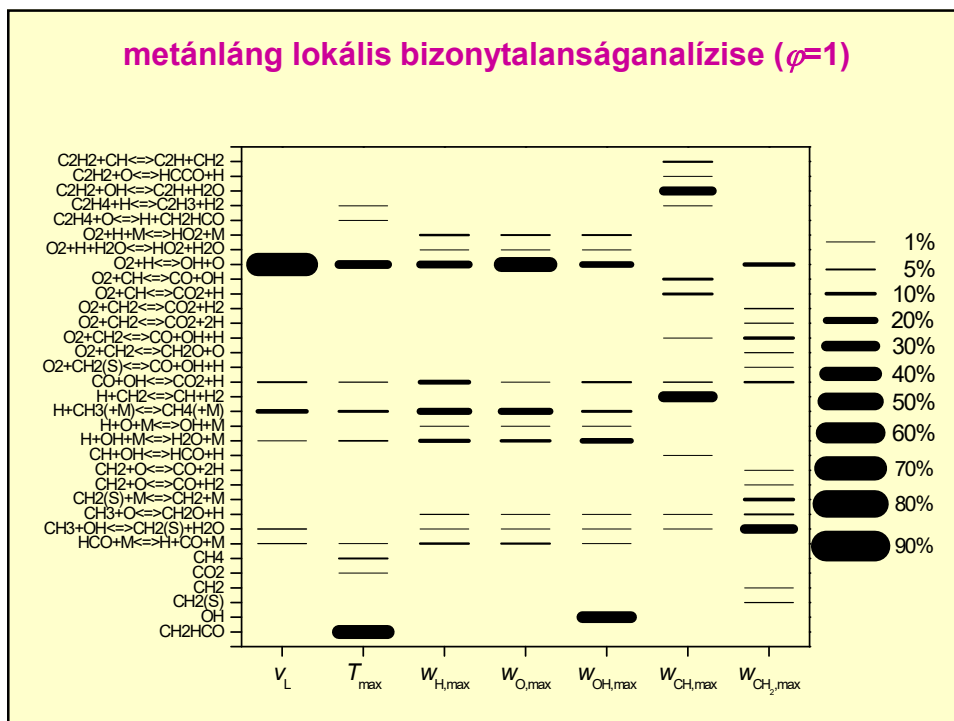
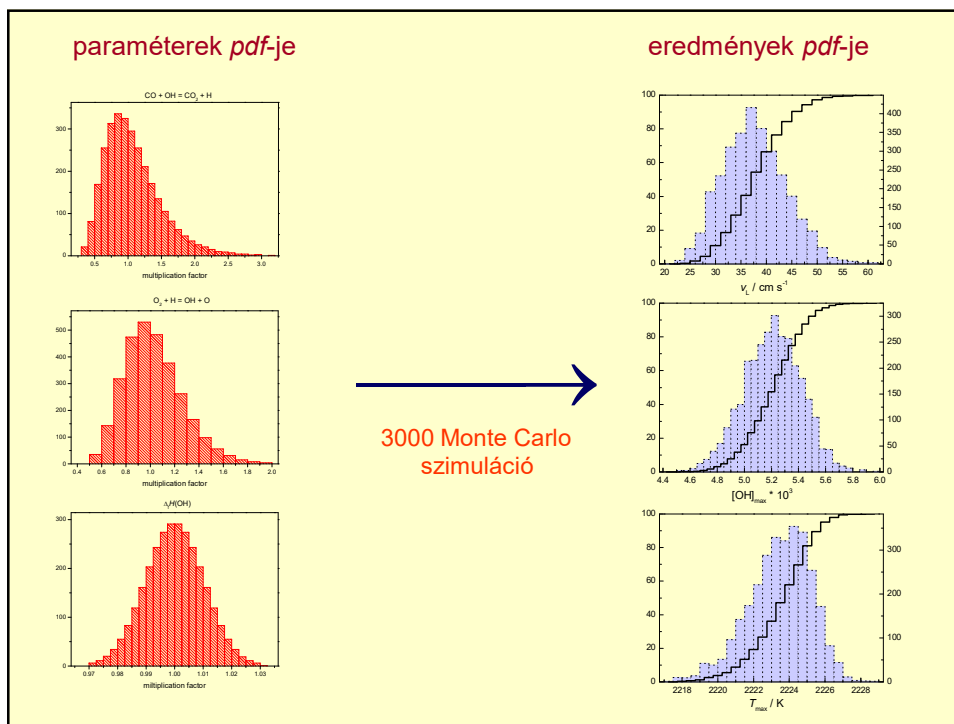
$$\sigma_{T_j}^2(Y_i) = (\partial Y_i / \partial \Delta_f H_{298}^\circ(j))^2 \sigma^2(\Delta_f H_{298}^\circ(j))$$

$$\sigma_{k_j}^2(Y_i) = (\partial Y_i / \partial \ln k_j)^2 \sigma^2(\ln k_j)$$

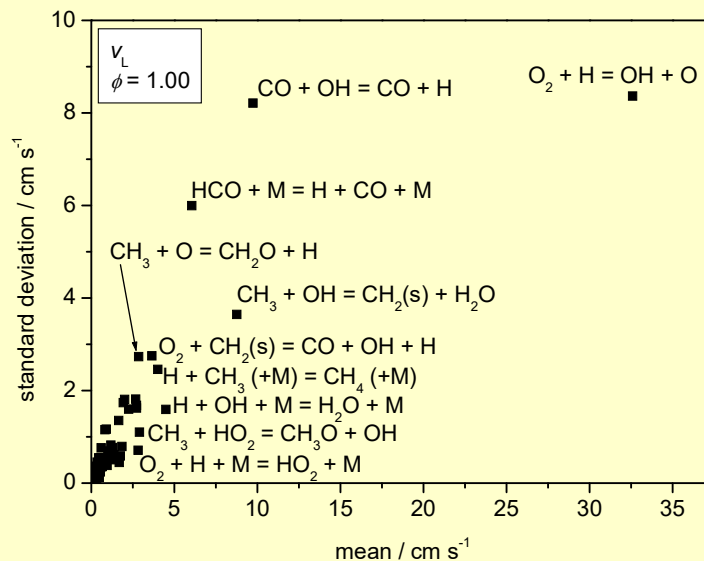
$$\sigma^2(Y_i) = \sigma_k^2(Y_i) + \sigma_T^2(Y_i) = \sum_j \sigma_{k_j}^2(Y_i) + \sum_j \sigma_{T_j}^2(Y_i)$$

A vizsgált modellezési eredmények:

Legnagyobb láng hőmérséklet ( $T_{\max}$ ),  
lamináris lángsebesség ( $v_L$ ),  
H, O, OH, CH, CH<sub>2</sub> gyökkoncentrációk maximuma



### Morris-féle analízis: metánláng sebessége ( $\phi=1$ )



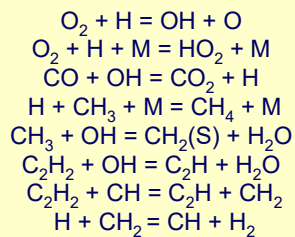
### Metánláng bizonytalanság-analízis: tanulságok

A lokális és a Monte Carlo csaknem azonos szórásokat adott

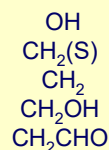
Monte Carlo analízis szerint az elfogadható paraméter-tartományban hangolva a paramétereket (mindet egyszerre) kémiai elfogadhatatlan eredményeket is lehet kapni.

**Pontosabb szimulációs eredményekhez csak néhány sebességi együtthatót és néhány képződési entalpiát kellene jobban (kisebb bizonytalansággal) ismerni:**

Sebességi együtthatók:



Képződési entalpiák:





*Köszönöm a  
figyelmet !*