

EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM – TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR

MATEMATIKA DOKTORI ISKOLA

Alkalmazott matematika program

Reakciókinetikai modellek bizonytalanságanalízise

Doktori értekezés

VALKÓ ÉVA
okleveles matematikus



Budapest, 2018.

Témavezető:	DR. TURÁNYI TAMÁS egyetemi tanár
Iskolavezető:	DR. FARAGÓ ISTVÁN egyetemi tanár
Programvezető:	DR. KARÁTSON JÁNOS egyetemi tanár

*„De a matematika arra is való, hogy a bizonytalanról gondolkodjunk;
hogy szelídebbé tegyük,
ha már a háziásítása nem megy.”*

— **Jordan Ellenberg** —

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	7
2	Felhasznált módszerek	11
2.1.	Reakciósebességi együtthatók prior bizonytalansági tartományának meghatározása	12
2.1.1.	Kémiai alapfogalmak	12
2.1.2.	Reakciósebességi együtthatók bizonytalanságának vizsgálata . .	15
2.2.	Lokális érzékenységi együtthatók	24
2.3.	Globális érzékenységi indexek	26
2.3.1.	Az ANOVA-reprezentáció	26
2.3.2.	A globális érzékenységi indexek értelmezése	28
2.3.3.	Monte-Carlo-algoritmus érzékenységi indexek számítására	29
2.3.4.	Az approximációk hibája	30
2.4.	A többdimenziós modell-leíró módszer	32
2.4.1.	Az ANOVA-reprezentáció előállítás a többdimenziós modell-leíró módszerrel	35
2.4.2.	Véletlen mintavételezésen alapuló többdimenziós modell-leíró módszer	37
2.5.	A Rosenblatt-transzformáció	42
2.5.1.	A transzformált érzékenységi indexek értelmezése	44
3	Eredmények	47
3.1.	Hidrogén–levegő égési modell paramétereinek prior bizonytalansági tartománya	48
3.2.	A HDMR-módszer alkalmazása korrelált bizonytalan paraméterek hatásának vizsgálatára	53
3.2.1.	A HDMR-módszer és a Rosenblatt-transzformáció összekapcsolása	54
3.2.2.	A MATLAB program leírása	55
3.2.3.	Analitikusan számítható globális érzékenységi indexek	56
3.2.4.	Érzékenységi indexek vizsgálata a mintaszám függvényében . . .	61
3.2.5.	A lokális és globális érzékenységi indexek összehasonlítása	65
3.3.	Gyulladási idő vizsgálata hidrogén–levegő égési modell alkalmazásával .	70
3.3.1.	Hidrogénégési modell vizsgálata érzékenyséگانalízissel	70
3.3.2.	Hidrogénégési modell vizsgálata robbanási határok közelében . .	76
3.4.	Gyulladási idő vizsgálata szintézisgáz–levegő égési modell alkalmazásával	82
3.4.1.	Szintézisgáz-égési modell vizsgálata érzékenyséگانalízissel	82
3.4.2.	Szintézisgáz-égési modell átfogó vizsgálata érzékenyséگانalízissel	89

Összefoglalás	99
Summary	103
Köszönetnyilvánítás	107
4 Irodalomjegyzék	108
4.1. Az értekezés alapjául szolgáló saját közlemények	108
4.2. További saját közlemények	108
4.3. Az értekezésben előforduló egyéb (más szerzők műveire utaló) hivatkozások	109
Függelék	112

Kivonat

A részletes reakciómechanizmusokon alapuló égési modellek sok reakciókinetikai és termodinamikai paramétert tartalmaznak. Valamennyi paraméter értékét mérések vagy elméleti számítások alapján határozták meg, és emiatt az értékük bizonytalan. A bizonytalanságanalízis célja a szimulációs eredmények bizonytalanságának számítása a modellparaméterek bizonytalanságának ismeretében. A lokális bizonytalanságanalízis eredménye a modell paramétereinek választott értékétől függ, míg a globális módszerek eredménye minden olyan modellre igaz, ahol a paraméterek értékét a közös bizonytalansági tartomány határozza meg. A globális érzékenységanalízis módszerei alkalmasak arra is, hogy azonosítsuk hogy az egyes paraméterek bizonytalansága hogyan járul hozzá a szimulációs eredmények bizonytalanságához. A globális érzékenységanalízis egyik módja az érzékenységi indexek számítása.

Doktori munkám során kifejlesztettem egy `u-Limits` nevű MATLAB programot, melynek segítségével 22 hidrogén és szintézisgáz égéséhez tartozó elemi reakció sebességi együtthatójának prior bizonytalansági tartományát határoztam. Hasonlóképpen meghatároztam a metanol és etanol égése fontos elemi reakciói sebességi paramétereinek prior bizonytalansági tartományát.

Definiáltam együttes normális eloszlást követő, korrelált paraméterű modellek esetén a lokális korrelált és lokális korrelálatlan érzékenységi indexek fogalmát.

Több korábbi módszer előnyös megoldásainak kombinálásával kifejlesztettem egy olyan új globális érzékenységanalízis módszert, amely alkalmazható nagy méretű, sokparaméteres, összefüggő paramétereket tartalmazó modellek vizsgálatára. A kifejlesztett program pontosságát és számításigényét vizsgáltam olyan tesztfeladatokon, ahol az érzékenységi indexek értéke analitikusan is számítható volt.

Az általam kifejlesztett program felhasználásával globális érzékenységanalízist végeztem a *Varga és munkatársai* által közölt hidrogénégési modell 33 fontos paraméterére. A hidrogén–oxigén gázelegyek égésének viselkedése jelentős mértékben függ a nyomástól és a hőmérséklettől: a gázelegy lehet nemreaktív, lejátszódhat lassú reakció, vagy hirtelen robbanás. Megvizsgáltam a harmadik robbanási határ közelében az egyes anyagfajták fali adszorpciójának fontosságát érzékenységanalízis segítségével.

Megvizsgáltam a *Varga és munkatársai* által közölt szintézisgáz–levegő égési modell paramétereit globális érzékenységanalízissel. A fenti modellben kiszámítottam a modellben szereplő $\ln A$ Arrhenius-paraméterek feltételes érzékenységi indexeit. Vizsgáltam a teljes korrelált érzékenységi indexek értékének változását abban az esetben, ha az egyes elemi reakciók $\ln A$ Arrhenius-paramétereiről a saját reakción belüli további Arrhenius-paraméterek, illetve harmadiktest-ütközési paraméterek hatását lecsatoljuk. Kiszámítottam a fenti modell paramétereinek normált lokális érzékenységi együtthatóit, valamint korrelált és korrelálatlan lokális érzékenységi indexeit.

Abstract

Chemical models based on detailed reaction mechanisms contain many reaction kinetics and thermodynamics parameters. The values of these parameters have been determined in experiments or theoretical studies, therefore their values are uncertain. The aim of uncertainty analysis is to determine the uncertainty of the simulation results knowing the uncertainty of model parameters. The results of local uncertainty analysis depend on the chosen value of the model parameters, whereas those of global methods are true for any model where the value of the parameters is determined by their joint uncertainty range. The methods of global sensitivity analysis are able to identify the contributions of effect of the uncertainty of individual parameters to the uncertainty of model results. One way of global sensitivity analysis is the calculation of sensitivity indices.

During my doctoral work, I developed a MATLAB program called `u-Limits` and using this program, I determined the prior uncertainty ranges of the rate coefficients of 22 elementary reactions for the combustion of hydrogen and syngas. Also, I determined the uncertainty ranges of the rate parameters of several elementary reactions of methanol and ethanol combustion.

Local correlated and local uncorrelated sensitivity indices for normally distributed, correlated parameters were defined.

I developed a new global sensitivity analysis method by combining the advantageous approaches of several previous methods, which is applicable to the investigation of large multi-parameter models with dependent parameters. The accuracy and computational requirements of the method were investigated on test cases where the analytical solutions had been available.

Using my extended program, global sensitivity analysis was carried out for the investigation of the effect of 33 important parameters of the hydrogen combustion model of *Varga et al.* The combustion of hydrogen–oxygen mixtures depends on the pressure and the temperature; the gas mixture can be non-reactive, may exhibit slow reaction or fast explosion. I carried out a sensitivity analysis to investigate the effect of the adsorption of species on the wall near the third explosion limit.

I carried out a global sensitivity analysis for the investigation of the parameters of the syngas–air combustion mechanism of *Varga et al.* I also calculated the marginal sensitivity indices of Arrhenius parameters $\ln A$ of the model above. The effects of the decorrelation ordering on the intermediate marginal indices were explored when the correlation effects of the other Arrhenius parameters and third body efficiency factors of the same reactions were decoupled. I calculated the normalized local sensitivity coefficients, and the correlated and uncorrelated local sensitivity indices of the parameters of the model above.

1

Bevezetés

Bevezetés

Az égés magas hőmérsékletű, exoterm reakció tüzelőanyag és oxidálószer között. Az égés során több elemi reakció is lejátszódik egyszerre. A reakciók száma tüzelőanyagtól függően pár tíztől akár több tízezerig is terjedhet. Ezen kémiai folyamatok leírására részletes reakciómechanizmusokat használnak.

A részletes reakciómechanizmusokon alapuló égési modellek sok reakciókinetikai és termodinamikai paramétert tartalmaznak. Valamennyi paraméter értékét mérések vagy elméleti számítások alapján határozták meg, és emiatt az értékük bizonytalan. A bizonytalanságanalízist széles körben használják az égéskémiában. A bizonytalanságanalízis célja a szimulációs eredmények bizonytalanságának számítása a modellparaméterek bizonytalanságának ismeretében. A lokális bizonytalanságanalízis eredménye a modell paramétereinek választott értékétől függ, míg a globális módszerek eredménye minden olyan modellre igaz, ahol a paraméterek értékét a közös bizonytalansági tartomány határozza meg. A globális érzékenységanalízis módszerei alkalmasak arra is, hogy azonosítsuk hogy az egyes paraméterek bizonytalansága hogyan járul hozzá a szimulációs eredmények bizonytalanságához. A globális érzékenységanalízis egyik módja az érzékenységi indexek számítása.

Az égési modellek paramétereinek egy részét közvetlen mérésekkel határozhatják meg. Ilyen paraméterek lehetnek sebességi együtthatók vagy termodinamikai paraméterek. A közvetlen mérések statisztikus és szisztematikus hibáinak kiértékelése alapján becsülhető a modellben található paraméterek prior bizonytalansága. Az így becsült paraméterbizonytalanságok függetlenek, mert ezeket a paramétereket külön-külön mérésekkel határozták meg. Az égéskémia terén eddig elvégzett bizonytalanságanalízisek többsége során ezeket a prior bizonytalanságokat használták fel, és a modellparamétereket mindig függetlennek tekintették.

Közvetett mérésnek hívjuk az olyan méréseket, amelyek eredményének értelmezése kizárólag sokparaméteres modellek felhasználásával végzett számítások alapján lehetséges. Az égéskémiában jellemző közvetett mérések a gyulladásiidő-, a lamináris lángsebesség- és a koncentrációprofil-mérések. Az égéskémiai modellek megalkotásához mindig felhasználják közvetett mérések eredményét is, emiatt ezeknek a modelleknek a paramétereit mindig összefüggőek.

Az égéskémiai modellek fejlesztésének hagyományos módja, hogy ha egy új közvetlen mérés eredménye alapján megváltoztatnak egy paramétert, akkor próbálgatás alapján több más paramétert is megváltoztatnak úgy, hogy a modell továbbra is jól adja vissza a közvetett mérési adatokat. Ennek az eljárásnak egy szisztematikusabb módja a reakciómechanizmusok optimalizációja, amelynek során az égéskémiai modellek reakciókinetikai és termodinamikai paramétereit kísérleti adatokhoz illesztik a prior bizonytalansági tartományukon belül. Az újabb mechanizmusoptimalizációs munkák során már számították az illesztett paraméterek kovarianciamátrixát is. Az ELTE Kémiai Intézet Reakciókinetikai Laboratóriumában egy olyan mechanizmusoptimalizációs eljárást fejlesztettek ki, amelynél illesztik a fontos elemi reakciók $\ln A$, n és E/R Arrhenius-paramétereit és m ütközési hatékonysági paramétereit, valamint meghatározzák ezen paraméterek kovarianciamátrixát. A módszer alkalmazásával több fontos égéskémiai modellt hoztak létre, amelyeknél már a paraméterek együttes bizonytalanságáról is vannak kvantitatív ismereteink. Emiatt szükségessé vált olyan új globális érzékenységi- és bizonytalanságanalízis módszerek kifejlesztése, amelyekkel lehetséges összefüggő paraméterek bizonytalanságára vonatkozó információk figyelembe vétele nagy, sokparaméteres modellek esetén.

Az érzékenységanalízis alkalmazása független paraméterű modellek esetén igen elterjedt, a szakirodalom számos módszercsaládot tart számon. Összefüggő paraméterek esetén a globális érzékenységanalízis alkalmazhatóságának vizsgálatáról az elmúlt évtizedben jelentek meg az első közlemények.

Doktori munkám során meghatároztam több, hidrogén és szintézisgáz égéséhez tartozó elemi reakció sebességi paramétereinek prior bizonytalansági tartományát. Több korábbi módszer előnyös megoldásainak kombinálásával kifejlesztettem egy olyan új globális érzékenységanalízis módszert, amely alkalmazható nagy méretű, sokparaméte-

res, összefüggő paramétereket tartalmazó modellek vizsgálatára. Ezt a módszert alkalmaztam összefüggő paramétereket tartalmazó hidrogén és szintézisgáz égési modellek vizsgálatára.

Az értekezés alapját öt publikáció képezi (1–5), valamint megjelent további hét, a dolgozat témájához közvetve kapcsolódó publikáció, amelyeknek társszerzője voltam (6–12).

2

Felhasznált módszerek

Ebben a fejezetben bemutatom a kutatásaim során felhasznált módszereket és definiálom a szükséges fogalmakat. A fejezet első felében elemi reakciók sebességi együtthatóiról, illetve ezen együtthatók bizonytalanságáról írok, majd ismertetem a sebességi együtthatók prior bizonytalansági tartományának meghatározására használt módszert.

A fejezet második része az érzékenységanalízis köré épül: először a lokális érzékenységanalízis legfontosabb fogalmait mutatom be, majd bevezetem a globális érzékenységi indexek fogalmát független, valamint korrelált változók esetén. Bemutatom az ANOVA-reprezentációt, amelynek alapján négyzetesen integrálható függvények globális érzékenységi indexeit tudjuk kiszámítani. Ismertetem a többdimenziós modell-leíró módszert, amelynek segítségével a fenti reprezentáció előállítható, továbbá bemutatom az eljárás gyakorlati megvalósításához szükséges lépéseket is. Végül leírom, hogy a Rosenblatt-transzformáció segítségével hogyan lehet meghatározni korrelált változójú modellek esetén az érzékenységi indexeket.

2.1. Reakciósebességi együtthatók prior bizonytalansági tartományának meghatározása

2.1.1. Kémiai alapfogalmak

Ahhoz, hogy teljesebb képet adhassak a munkámról, mindenekelőtt szeretném a szükséges kémia alapfogalmakat bevezetni. Ehhez *Pilling és Seakins Reakciókinetika* című könyvére (13), *Turányi és Tomlin Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms* című könyvére (14), valamint a Debreceni Egyetem gondozásában megjelent *Modern fizikai kémia* (15) jegyzetre támaszkodom. Definiálom egy reakció sztöchiometriai egyenletét, majd kitérek a reakciósebesség fogalmára. Bemutatom a reakciósebesség és a reakciósebességi együttható kapcsolatát, valamint ismertetem, mit értünk reakciómechanizmuson. Végezetül nyomásfüggő reakciókról ejtek szót és ismertetem a harmadiktest-ütközési paramétereket.

2.1.1. Definíció. *A kémiai reakciók leírására használt sztöchiometriai egyenlet megadja, hogy milyen arányban reagálnak egymással a kiindulási anyagok és azokból milyen arányban keletkeznek végtermékek:*

$$\sum_{j=1}^N \nu_j^- B_j = \sum_{j=1}^N \nu_j^+ B_j, \quad (2.1)$$

ahol B_j a j -edik anyagfajta képlete, $0 \leq \nu_j^-$ a j -edik anyagfajta baloldali sztöchiometriai együtthatója, míg $0 \leq \nu_j^+$ a j -edik anyagfajta jobboldali sztöchiometriai együtthatója.

Jelölje Y_j a j -edik anyagfajta moláris koncentrációját, $\frac{dY_j}{dt}$ a j -edik anyagfajta koncentrációváltozási sebességét és $\nu_j = \nu_j^+ - \nu_j^-$ a kétféle sztöchiometriai együttható különbségét.

2.1.2. Definíció. *A (2.1) sztöchiometriai egyenlettel jellemezhető reakció sebessége*

$$r = \frac{1}{\nu_j} \frac{dY_j}{dt}.$$

Az r reakciósebesség független a j indextől, azaz bármelyik anyagfajta koncentrációváltozásának sebességével meghatározható, azonban r értéke függ a sztöchiometriai egyenlet felírásától, ezért reakciósebesség mindig csak adott sztöchiometriai egyenlethez

adható meg. Kis koncentrációtartományban az r reakciósebesség koncentrációfüggése mindig felírható

$$r = k \prod_{j=1}^N (Y_j)^{\alpha_j}, \quad 0 \leq \alpha_j \quad (2.2)$$

alakban, ahol k a reakciósebességi együttható, $\alpha_j \in \mathbb{R}$ pedig a B_j anyagfajta-ra vonatkozó részrend. A k reakciósebességi együttható független az Y_j koncentrációktól, de függhet a hőmérséklettől, a nyomástól és az elegyben található nemreaktív anyagfajták (oldószer, hígítógáz) koncentrációjától és anyagi minőségétől.

Kémiai reakciók csaknem mindig több reakciólépés egyidejű lejátszódásának eredményeképpen mennek végbe. A felírt reakciólépések száma függ attól, milyen pontosan akarjuk jellemezni a kémiai folyamatot, jellemzően néhány tíztől több tízezerig terjedhet.

2.1.3. Definíció. *A kémiai reakciók mechanizmusa tartalmazza az egyes reakciólépések (2.1) kémiai egyenletét és az azokhoz tartozó sebességi együtthatókat. Ez utóbbiak lehetnek adott reakciókörülményekhez tartozó fizikai állandók, de a sebességi együtthatókat gyakran a reakciómechanizmus minden reakciólépéséhez úgy adják meg, mint a hőmérséklet, nyomás stb. függvényét.*

Homogén gázfázisú reakciók mechanizmusai esetén a reakciólépések általában elemi reakciók, tehát a reakciólépés kémiai egyenlete megfelel a molekuláris átalakulásoknak.

Az elemi reakciólépések sebességét a tömeghatás-kinetika feltételezésével (Guldberg és Waage, 1865) számíthatjuk ki:

$$r_i = k_i \prod_j (Y_j)^{\nu_{ij}^-}, \quad (2.3)$$

ahol r_i és k_i az i -edik reakciólépés sebessége, illetve sebességi együtthatója, Y_j a j -edik anyagfajta moláris koncentrációja, ν_{ij}^- pedig a j -edik anyagfajta baloldali sztöchiometriai együtthatója az i -edik reakció egyenletében. Ugyan a fenti egyenlet hasonló alakú, mint a (2.2) egyenlet, de itt a hatványkitevő nem egy tapasztalati szám (a reakciórend), hanem a megfelelő sztöchiometriai együttható. Ha a tömeghatás törvénye teljesül, akkor az i -edik reakciólépés rendje a $\sum_j \nu_{ij}^-$ szám.

Számos elemi reakció esetén kísérletileg kimutatták, hogy a reakciósebességi együttható nemcsak a hőmérséklettől függ, de nyomásfüggő is. Ezen nyomásfüggő reakciókat

először *Lindemann és munkatársai* írták le 1922-ben (16). A nyomásfüggő reakciósebességi együttható leírásához definiálni kell külön-külön alacsony, illetve magas nyomáson is a sebességi együttható értékét (jelölje ezeket rendre k_0 és k_∞). Köztes nyomástartományban a reakciósebességet a Lindemann-féle megközelítés alapján a következőképp írhatjuk le (13, 17):

$$k = k_\infty \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) F_c,$$

ahol P_r a redukált nyomás, F_c paraméter értéke az eredeti Lindemann-féle elméletben 1, a későbbi kifinomultabb elméletek F_c értékét, mint a hőmérséklet függvénye adják meg. A redukált nyomás meghatározása az alacsony- és magasnyomású sebességi együttható (k_0 és k_∞) ismeretén, valamint a jelen levő egyéb anyagok effektív koncentrációjának számításán alapul:

$$P_r = \frac{k_0}{k_\infty} [M].$$

A harmadiktest effektív koncentráció a következőképpen számítható:

$$[M] = \sum_i m_{y_i} [Y_i],$$

ahol $[Y_i]$ az i -edik jelenlévő anyagfajta koncentrációja, míg m_{y_i} az i -edik anyagfajta harmadiktest-ütközési paramétere. Ezen harmadiktest-ütközési paraméterek az egyes jelen lévő anyagfajták egymáshoz viszonyított ütközési hatékonyságát írják le. Mivel a nitrogén (N_2) a leggyakrabban használt hígítógáz kísérletek során, ezért a nitrogén harmadiktest-ütközési paraméter értékét szokás egységként definiálni, a többi anyagfajtahoz tartozó értékét ehhez az értékhez viszonyítva adják meg az egyes reakciók lejátszódásakor.

2.1.2. Reakciósebességi együtthatók bizonytalanságának vizsgálata

Ebben az alfejezetben a k reakciósebességi együttható általános leírásával, illetve ezen együttható bizonytalanságának vizsgálatával foglalkozom.

A reakciósebességi együtthatók a legtöbb elemi reakció esetében hőmérsékletfüggők, azaz $k(T)$ alakúak, ahol T a hőmérsékletet jelöli. Ezen hőmérsékletfüggő reakciósebességi együtthatók leírására az égéskémiában a kiterjesztett Arrhenius-egyenletet használják:

$$k(T) = A\{T\}^n \exp(-E/RT), \quad (2.4)$$

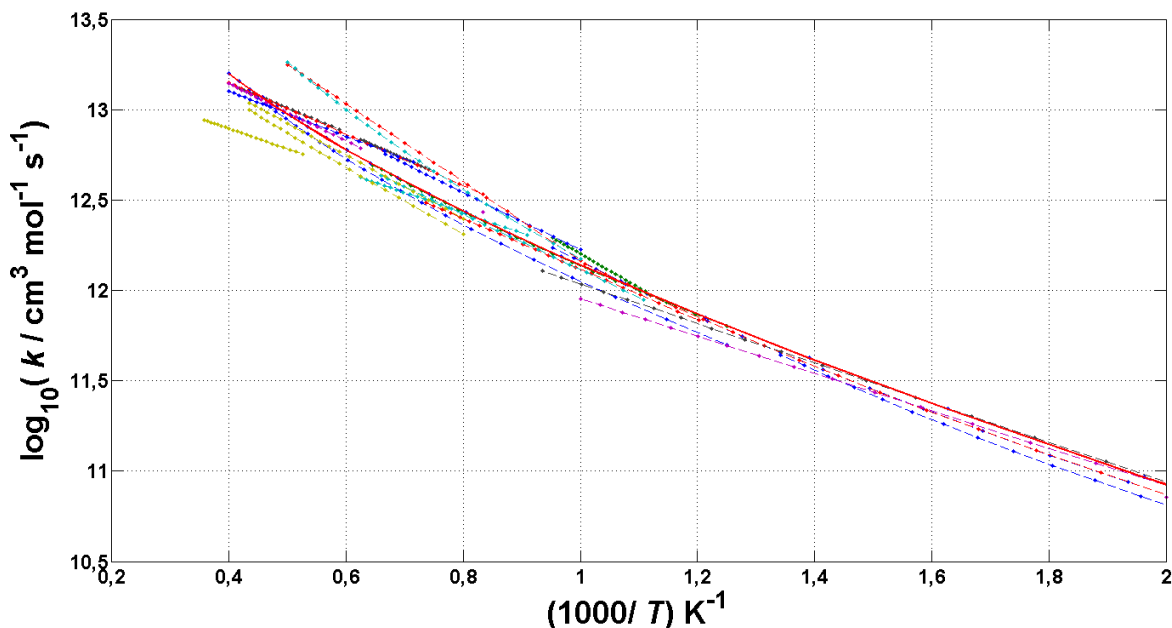
ahol az $A > 0$, $n \in \mathbb{R}$, $E \in \mathbb{R}$ paraméterek az adott elemi reakcióhoz tartozó ún. Arrhenius-paraméterek, R pedig a gázállandó. A kapcsos zárójelet a továbbiakban a benne szereplő fizikai mennyiség számértékének dimenziómentes reprezentációjaként használjuk; munkánk során cm^3 , K, mol és s mértékegységeken alapuló paraméterekkel dolgoztunk. A (2.4) kiterjesztett Arrhenius egyenlet linearizált alakja alatt a

$$\kappa(T) = \alpha + n \ln\{T\} - \varepsilon T^{-1} \quad (2.5)$$

egyenletet értjük, ahol $\kappa(T) = \ln\{k(T)\}$, $\alpha = \ln A$, $\varepsilon = E/R$. A reakciókinetikai szakirodalomban mind az eredeti (2.4) Arrhenius-egyenletet, mind a (2.5) linearizált egyenletet szokás Arrhenius-egyenletnek nevezni. Jelen dolgozatban a továbbiakban Arrhenius-egyenlet kifejezés alatt a (2.5) linearizált egyenletet értjük és Arrhenius-paramétereknek az $\alpha = \ln A$, n és $\varepsilon = E/R$ paramétereket nevezzük. A három Arrhenius-paraméter közül n és ε értéke is lehet nulla. Ha a két paraméter közül pontosan az egyik nulla, akkor kétparaméteres Arrhenius-egyenletről beszélünk, ekkor a reakciósebességi együttható leírható (α, n) vagy (α, ε) paraméterekkel. Amennyiben $n = 0$ és $\varepsilon = 0$, akkor a reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggetlen, azaz $\kappa = \alpha$.

A reakciósebességi együtthatók logaritmusát a hőmérséklet reciprokának függvényében szokás ábrázolni. Az így ábrázolt $\kappa(T^{-1})$ függvényekre, mint Arrhenius-görbékre fogunk a továbbiakban hivatkozni. Példaként a 2.1. ábrán az $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ elemi reakcióhoz tartozó különböző mérési eredmények, valamint elméleti számolások alapján meghatározott reakciósebességi együtthatókhöz tartozó Arrhenius-görbékét tüntettem fel. Az ábra készítéséhez felhasznált mérési eredmények, valamint elméleti

számolásokon alapuló eredmények listája és ezek hivatkozásai a (4) cikk elektronikus mellékletében találhatóak.



2.1. ábra. Az $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ elemi reakcióhoz tartozó reakciósebességi együtthatók logaritmusának ábrázolása a hőmérséklet reciprokának függvényében.

A reakciósebességi együtthatók meghatározása kísérleti eredményeken, valamint elméleti számításokon alapul. Amennyiben adott hőmérsékleten a reakciósebességi együttható értékének meghatározására sok mérést végeztek, úgy azon a hőmérsékleten, illetve a megfelelő szűk hőmérséklet-tartományban a reakciósebességi együttható értékének bizonytalansága is jól ismert. Ha a reakciósebességi együtthatók bizonytalanságát szakirodalmi adatokból külön-külön, egymástól függetlenül határozzák meg különböző hőmérsékleteken, ezek értéke egymáshoz közeli hőmérséklet-tartományokon is igen eltérő lehet.

Ha feltételezzük, hogy a különböző hőmérsékleteken mért reakciósebességi együttható értékek közötti kapcsolat leírható az Arrhenius-egyenlettel, akkor a különböző hőmérsékleten meghatározott bizonytalanságok között is kell hogy legyen kapcsolat. Lehetséges, az Arrhenius-egyenlettel konzisztens bizonytalansági függvény definiálása, amely figyelembe veszi az egyes hőmérsékleteken a reakciósebességi együtthatók méréseinek eredményeit, azok bizonytalanságát.

A következő eljárás során bemutatom a hőmérsékletfüggő reakciósebességi együt-

ható szintén hőmérsékletfüggő bizonytalansági tartományát leíró függvényt, illetve meghatározom a sebességi együtthatót definiáló Arrhenius-paraméterek bizonytalanságát is. A reakciókinetikai irodalomban hagyományosan (l. *Baulch (18)*, *Warnatz (19)*, *Tsang (20–22)*, *Konnov (23)*) a reakciósebességi együttható bizonytalanságát az alábbi módon definiált bizonytalansági függvénnyel adják meg.

2.1.4. Definíció. *A reakciósebességi együttható bizonytalansági tartományát leíró hőmérsékletfüggő bizonytalansági függvény*

$$f(T) = \log_{10} \left(\frac{k^0(T)}{k_{\min}(T)} \right) = \log_{10} \left(\frac{k_{\max}(T)}{k^0(T)} \right), \quad (2.6)$$

ahol $k^0(T)$ a reakciósebességi együttható javasolt értéke rögzített T hőmérsékleten, míg $k_{\min}(T)$ és $k_{\max}(T)$ azon extrém sebességi együtthatók, melyek még fizikailag értelmezhetők az adott hőmérsékleten.

A bizonytalansági függvény fenti definíciója arra szolgál, hogy meghatározzunk egy bizonytalansági tartományt, amely tartalmazza a sebességi együttható javasolt értékét, valamint az összes olyan értékét, mely még fizikailag értelmezhető az adott hőmérsékleten. A fenti megközelítés szerint, a javasolt sebességi együttható és a minimális együttható értékének hányadosa megegyezik a maximális együttható és a javasolt együttható értékének hányadosával, így a javasolt sebességi együtthatóból ezek az értékek megfelelő szorzótényező alkalmazásával meghatározhatóak. A három sebességi együtthatót logaritmikus skálán tekintve azt tapasztaljuk, hogy az extrém $\ln k_{\min}$ és $\ln k_{\max}$ értékek a javasolt $\ln k^0$ értékre szimmetrikusak minden hőmérsékleten.

2.1.5. Definíció. *A $\kappa^0(T) = \ln k^0(T)$ logaritmizált sebességi együttható bizonytalansági tartománya $\left[\kappa^0(T) - \frac{f(T)}{\ln 10}; \kappa^0(T) + \frac{f(T)}{\ln 10} \right]$, míg a $k(T)$ reakciósebességi együttható bizonytalansági tartománya $\beta = 10^{\frac{f(T)}{\ln 10}}$ esetén $[k^0(T) / \beta; k^0(T) \cdot \beta]$.*

Nagy és munkatársai (24), (4) munkái alapján ismertetem, hogyan definiálhatunk folytonos, hőmérsékletfüggő, nem feltétlen lineáris bizonytalansági függvényt, amely által meghatározott bizonytalansági tartományban csak olyan extrém sebességi együtthatók szerepelhetnek, melyek még fizikailag értelmezhetők az adott hőmérsékleten.

Ezek után azt tárgyalom, hogy a reakciósebességi együttható bizonytalansági függvényének ismeretében hogyan határozhatjuk meg a sebességi együtthatót leíró Arrhe-

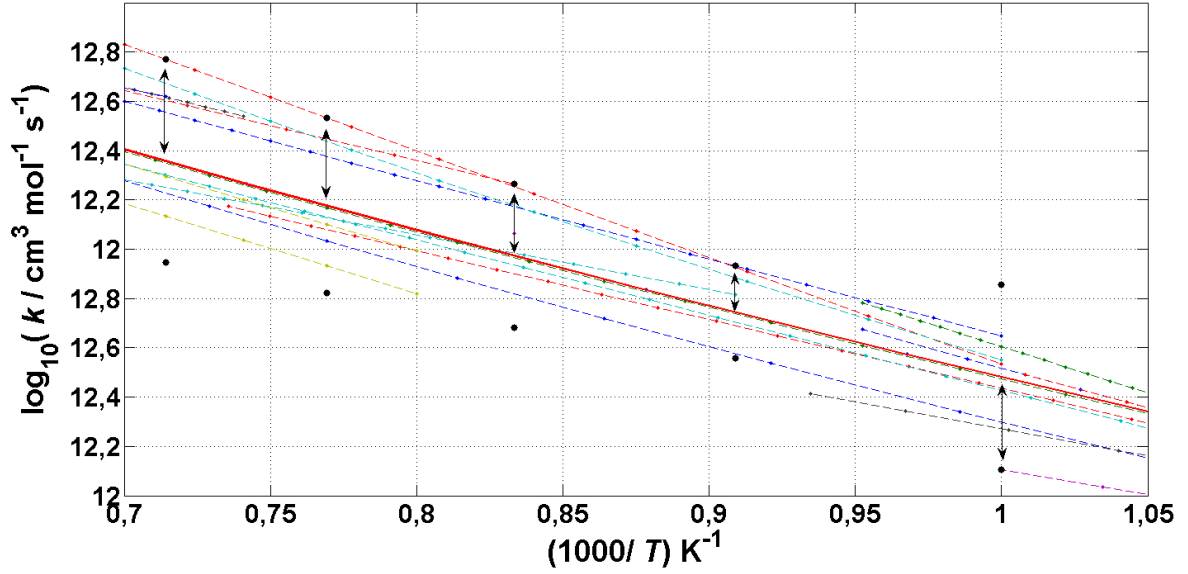
nus-paraméterek bizonytalanságát, illetve ezen paraméterek kovarianciamátrixát. Az Arrhenius-paraméterek bizonytalansági tartománya, és az általuk leírt reakciósebességi együttható bizonytalansági tartománya közötti kapcsolat kézenfekvőnek tűnik, leírására azonban a fent említett cikkek előtt nem került még sor.

A 2.1.4. definíció alapján a bizonytalansági függvény meghatározása a $\kappa_{\min}(T)$ és $\kappa_{\max}(T)$ extrém reakciósebességi együtthatók ismeretén alapszik. Jelölje az Arrhenius-paraméterek javasolt, használni kívánt értékeit \mathbf{p}^0 , az ezen paraméterekkel leírt sebességi együtthatót pedig $\kappa^0(T)$. Tegyük fel, hogy rendelkezésre állnak különböző hőmérsékleteken mérési, illetve elméleti eredmények az adott reakció sebességi együtthatója természetes alapú logaritmusának értékére. Jelölje ezen eredményeket $m_{ji}(T_i)$, ahol T_i az i -edik vizsgált hőmérséklet értéke, míg m_{ij} a j -edik mérési vagy elméleti eredmény értéke T_i hőmérsékleten, $i = 1, \dots, n_T$ és $j = 1, \dots, d_i$. Ezek alapján tehát n_T hőmérsékleten képezhető a $\kappa^0(T)$ javasolt reakciósebességi együttható értéke és a mérési eredmények értéke abszolút eltérésének maximuma.

2.1.6. Definíció. *A $\kappa^0(T)$ javasolt reakciósebességi együttható értéke és a mérési eredmények értéke abszolút eltérésének maximuma T_i hőmérsékleten*

$$f_{\text{original}}(T_i) = \frac{\max_{j=1, \dots, d_i} |\kappa^0(T_i) - m_{ji}(T_i)|}{\ln 10}. \quad (2.7)$$

Az $f_{\text{original}}(T_i)$ értékek adott hőmérsékleteken megadják a legnagyobb eltérést a javasolt reakciósebességi együttható értékétől és ezek a $(T_i, f_{\text{original}}(T_i))$ értékpárok képezik majd a bizonytalansági függvény meghatározásának alapját.



2.2. ábra. Az $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ elemi reakcióhoz tartozó mért m_{ji} reakciósebességi együtthatók, valamint ezen együtthatók értékének legnagyobb abszolút eltérése a javasolt sebességi együttható értékétől (fekete pontok).

Példaként továbbra is az $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ elemi reakciót vizsgálom. A 2.2. ábrán a mért m_{ji} reakciósebességi együtthatók, valamint ezen értékek legnagyobb abszolút eltérése látható a javasolt sebességi együttható értékétől (fekete pontok).

Természetes gondolat, hogy a fenti $(T_i, f_{\text{original}}(T_i))$ alappontokra polinomot illesztve határozzuk meg a keresett $f(T)$ bizonytalansági függvényt. Az így meghatározott bizonytalansági függvény által definiált bizonytalansági tartományon belül azonban olyan reakciósebességi együtthatók is előfordulhatnak, melyek nincsenek összhangban a többi mérési adat alapján számított Arrhenius-paraméter értékekkel. Emiatt ezen $(T_i, f_{\text{original}}(T_i))$ alappontok helyett szükséges olyan alappontok definiálása, amelyekre illesztett $f(T)$ bizonytalansági függvény és az ez által generált bizonytalansági tartomány már csak reális reakciósebességi együtthatókat tartalmaz.

Tekintsük az összes olyan reakciósebességi együtthatót, amely kielégíti a következő $2n_T$ egyenlőtlenséget:

$$-f_{\text{original}}(T_i) \leq \frac{\kappa(T_i, \mathbf{p}) - \kappa(T_i, \mathbf{p}^0)}{\ln 10} \leq +f_{\text{original}}(T_i), \quad i = 1, \dots, n_T. \quad (2.8)$$

Ezek a görbék a kijelölt $\kappa(T, \mathbf{p}^0)$ görbéhez képest szimmetrikusan helyezkednek el, mivel a (2.5) egyenletbeli linearizált Arrhenus-egyenlet az α, n, ε Arrhenius-paraméterek

lineáris függvénye, a (2.8) egyenlőtlenséggel pedig szimmetrikus lineáris korlátokat definiáltunk.

2.1.7. Definíció. Azon $\kappa(T)$ függvényeket, amelyekre a (2.8) egyenlőtlenségek közül legalább kettő vagy három egyenlőséggel teljesül, (annak függvényében, hogy kettő, vagy három Arrhenius-paraméterrel meghatározott a reakciósebességi együttható), az összes többi $(2n_T - 2$ vagy $2n_T - 3)$ hőmérsékleti alappontban pedig továbbra is fennáll az egyenlőtlenség, extrém reakciósebességi együttható függvénynek nevezzük.

Tehát minden extrém együttható függvény olyan, hogy legalább kettő vagy három hőmérsékleten eléri a $(T_i, f_{\text{original}}(T_i))$ pontpárok által leírt bizonytalansági tartomány határát, az összes többi hőmérsékleti pontban pedig a sebességi együttható értéke a javasolt együttható értékétől nem tér el a bizonytalansági függvény adott hőmérséklethez tartozó értékénél jobban.

Abban az esetben, ha a reakciósebességi együttható leírására három Arrhenius-paramétert használnak, a linearizált egyenletben szereplő $n \ln\{T\}$ tag hozzájárulása az együttható hőmérsékletfüggéséhez kisebb, mint a $\{-\varepsilon\}T^{-1}$ tagé, hiszen az $\ln\{T\}$ értékének változása a hőmérséklet növekedésére lassabb, mint az $1/\{T\}$ értéké magas $(T > 1000\text{K})$ hőmérsékleten. Mind elméleti megfontolások (13), mind tapasztalati eredmények (25) azt sugallják, hogy az n Arrhenius-paraméter abszolút értékére teljesül, hogy $|n| \leq 3$. Ezek alapján Nagy és munkatársai javasolták az n^0 Arrhenius-paraméterre egy szimmetrikus bizonytalansági tartomány $[n^0 - \delta n, n^0 + \delta n]$ bevezetését úgy, hogy a korábban definiált extrém reakciósebességi együttható függvények közül csak azokat tekintik a továbbiakban valóban fizikailag reálisnak, amelyhez tartozó n Arrhenius-paraméter eleme a fenti intervallumnak. Az így definiált reakciósebességi együtthatók halmazát jelölje a továbbiakban $K_{\text{extrém}}$.

Jelölje $\kappa_{\text{extrém}}^{\min}(T)$ azt a függvényt, mely minden T hőmérséklethez az extrém reakciósebességi együttható függvények értékének minimumát rendeli hozzá, míg $\kappa_{\text{extrém}}^{\max}(T)$ függvény minden T hőmérséklethez az extrém reakciósebességi együttható függvények értékének maximumát, azaz

$$\begin{aligned}\kappa_{\text{extrém}}^{\min}(T) &= \min \{ \kappa(T) : \kappa \in K_{\text{extrém}} \}, \\ \kappa_{\text{extrém}}^{\max}(T) &= \max \{ \kappa(T) : \kappa \in K_{\text{extrém}} \}.\end{aligned}$$

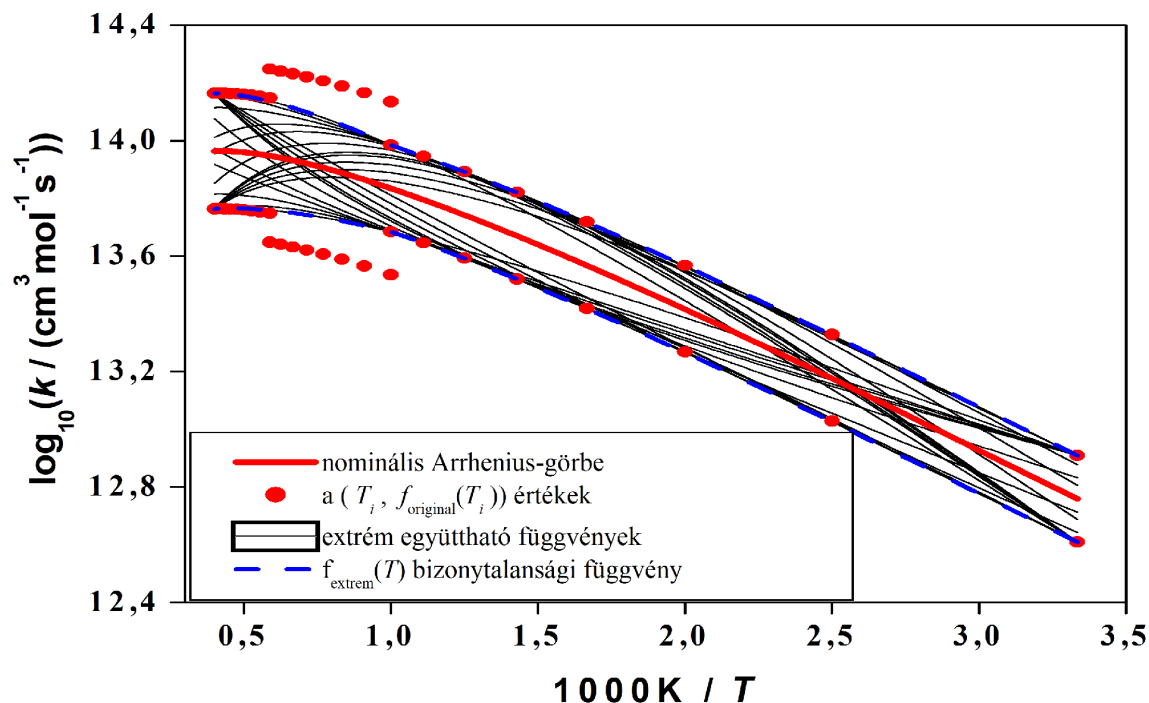
Az extrém sebességi együttható függvények minimuma $\kappa_{\text{extrém}}^{\min}(T)$ és maximuma $\kappa_{\text{extrém}}^{\max}(T)$ alapján definiálhatunk egy új bizonytalansági függvényt, mellyel az eredeti $\kappa(T, \mathbf{p}^0)$ reakciósebességi együtthatóra szimmetrikus bizonytalansági tartományt kapunk. Ez a bizonytalansági függvény folytonos, hőmérsékletfüggő, függ az eredeti $f_{\text{original}}(T_i)$ adott hőmérsékleteken ismert bizonytalanságoktól és δn megválasztásától.

2.1.8. Definíció. Az extrém reakciósebességi együttható függvények értékein alapuló bizonytalansági függvény:

$$f_{\text{extrém}}(T) = \frac{\max \{ \kappa(T, \mathbf{p}^0) - \kappa_{\text{extrém}}^{\min}(T); \kappa_{\text{extrém}}^{\max}(T) - \kappa(T, \mathbf{p}^0) \}}{\ln 10}.$$

Az így definiált $f_{\text{extrém}}(T)$ függvény az Arrhenius-egyenlettel konzisztens és a függvény értékei a T_i alappontokban legfeljebb akkorák, mint az eredeti $f_{\text{original}}(T_i)$ értékek.

A könnyebb átláthatóság végett a 2.3. ábrán összefoglaltam az eddig bevezetett fontosabb fogalmakat, függvényeket (ez az ábra eredetileg Nagy 2015-ben megjelent cikkében (4) jelent meg). Az ábrán Arrhenius-görbék szerepelnek, középen a nominális Arrhenius-paraméterekhez tartozó görbe (piros vonal). A mérési eredmények és ki-



2.3. ábra. Középen a nominális paraméterekhez tartozó Arrhenius-görbe (piros vonal), a $(T_i, f_{\text{original}}(T_i))$ értékek (piros pontok), az extrém reakciósebességi együttható függvények (fekete vonalak) és az ezen függvényeken alapuló extrém bizonytalansági függvény, $f_{\text{extrém}}(T)$ (kék szaggatott vonal).

tüntetett reakciósebességi együttható eltérése maximumát a megfelelő hőmérsékleti alappontokon, azaz a $(T_i, f_{\text{original}}(T_i))$ értékeket piros pontok jelzik. Az extrém reakciósebességi együttható függvényeket fekete vonalak jelzik, ezen görbék tehát legfeljebb 3 pontban érik el a $(T_i, f_{\text{original}}(T_i))$ értékek által meghatározott bizonytalansági tartomány határát, minden további pontban a bizonytalansági tartományon belül haladnak. Az extrém függvények értékei alapján számított extrém bizonytalansági függvényt, $f_{\text{extrem}}(T)$ -t, kék szaggatott vonal jelöli.

A hőmérsékletfüggő reakciósebességi együtthatóra $k(T)$, illetve annak természetes alapú logaritmusára $\kappa(T)$ tekinthetünk úgy, mint valószínűségi változóra, melynek eloszlására, illetve várható értékére és szórására a mérési eredményekből és elméleti számolásokból szűrhetünk le információt. Tegyük fel, hogy az általunk vizsgált $f(T)$ bizonytalansági függvény értéke adott hőmérsékleten arányos a $\kappa(T)$ valószínűségi változó szórásával, azaz

$$\mu \cdot \sigma_{\kappa}(T) = \ln 10 f(T). \quad (2.9)$$

A reakciósebességi együttható leírása során használt Arrhenius-paraméterekre szintén tekinthetünk valószínűségi változóként, ezen paraméterek értéke $\kappa(T)$ három hőmérsékleten vett értékéből kiszámolható (l. a (2.5) egyenletet). Az Arrhenius-paraméterek együttes sűrűségfüggvénye független a hőmérséklettől, így a megfelelő centrális momentumok is hőmérsékletfüggetlenek. Jelölje az Arrhenius-paraméterek változóinak várható értékét $(\bar{\alpha}, \bar{n}, \bar{\varepsilon})$, a szórásnégyzeteket $(\sigma_{\alpha}^2, \sigma_n^2, \sigma_{\varepsilon}^2)$ a korrelációkat pedig $(r_{\alpha n}, r_{\alpha \varepsilon}, r_{n \varepsilon})$.

Nagy és Turányi (24) a következő összefüggéseket vezették le $\kappa(T)$ varianciája és az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixának elemei között:

$$\begin{aligned} \sigma_{\kappa}^2 &= \left(1, \ln T, -\frac{1}{T}\right) \Sigma_{\mathbf{p}} \left(1, \ln T, -\frac{1}{T}\right)^{\text{T}} = \\ &= \sigma_{\alpha}^2 + \sigma_n^2 \ln^2 T + \sigma_{\varepsilon}^2 \frac{1}{T^2} + 2r_{\alpha n} \sigma_{\alpha} \sigma_n \ln T - 2r_{\alpha \varepsilon} \sigma_{\alpha} \sigma_{\varepsilon} \frac{1}{T} - 2r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_{\varepsilon} \frac{\ln T}{T}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

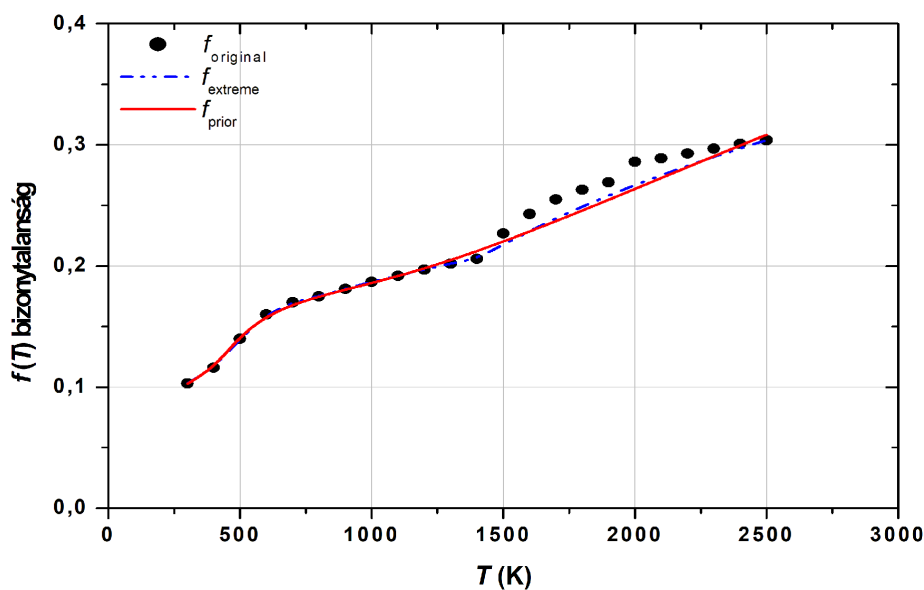
ahol $\Sigma_{\mathbf{p}}$ az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixa.

A (2.9) és a (2.10) egyenletek alapján az $f_{\text{extrem}}(T)$ bizonytalansági függvény megadható az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixával. Az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixának meghatározásához az $f_{\text{extrem}}(T)$ bizonytalansági függvény értékének ismerete szükséges legalább négy, vagy hat T_i hőmérsékleten, attól függően, hogy

két vagy három Arrhenius-paraméterrel adott a reakciósebességi együttható. A kovarianciamátrix elemeit úgy választjuk meg, hogy az előírt hőmérsékleti alappontokon a $\sigma_{\kappa}^2(T_i)$ szórásból számított $f(T_i)$ és az $f_{\text{extrem}}(T_i)$ értékek eltérésének négyzetösszegét minimalizáljuk.

2.1.9. Definíció. Az Arrhenius-paraméterek illesztés eredményeként kapott kovarianciamátrixával megadott bizonytalansági függvényt prior bizonytalansági függvénynek nevezzük és $f_{\text{prior}}(T)$ -vel jelöljük, a függvény által meghatározott bizonytalansági tartományt pedig prior bizonytalansági tartománynak nevezzük.

A 2.4. ábrán az $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ elemi reakcióhoz tartozó $(T_i, f_{\text{original}}(T_i))$ pontpárok (fekete pontok), ezen alappontok alapján meghatározott $f_{\text{extrem}}(T)$ függvény (kék szaggatott vonal) valamint a $(T_i, f_{\text{extrem}}(T_i))$ alappontokra illesztett $f_{\text{prior}}(T)$ függvény (piros vonal) láthatóak, ahol a hőmérsékleti alappontok: $T_i = 300\text{K}, 400\text{K}, \dots, 2500\text{K}$.



2.4. ábra. Az $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ elemi reakcióhoz tartozó $(T_i, f_{\text{original}}(T_i))$ pontpárok (fekete pontok), ezen alappontok alapján meghatározott $f_{\text{extrem}}(T)$ függvény (kék szaggatott vonal) valamint a $(T_i, f_{\text{extrem}}(T_i))$ alappontokra illesztett $f_{\text{prior}}(T)$ függvény (piros vonal).

A bizonytalansági tartományok ilyen vizsgálatának fontosságát az adja, hogy számos mechanizmusoptimalizációs eljárás, valamint paraméterbecslési algoritmus működéséhez szükséges a paraméterek reális prior valószínűségi tartományának meghatározása.

2.2. Lokális érzékenységi együtthatók

A lokális érzékenységanalízis használata égési modellek vizsgálata során napjainkban igen elterjedt (14). Az eljárás során az egyes változók fontosságáról a kitüntetett, „névleges” értékeknél kaphatunk információt. Az analízis célja annak meghatározása, mely változóknak van jelentős hatásuk a modell eredményére a vizsgált pont környezetében.

Először bevezetem a lokális érzékenységi együtthatók, normált lokális érzékenységi együtthatók, illetve érzékenységi indexek fogalmát (14), majd az *Eredmények* c. fejezetben ismertetem együttes normális eloszlású, korrelált modellváltozók esetén a lokális érzékenységi indexek értelmezését.

Jelölje a szimulációs eredmények leírásához használt modellt $f(\mathbf{x}) : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, továbbá tegyük fel, hogy f folytonosan differenciálható. A modell változóit jelölje $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, a kitüntetett, nominális értékeit a változóknak pedig $\mathbf{x}^* = (x_1^*, x_2^*, \dots, \dots, x_n^*)$, ahol $\mathbf{x}^* \in \text{int}\mathcal{D}(f)$.

2.2.1. Definíció. *Az f függvény \mathbf{x}^* pontbeli lokális érzékenységi együtthatói*

$$\mathbf{s}^{\text{loc}}(\mathbf{x}^*) = \left(\frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_1}(\mathbf{x}^*), \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_2}(\mathbf{x}^*), \dots, \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_n}(\mathbf{x}^*) \right).$$

A lokális érzékenységi együttható vektor tehát az adott f függvény gradienseinek \mathbf{x}^* -beli kiértékelésével egyezik meg, azaz a modellt leíró f függvény meredeksége adott változónak megfelelő irányban. Az érzékenységi együtthatók ilyen értelmezése során számolnunk kell azzal, hogy a megfelelő parciális deriváltak értéke, a függvényértékek és a változók különböző mértékegysége esetén nem összehasonlítható. Célszerű tehát ezeket a parciális deriváltakat dimenziómentessé tenni.

2.2.2. Definíció. *Az f függvény \mathbf{x}^* pontbeli normált lokális érzékenységi együtthatói*

$$\mathbf{s}_{\text{norm}}^{\text{loc}}(\mathbf{x}^*) = \left(\frac{x_1}{f(\mathbf{x}^*)} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_1}(\mathbf{x}^*), \frac{x_2}{f(\mathbf{x}^*)} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_2}(\mathbf{x}^*), \dots, \frac{x_n}{f(\mathbf{x}^*)} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_n}(\mathbf{x}^*) \right), \quad (2.11)$$

amennyiben $f(\mathbf{x}^*) \neq 0$.

A lokális érzékenységi együtthatók segítségével értelmezhetjük az f függvény lineáris közelítését az \mathbf{x}^* pontban. Jelölje a továbbiakban $\mathbf{s}_i^{\text{loc}} = (\mathbf{s}^{\text{loc}}(\mathbf{x}^*))_i$.

2.2.3. Definíció. Az f függvény lineáris közelítése az \mathbf{x}^* pontban

$$\tilde{f}(x) = f(\mathbf{x}^*) + \sum_{i=1}^n \mathbf{s}_i^{loc} (x_i - x_i^*) \quad (2.12)$$

A fent bevezetett lineáris közelítést alapul véve értelmezhetjük a modellt leíró függvény lokális bizonytalanságát.

2.2.4. Definíció. Az f függvény lokális bizonytalansága az \mathbf{x}^* pontban az adott pontbeli lineáris közelítés (\tilde{f}) varianciájaként értelmezhető, azaz

$$V(\tilde{f}) = V\left(f(\mathbf{x}^*) + \sum_{i=1}^n \mathbf{s}_i^{loc} (x_i - x_i^*)\right) = V\left(\sum_{i=1}^n \mathbf{s}_i^{loc} x_i\right),$$

ahol V a variancia operátora.

Globális érzékenységanalízisben szokás a modell egyes változóinak érzékenységi indexét használni (l. *Globális érzékenységi indexek* című alfejezet). A lokális érzékenységi együtthatók alapján értelmezhetjük ezen érzékenységi indexek lokális megfelelőjét.

2.2.5. Definíció. Független változók esetén a lokális érzékenységi index

$$S_i^{loc} = \frac{V(\tilde{f}|x_i)}{V(\tilde{f})} = \frac{(\mathbf{s}_i^{loc})^2 \sigma_i^2}{\sum_{i=1}^n (\mathbf{s}_i^{loc})^2 \sigma_i^2}, \quad (2.13)$$

ahol $\sigma_i < \infty$ az i -edik változó szórása.

2.3. Globális érzékenységi indexek

Ilya Meyerovich Sobol' orosz matematikus* 1993-ban megjelent cikkében (26) definiálta a varianciaalapú érzékenységi indexeket. Munkájában bemutatta a négyzetesen integrálható függvények ún. különböző dimenziós felbontásait. Ezt a felbontást alapul véve definiálta egyes változók, illetve változók egyes csoportjának érzékenységi indexét. Későbbi cikkeiben (27–29) ezt az eljárást ANOVA (Analysis of Variance) reprezentációs módszernek nevezi. *Sobol'* fent említett cikke alapján ismertetem az ANOVA-reprezentációt, a globális érzékenységi indexek fogalmát, illetve az ezek számítására alkalmazott Monte-Carlo-algoritmust.

2.3.1. Az ANOVA-reprezentáció

Tegyük fel, hogy az általunk vizsgált modell eredménye leírható az $f(\mathbf{x}) : I^n \rightarrow \mathbb{R}$ függvénnyel, ahol $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ a modell változói, továbbá $I^n = [0; 1]^n$ az n -dimenziós egységkocka ($n \in \mathbb{Z}^+$) és $f(\mathbf{x}) \in L^2(I^n)$. Tegyük fel továbbá, hogy a függvényértékek mindenütt ismertek.

2.3.1. Definíció. *Az $f(\mathbf{x})$ négyzetesen integrálható függvény egy reprezentációja (különböző dimenziós felbontása)*

$$f(\mathbf{x}) = f_0 + \sum_i f_i(x_i) + \sum_{i < j} f_{ij}(x_i, x_j) + \dots + f_{12\dots n}(x_1, x_2, \dots, x_n). \quad (2.14)$$

2.3.2. Definíció. *A fenti reprezentációt az $f(\mathbf{x})$ függvény ANOVA-reprezentációjának nevezzük, ha teljesül a következő ún. eltűnési feltétel:*

$$\int_0^1 f_{i_1 i_2 \dots i_s}(x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_s}) dx_k = 0, \quad k = i_1, \dots, i_s, \quad (2.15)$$

ahol $1 \leq i_1 < \dots < i_s \leq n$.

A reprezentációt alkotó függvényeket változóik száma szerint nulladrendű (f_0), elsőrendű ($f_i(x_i)$), másodrendű ($f_{ij}(x_i, x_j)$) stb. komponensfüggvényeknek nevezzük. A definícióból következik, hogy

$$f_0 = \int_{I^n} f(\mathbf{x}) dx, \quad (2.16)$$

*A továbbiakban a cirill betűs névnek azt a latin betűs átírását használok, melyet Sobol' az angol nyelvű cikkeinek szerzői listájában megad.

valamint a (2.14) egyenlet jobb oldalán szereplő függvények ortogonálisak, azaz

$$\int_{I^n} f_{i_1 i_2 \dots i_s}(x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_s}) f_{j_1 j_2 \dots j_l}(x_{j_1}, x_{j_2}, \dots, x_{j_l}) \, d\mathbf{x} = 0,$$

amennyiben az (i_1, i_2, \dots, i_s) és (j_1, j_2, \dots, j_l) indexsorozat legalább egy elemben eltér.

2.3.3. Tétel (Sobol’). *Minden $f \in L^2(I^n)$ függvénynek egyértelműen létezik ANOVA-reprezentációja.*

Bizonyítás: Megmutatjuk, hogy a (2.14) egyenletben szereplő függvények egyértelműen előállíthatóak, mint az $f(\mathbf{x})$ függvény integráljai. Az f_0 függvényt definiáltuk a (2.16) egyenletben, mint az f függvény egy integrálját.

Az egyszerűség kedvéért vezessük be a $\frac{d\mathbf{x}}{dx_i} = dx_1 dx_2 \dots dx_{i-1} dx_{i+1} \dots dx_n$, valamint a $\frac{d\mathbf{x}}{dx_i dx_j} = dx_1 dx_2 \dots dx_{i-1} dx_{i+1} \dots dx_{j-1} dx_{j+1} \dots dx_n$, stb. jelöléseket. Tekintsük a

$$g_i(x_i) = \int_0^1 \dots \int_0^1 f(\mathbf{x}) \frac{d\mathbf{x}}{dx_i}, \quad i = 1 \dots n$$

függvényeket. Ekkor a (2.14) egyenletet az i -edik változó kivételével az $(n-1)$ dimenziós egységkockán integrálva adódik, hogy

$$g_i(x_i) = f_0 + f_i(x_i) \implies f_i(x_i) = g_i(x_i) - f_0. \quad (2.17)$$

Ezzel az összes egyváltozós f_i függvényt definiáltuk. Legyen ezek után $i < j$ és értelmezzük a következő kétváltozós függvényeket:

$$g_{ij}(x_i, x_j) = \int_0^1 \dots \int_0^1 f(\mathbf{x}) \frac{d\mathbf{x}}{dx_i dx_j}. \quad (2.18)$$

A (2.14) egyenletet az i -edik és j -edik változók kivételével integrálva az $(n-2)$ dimenziós egységkockán adódik, hogy

$$g_{ij}(x_i, x_j) = f_0 + f_i(x_i) + f_j(x_j) + f_{ij}(x_i, x_j).$$

A fenti egyenletből tehát az összes kétváltozós f_{ij} függvény meghatározható, mint f megfelelő változó szerinti integrálja. Ezt a rekurzív eljárást folytatva az $f \in L^2(I^n)$ függvény ANOVA-reprezentációjának összes tagfüggvényét definiálhatjuk. A (2.15) feltétel igazolásához integráljuk a (2.17) egyenletet az x_i változó szerint. Adódik, hogy

$$\int_0^1 f_i(x_i) \, dx_i = 0.$$

Ezek után a (2.18) egyenletet integrálva a j -edik változó szerint:

$$g_i(x_i) = f_0 + f_i(x_i) + \int_0^1 f_{ij}(x_i, x_j) dx_j,$$

amiből adódik, hogy $\int_0^1 f_{ij}(x_i, x_j) dx_j = 0$. Az eljárást folytatva igazolható a magasabb rendű komponensfüggvényekre is a feltétel fennállása.

2.3.2. A globális érzékenységi indexek értelmezése

Amennyiben az $f(\mathbf{x})$ függvény négyzetesen integrálható, akkor a (2.14) reprezentációs egyenletben szereplő minden $f_{i_1, i_2, \dots, i_s}(x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_s})$ tagfüggvény szintén négyzetesen integrálható. A (2.14) egyenlet mindkét oldalát négyzetre emelve, majd integrálva az I^n egységkockán

$$\int f^2(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - f_0^2 = \sum_{s=1}^n \sum_{i_1 < \dots < i_s} \int f_{i_1 \dots i_s}^2 dx_{i_1} \dots dx_{i_s}. \quad (2.19)$$

A következőkben bevezetett

$$D = \int f^2 d\mathbf{x} - f_0^2, \quad \text{valamint} \quad D_{i_1, i_2, \dots, i_s} = \int f_{i_1, i_2, \dots, i_s}^2 dx_{i_1} \dots dx_{i_s} \quad (2.20)$$

állandókat varianciáknak nevezzük.

2.3.4. Definíció. Az

$$S_{i_1, \dots, i_s} := \frac{D_{i_1, \dots, i_s}}{D} \quad (2.21)$$

hányadosként definiált értéket globális érzékenységi indexnek nevezzük.

Az s paramétert az érzékenységi index dimenziójának nevezzük. Minden S_{i_1, \dots, i_s} érzékenységi index nemnegatív, valamint igaz, hogy

$$\sum_{s=1}^n \sum_{i_1 < \dots < i_s} S_{i_1, \dots, i_s} = 1. \quad (2.22)$$

2.3.5. Definíció. Az

$$S_{i_1, \dots, i_s}^{tot} := 1 - \frac{D_{\mathbf{x} \setminus \{x_{i_1}, \dots, x_{i_s}\}}}{D} \quad (2.23)$$

értéket totális vagy teljes globális érzékenységi indexnek nevezzük.

Egy szakaszonként folytonos $f(\mathbf{x})$ függvény esetében az, hogy az s dimenziós S_{i_1, \dots, i_s} érzékenységi index értéke 0, ekvivalens azzal, hogy $f_{i_1, \dots, i_s} \equiv 0$. Az érzékenységi indexek számítása tehát lehetőséget ad arra, hogy az $f(\mathbf{x})$ függvény változóinak egy fontossági sorrendjét tudjuk értelmezni, illetve a modellünk változóinak számát redukáljuk.

2.3.3. Monte-Carlo-algoritmus érzékenységi indexek számítására

Tekintsük a modell változóinak egy csoportját, azaz legyen $\mathbf{y} = (x_{k_1}, x_{k_2}, \dots, x_{k_m})$, ahol $1 \leq m < n-1$ és $1 \leq k_1 < \dots < k_m \leq n$. Jelölje \mathbf{z} a maradék $(n-m)$ változó csoportját, azaz $\mathbf{x} = (\mathbf{y}, \mathbf{z})$. Jelölje K az \mathbf{y} csoport változóinak indexeit, $K = (k_1, k_2, \dots, k_m)$.

2.3.6. Definíció. Az \mathbf{y} csoporthoz tartozó varianciát, valamint globális érzékenységi indexet a

$$D_{\mathbf{y}} = \sum_{s=1}^m \sum_{(i_1 < \dots < i_s) \in K} D_{i_1 \dots i_s}, \text{ illetve } S_{\mathbf{y}} = \frac{D_{\mathbf{y}}}{D} \quad (2.24)$$

képletekkel definiálhatjuk, ahol az összeg tehát minden olyan tagot tartalmaz, ahol az (i_1, \dots, i_s) indexek mindegyike K -beli.

A \mathbf{z} csoporthoz tartozó varianciát és érzékenységi indexet hasonlóan értelmezzük.

2.3.7. Definíció. Az \mathbf{y} csoport totális varianciája, illetve totális érzékenységi indexe

$$D_{\mathbf{y}}^{\text{tot}} = 1 - D_{\mathbf{z}}, \text{ illetve } S_{\mathbf{y}}^{\text{tot}} = 1 - \frac{D_{\mathbf{z}}}{D} = 1 - S_{\mathbf{z}}. \quad (2.25)$$

Az $S_{\mathbf{y}}^{\text{tot}}$ érzékenységi index tehát azon érzékenységi indexek összege, melyek indexelésében legalább egy K -beli index szerepel.

2.3.8. Tétel (Sobol'). Az \mathbf{y} csoporthoz tartozó variancia

$$D_{\mathbf{y}} = \int f(\mathbf{x}) f(\mathbf{y}, \mathbf{z}') d\mathbf{x} d\mathbf{z}' - f_0^2. \quad (2.26)$$

Bizonyítás: A fenti integrál a következő alakra transzformálható

$$\int f(\mathbf{x}) f(\mathbf{y}, \mathbf{z}') d\mathbf{x} d\mathbf{z}' = \int \int f(\mathbf{y}, \mathbf{z}) d\mathbf{z} \int f(\mathbf{y}, \mathbf{z}') d\mathbf{z}' d\mathbf{y} = \int \left(\int f(\mathbf{y}, \mathbf{z}) d\mathbf{z} \right)^2 d\mathbf{y}$$

Felhasználva a (2.14) egyenletet

$$\int f(\mathbf{y}, \mathbf{z}) d\mathbf{z} = f_0 + \sum_{s=1}^m \sum_{i_1 < \dots < i_s} f_{i_1 \dots i_s}(x_{i_1}, \dots, x_{i_s}).$$

Négyzetre emelve mindkét oldalt és integrálva a $\mathbf{dy} = dx_{k_1} \dots dx_{k_m}$ változók szerint épp a bizonyítandó egyenlőséget kapjuk:

$$\int f(\mathbf{x}) f(\mathbf{y}, \mathbf{z}') \, d\mathbf{x} d\mathbf{z}' = f_0^2 + \sum_{s=1}^m \sum_{(i_1 < \dots < i_s)} D_{i_1 \dots i_s} = f_0^2 + D_{\mathbf{y}}.$$

Ahhoz, hogy meghatározzuk $S_{\mathbf{y}}$ és $S_{\mathbf{y}}^{\text{tot}} = 1 - S_{\mathbf{z}}$ érzékenységi indexeket, a következő négy integrál értékét kell számítanunk:

$$\int f(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x}, \quad \int f^2(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x}, \quad \int f(\mathbf{x}) f(\mathbf{y}, \mathbf{z}') \, d\mathbf{x} d\mathbf{z}', \quad \int f(\mathbf{x}) f(\mathbf{y}', \mathbf{z}) \, d\mathbf{x} d\mathbf{y}'.$$

A Monte-Carlo-algoritmus a következő. Jelölje ξ és ξ' az I^m egységkocka két véletlenszerűen, egyenletes eloszlásnak megfelelően választott pontját. Tegyük fel, hogy $\xi = (\eta, \zeta)$, valamint $\xi' = (\eta', \zeta')$. Minden egyes Monte-Carlo-kísérlet során három függvénykiértékelésre van szükség: $f(\eta, \zeta)$, $f(\eta', \zeta)$ valamint $f(\eta, \zeta')$. A Monte-Carlo-kísérleteket N -szer elvégezve a következő becsléseket kapjuk:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f(\xi_j) &\xrightarrow{P} f_0, \\ \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f(\xi_j) f(\eta_j, \zeta'_j) &\xrightarrow{P} D_{\mathbf{y}} + f_0^2, \\ \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f^2(\xi_j) &\xrightarrow{P} D + f_0^2, \\ \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N f(\xi_j) f(\eta'_j, \zeta_j) &\xrightarrow{P} D_{\mathbf{z}} + f_0^2 \end{aligned} \tag{2.27}$$

A sztochasztikus konvergencia a (2.27) egyenletekben a becslendő négy integrál abszolút konvergenciájából következik, ami pedig az f függvény négyzetes integrálhatóságának következménye.

2.3.4. Az approximációk hibája

Egy négyzetesen integrálható f függvénnyel leírható modelleredmény egy kézenfekvő közelítése, ha az f függvény ANOVA-reprezentációját csonkoljuk úgy, hogy csak az alacsonyabb rendű tagokat használjuk:

$$f \approx h_L(\mathbf{x}) = f_0 + \sum_{s=1}^L \sum_{i_1 < \dots < i_s} f_{i_1 \dots i_s}(x_{i_1}, \dots, x_{i_s}), \tag{2.28}$$

ahol $L \ll n$.

2.3.9. Tétel (Sobol'). *Ha a modellt leíró $f(\mathbf{x})$ függvényt a (2.28) egyenletben leírt $h_L(\mathbf{x})$ függvénnyel közelítjük, az approximáció hibája:*

$$\delta(f, h_L) = 1 - \sum_{s=1}^L \sum_{i_1 < \dots < i_s} S_{i_1 \dots i_s}. \quad (2.29)$$

Bizonyítás: A (2.15) és (2.28) egyenletekből azonnal adódik, hogy

$$f(\mathbf{x}) - h_L(\mathbf{x}) = \sum_{s=L+1}^n \sum_{i_1 < \dots < i_s} f_{i_1 \dots i_s}(x_{i_1}, \dots, x_{i_s}), \quad (2.30)$$

ahol a jobb oldalon szereplő összes függvény ortogonális. Az egyenlet mindkét oldalát négyzetre emelve, majd integrálva az I^n egységkockán, végül leosztva az értékeket a teljes varianciával, D -vel, adódik, hogy

$$\delta(f, h_L) = \sum_{s=L+1}^n \sum_{i_1 < \dots < i_s} S_{i_1 \dots i_s}, \quad (2.31)$$

ami ekvivalens a bizonyítandó egyenlettel.

2.4. A többdimenziós modell-leíró módszer

Az előző alfejezetben *I. M. Sobol'* orosz matematikus munkája alapján bevezettem a globális érzékenységi indexeket. Az indexek számításának kulcsfontosságú lépése, hogy el tudjuk készíteni egy tetszőleges négyzetesen integrálható függvény ANOVA-reprezentációját. Egy módszercsalád, melynek segítségével előállítható az ANOVA-reprezentáció, az ún. többdimenziós modell-leíró módszer (angolul High Dimensional Model Representation method, a továbbiakban HDMR). *Andrea Saltelli és munkatársai* 2000-ben megjelent érzékenységanalízis témájú könyvükben (30) a HDMR-módszer több változatát mutatják be. 2012-ben *Genyuan Li* és *Herschel Rabitz* átfogó tanulmányt jelentettek meg a HDMR-módszerről mind független, mind összefüggő modell változók esetében (31). Ezen szerzők munkái alapján ismertetem a módszert a következő alfejezetben.

Tegyük fel, hogy a modellünk változói és eredménye közötti kapcsolat leírható az $f: I^n \rightarrow \mathbb{R}$ n -változós függvénnyel, ahol I^n az n -dimenziós egységkocka. Amennyiben a modellt leíró függvény vektorértékű, úgy az egyes komponensfüggvények külön-külön kezelendők. Az f függvény része a függvények egy lineáris vektorterének, melyet X -szel jelölünk. Jelölje μ az I^n egységkocka Borel-halmazain értelmezett mértéket, $\{I^n, \mathcal{B}(I^n), \mu\}$ pedig a megfelelő mértékteret, ahol $\mathcal{B}(I^n)$ az I^n Borel-halmazai által generált σ -algebra. Tegyük fel a továbbiakban, hogy az X vektortér tartalmazza az összes μ -szerint integrálható függvényt, illetve feltesszük, hogy μ szorzatmérték egységnyi súllyal, és a sűrűsége

$$\begin{aligned} d\mu(\mathbf{x}) &\equiv d\mu(x_1, x_2, \dots, x_n) = \prod_{i=1}^n d\mu_i(x_i), \\ \int_0^1 d\mu_i(x_i) &= 1, \\ d\mu(\mathbf{x}) = g(\mathbf{x}) d\mathbf{x} &= \prod_{i=1}^n g_i(x_i) dx_i, \end{aligned} \tag{2.32}$$

ahol $g_i(x_i)$ az x_i változó perem-sűrűségfüggvénye. Értelmezzük az X vektortéren a következő skalárszorzatot:

$$\langle f, h \rangle = \int_{I^n} f(\mathbf{x})h(\mathbf{x})d\mu(\mathbf{x}), \quad \text{ahol } f(\mathbf{x}), h(\mathbf{x}) \in X.$$

A fenti skalárszorzat által indukált norma:

$$\|f(\mathbf{x})\|_X = \sqrt{\langle f, f \rangle} = \left(\int_{\mathcal{I}^n} f^2(\mathbf{x}) d\mu(\mathbf{x}) \right)^{1/2}. \quad (2.33)$$

Ezek után definiáljuk az X vektortér diszjunkt alterekre történő felbontását.

2.4.1. Definíció. Tekintsük a következő $\mathcal{V}_0, \mathcal{V}_i, \mathcal{V}_{ij(i<j)}, \dots, \mathcal{V}_{1,2,\dots,n} \subset X$ altereket:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_0 &:= \left\{ f \in X : f = c, c \in \mathbb{R} \right\}, \\ \mathcal{V}_i &:= \left\{ f \in X : f = f_i(x_i), \int_0^1 f_i(x_i) d\mu_i(x_i) = 0 \right\}, \\ \mathcal{V}_{ij} &:= \left\{ f \in X : f = f_{ij}(x_i, x_j), \int_0^1 f_{ij}(x_i, x_j) d\mu_k(x_k) = 0, k = i, j \right\}, \\ \mathcal{V}_{i_1 \dots i_l} &:= \left\{ f \in X : f = f_{i_1 \dots i_l}(x_{i_1}, \dots, x_{i_l}), \right. \\ &\quad \left. \int_0^1 f_{i_1 \dots i_l}(x_{i_1}, \dots, x_{i_l}) d\mu_k(x_k) = 0, k = i_1, \dots, i_l \right\}, \\ &\quad \vdots \\ \mathcal{V}_{12 \dots n} &:= \left\{ f \in X : f = f_{12 \dots n}(x_1, x_2, \dots, x_n), \right. \\ &\quad \left. \int_0^1 f_{12 \dots n}(x_1, x_2, \dots, x_n) d\mu_k(x_k) = 0, k = 1, 2, \dots, n \right\}. \end{aligned}$$

Az így definiált alterek bármely két eleme egymásra merőleges, továbbá a különböző alterekhez tartozó függvények merőlegessége is igaz, azaz

$$\langle f_{i_1 i_2 \dots i_s}, f_{j_1 j_2 \dots j_p} \rangle = 0,$$

amennyiben az $\{i_1 i_2 \dots i_s\}$ és $\{j_1 j_2 \dots j_p\}$ indexsorozat legalább egy elemében eltér.

2.4.2. Lemma. Az X vektortér előáll, mint a fent definiált alterek direkt összege, azaz

$$X = \mathcal{V}_0 \oplus \sum_i \mathcal{V}_i \oplus \sum_{i<j} \mathcal{V}_{ij} \oplus \sum_{i_1<i_2<\dots<i_l} \mathcal{V}_{i_1 i_2 \dots i_l} \oplus \mathcal{V}_{12 \dots n},$$

ahol \oplus a direkt összeg operátora.

2.4.3. Következmény. Az $f(\mathbf{x}) \in X$ függvény felbontható és előállítható

$$f(\mathbf{x}) = f_0 + \sum_i f_i(x_i) + \sum_{i<j} f_{ij}(x_i, x_j) + \dots + f_{12 \dots n}(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.34)$$

alakban. Az X tér merőleges alterek direkt összegére történő felbontása egyértelmű, ez a felbontás azonban függ a (2.32) egyenletben szereplő mérték megválasztásától. Adott mérték mellett tehát mind az X tér merőleges alterek direkt összegére történő felbontása, mind az f függvénynek a (2.34) egyenlet szerinti előállítását egyértelmű.

Az f függvény fenti felbontását *többdimenziós modell-leírásnak*, a módszert, melynek segítségével ezt a felbontást előállítjuk pedig *többdimenziós modell-leíró módszernek* nevezzük.

Az X vektortér (2.4.2) egyenletbeli felbontása sugallja a következő projekciós operátorok bevezetését.

2.4.4. Definíció. Tekintsük a következő, az X vektortér és a fent definiált merőleges alterek között ható, projekciós operátorokat:

$$\begin{aligned}
 f_0 &:= P_0 f(\mathbf{x}) = \mathbf{M} f(\mathbf{x}) \\
 f_i(x_i) &:= P_i f(\mathbf{x}) = \mathbf{M}^i f(\mathbf{x}) - P_0 f(\mathbf{x}) \\
 f_{ij}(x_i, x_j) &:= P_{ij} f(\mathbf{x}) = \mathbf{M}^{ij} f(\mathbf{x}) - P_i f(\mathbf{x}) - P_j f(\mathbf{x}) - P_0 f(\mathbf{x}) \\
 &\vdots \\
 f_{i_1 \dots i_l}(x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_l}) &:= P_{i_1 \dots i_l} f(\mathbf{x}) = \mathbf{M}^{i_1 \dots i_l} f(\mathbf{x}) - \sum_{j_1 < \dots < j_{l-1} \subset \{i_1, \dots, i_l\}} P_{j_1 \dots j_{l-1}} f(\mathbf{x}) \\
 &\quad - \sum_{j_1 < \dots < j_{l-2} \subset \{i_1, \dots, i_l\}} P_{j_1 \dots j_{l-2}} f(\mathbf{x}) - \dots - \sum_j P_j f(\mathbf{x}) - P_0 f(\mathbf{x}).
 \end{aligned}$$

Ezeket a projekciós operátorokat a

$$\left. \begin{aligned}
 &\min_u \|f(\mathbf{x}) - u\|_X, \\
 &u \in \mathcal{V}_0 \oplus \sum_i \mathcal{V}_i \oplus \sum_{i < j} \mathcal{V}_{ij} \oplus \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_l} \mathcal{V}_{i_1 i_2 \dots i_l} \dots \oplus \mathcal{V}_{12 \dots n}, \\
 &u = \left(P_0 + \sum_i P_i + \sum_{i < j} P_{ij} + \dots + \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_l} P_{i_1, i_2, \dots, i_l} \right) f(\mathbf{x})
 \end{aligned} \right\} \quad (2.35)$$

variációs feladat megoldásaként választjuk meg.

2.4.5. Lemma. A fent definiált projekciós operátorok idempotensek, azaz

$$P_{i_1 i_2 \dots i_l}^2 = P_{i_1 i_2 \dots i_l} \neq 0, \text{ ahol } i_1 < i_2 < \dots < i_l \subset \{1, 2, \dots, n\}.$$

2.4.6. Lemma. *A fent definiált projekciós operátok merőlegesek, azaz*

$$P_{i_1 i_2 \dots i_l} P_{j_1 j_2 \dots j_k} \equiv \begin{cases} 0 & \text{ha } l \neq k \\ P_{i_1 i_2 \dots i_l} \delta_{i_1 j_1} \delta_{i_2 j_2} \dots \delta_{i_l j_l} & \text{ha } l = k \end{cases},$$

ahol δ_{ij} a Kronecker delta.

2.4.7. Lemma. *A fent definiált projekciós operátok összegére igaz, hogy*

$$P_0 + \sum_i P_i + \sum_{i < j} P_{ij} + \dots + P_{12 \dots n} = \mathbf{1},$$

ahol $\mathbf{1}$ az identitás operátora.

2.4.8. Következmény. *A következő képlettel definiált operátorok szintén projekciók:*

$$Q_l = P_0 + \sum_i P_i + \sum_{i < j} P_{ij} + \dots + P_{i_1 < i_2 < \dots < i_l \subset \{1, 2, \dots, n\}}.$$

Az így konstruált többdimenziós modell-leírás fontos tulajdonsága, hogy amennyiben az általunk vizsgált modell kielégít bizonyos fizikai megmaradási törvényeket (például tömegmegmaradás, stb.), úgy a projekciós operátorok alkalmazásával megkonstruált leíró függvények is visszaadják a modell ezen tulajdonságát.

2.4.9. Következmény.

Az f függvény $f_{i_1 i_2 \dots i_l}$ projekciója egyértelműen definiált a $P_{i_1 i_2 \dots i_l}$ projekciós operátorral. Az így definiált $f_{i_1 i_2 \dots i_l}$ és $f_{j_1 j_2 \dots j_k}$ függvények függetlenek és ortogonálisak, amennyiben az $\{i_1 i_2 \dots i_l\}$ és $\{j_1 j_2 \dots j_k\}$ indexsorozat legalább egy elemben eltér. A modelleredményt leíró $f(\mathbf{x})$ függvény pontosan leírható a megfelelő projekciók összegeként, a szükséges projekciók száma véges és egyenlő 2^n -nel.

2.4.1. Az ANOVA-reprezentáció előállítása a többdimenziós modell-leíró módszerrel

A többdimenziós modell-leíró módszert alkalmazzuk négyzetesen integrálható függvények Sobol'-féle ANOVA-reprezentációjának előállítására (30). Ebben az esetben a modell változóiról feltesszük, hogy független, az egységkockán egyenletes eloszlású változók.

Ekkor $X = L^2(I^n, \mathcal{B}(I^n), \mu) = \{f: I^n \rightarrow \mathbb{R}, \text{ Borel-mérhető és } \int_{I^n} f^2(\mathbf{x}) < \infty\}$. A bevezetett μ mérték ez esetben a szokásos Lebesgue-mérték:

$$d\mu(\mathbf{x}) = d\mathbf{x} = dx_1 dx_2 \dots dx_n.$$

Az X tér és a μ mérték ilyen megválasztása mellett a korábban definiált projekciós operátorok a következő alakúak

$$\begin{aligned} f_0 &:= P_0 f(\mathbf{x}) = \int_{I^n} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ f_i(x_i) &:= P_i f(\mathbf{x}) = \int_{I^{n-1}} f(\mathbf{x}) \prod_{j \neq i} dx_j - P_0 f(\mathbf{x}) \\ f_{ij}(x_i, x_j) &:= P_{ij} f(\mathbf{x}) = \int_{I^{n-2}} f(\mathbf{x}) \prod_{k \notin \{i, j\}} dx_k - P_i f(\mathbf{x}) - P_j f(\mathbf{x}) - P_0 f(\mathbf{x}) \\ &\vdots \\ f_{i_1 \dots i_l}(x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_l}) &:= P_{i_1 \dots i_l} f(\mathbf{x}) = \int_{I^{n-l}} f(\mathbf{x}) \prod_{k \notin \{i_1, \dots, i_l\}} dx_k - \sum_{j_1 < \dots < j_{l-1} \subset \{i_1, i_2, \dots, i_l\}} P_{j_1 \dots j_{l-1}} f(\mathbf{x}) \\ &\quad - \sum_{j_1 < \dots < j_{l-2} \subset \{i_1, \dots, i_l\}} P_{j_1 \dots j_{l-2}} f(\mathbf{x}) - \dots - \sum_j P_j f(\mathbf{x}) - P_0 f(\mathbf{x}). \end{aligned}$$

Ha a modell változói független, az egységkockán egyenletes eloszlású valószínűségi változók, az ANOVA-reprezentációt alkotó komponensfüggvények korrelálatlanok, és a felbontás teljes varianciája előáll

$$D = E(f - f_0)^2 = \sum_i D_i + \sum_{i < j} D_{ij} + \dots + \sum D_{12 \dots n}$$

alakban, ahol az egyes D_{i_1, \dots, i_l} feltételes varianciák

$$D_{i_1, \dots, i_l} = \int_{I^l} (f_{i_1 \dots i_l})^2 dx_{i_1} \dots dx_{i_l}.$$

A többdimenziós modell-leíró módszert alkalmazhatjuk többek között kísérleti eredményekre épülő modellek felépítésére. Fontos szerepe van a módszernek a számítási igények csökkentésében is: egy létező modellel ekvivalens modellt alkothatunk, melynek kiértékelése sokkal gyorsabb, mint a meglévő modellünké. A módszer segítségével feltérképezhetjük a modellünk szempontjából kulcsfontosságú változókat és nem utolsósorban, az ANOVA-reprezentáció előállításán keresztül globális érzékenységtanálízisre is alkalmazható.

2.4.2. Véletlen mintavételezésen alapuló többdimenziós modell-leíró módszer

Az előző alfejezetekben ismertettem a többdimenziós modell-leíró módszert. Definiáltam az ANOVA-reprezentáció komponensfüggvényeit, mint az $f \in L^2(I^n)$ függvény projekcióit diszjunkt, merőleges alterekre. Az $f(\mathbf{x})$ függvény többdimenziós modell-leírása egyértelmű, azonban függ a μ mérték megválasztásától.

A következőkben *Genyuan Li* és *Herschel Rabitz* munkája alapján (31) bemutatok egy eljárást a $P_0, P_i, \text{ stb.}$ projekciós operátorok, valamint a komponensfüggvények előállítására. A módszer során a komponensfüggvények meghatározásának alapját a modellváltozók együttes eloszlása alapján generált mintavételezés képezi. Innen kapta az eljárás a *véletlen mintavételezésen alapuló többdimenziós modell-leíró módszer* (angolul Random Sampling High Dimensional Model Respresentation Method, röviden RS-HDMM) elnevezést. A projekciós operátorokat, mint a

$$\left. \begin{aligned} \min_u \|f(\mathbf{x}) - u\|_X, \\ u \in \mathcal{V}_0 \oplus \sum_i \mathcal{V}_i \oplus \sum_{i < j} \mathcal{V}_{ij} \oplus \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_l} \mathcal{V}_{i_1 i_2 \dots i_l} \cdots \oplus \mathcal{V}_{12 \dots n}, \\ u = \left(P_0 + \sum_i P_i + \sum_{i < j} P_{ij} + \cdots + \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_l} P_{i_1, i_2, \dots, i_l} \right) f(\mathbf{x}) \end{aligned} \right\}$$

variációs feladat megoldásait kaphatjuk meg. A komponensfüggvények ortogonalitásának teljesüléséhez elégséges feltétel, hogy egy alacsonyabb rendű komponensfüggvény bázisfüggvényei által generált Hilbert-térbeli altér mindig altere legyen tetszőleges magasabb rendű komponensfüggvény bázisfüggvényei által generált altérnek. Tegyük fel, hogy V Hilbert-térbeli altér $\{v_1, v_2, \dots, v_k\}$ bázisfüggvényekkel, U pedig egy bővebb altér $\{v_1, v_2, \dots, v_k, v_{k+1}, \dots, v_m\}$ bázisfüggvényekkel, ahol $V \subset U$. Ekkor U felbontható V -nek és V ortogonális kiegészítő alterének direkt összegére:

$$U = V \oplus V^\perp. \quad (2.36)$$

Ekkor létezik olyan $v \in V^\perp$ vektor, mely merőleges minden V -beli vektorra.

Hogy kielégítsük a komponensfüggvények ortogonalitására vonatkozó feltételt, közelítsük ezen függvényeket ortonormált bázisfüggvények $\{\varphi\}$ lineáris kombinációjaként:

$$\begin{aligned}
 f_i(x_i) &\approx \sum_{r=1}^k \alpha_r^{(0)i} \varphi_r^i(x_i), \\
 f_{ij}(x_i, x_j) &\approx \sum_{r=1}^k \left[\alpha_r^{(ij)i} \varphi_r^i(x_i) + \alpha_r^{(ij)j} \varphi_r^j(x_j) \right] \\
 &\quad + \sum_{p=1}^l \sum_{q=1}^l \beta_{pq}^{(0)ij} \varphi_p^i(x_i) \varphi_q^j(x_j), \\
 &\quad \vdots
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

ahol k, l egészek, $\{\alpha\}$ és $\{\beta\}$ a lineáris kombináció megfelelő együtthatói. Megjegyezzük, hogy a fenti egyenletekben szereplő alacsonyabb rendű komponensfüggvényekhez tartozó bázisfüggvények mindig részhalmazát képezik a magasabb rendű komponensfüggvényeket alkotó bázisfüggvények halmazának. Példaként tekintsük az $f_{ij}(x_i, x_j)$ másodrendű komponensfüggvényt. Alkalmas $\alpha_r^{(ij)i}, \alpha_r^{(ij)j}$ és $\beta_{pq}^{(0)ij}$ együtthatók megválasztásával elérhető, hogy $f_{ij}(x_i, x_j)$ merőleges legyen $\varphi_r^i(x_i)$ -re, valamint $\varphi_r^j(x_j)$ -re, illetve ezek tetszőleges lineáris kombinációjára, ebből kifolyólag pedig az előbbi képletel megadott elsőrendű $f_i(x_i)$ és $f_j(x_j)$ komponensfüggvényekre is.

A fenti előállításban szereplő ortonormált bázisfüggvények optimális megválasztása független, az egységkockán adott folytonos eloszlású változók esetén a következők szerint történik

$$\begin{aligned}
 \int_0^1 w_i(x_i) \varphi_r^i(x_i) dx_i &\approx \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N \varphi_r^i(x_i^{(s)}) = 0 && \forall r, i \\
 \int_0^1 w_i(x_i) \left(\varphi_r^i(x_i) \right)^2 dx_i &\approx \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N \left(\varphi_r^i(x_i^{(s)}) \right)^2 = 1 && \forall r, i \\
 \int_0^1 w_i(x_i) \varphi_p^i(x_i) \varphi_q^i(x_i) dx_i &\approx \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N \varphi_p^i(x_i^{(s)}) \varphi_q^i(x_i^{(s)}) = 0 && \forall i, p, q (p \neq q)
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

ahol w_i az x_i változó sűrűségfüggvénye, $x_i^{(s)}$ a megfelelő sűrűségfüggvény szerint generált s -edik minta, N pedig a teljes mintaszámot jelöli. Az így megkonstruált bázisfüggvények átlagos értéke a mintán 0, egység normájúak, valamint páronként ortogonálisak a megfelelő $w_i(x_i)$ sűrűségfüggvény mellett.

A (2.37) egyenletek alapján az $f(\mathbf{x})$ függvény többdimenziós modell-leírása a kö-

vetkező alakú:

$$\begin{aligned}
 f(\mathbf{x}) &\approx f_0 + \sum_{i=1}^n \sum_{r=1}^k \left(\alpha_r^{(0)i} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \alpha_r^{(ij)i} \right) \varphi_r^i(x_i) \\
 &+ \sum_{1 \leq i < j \leq n} \sum_{p=1}^l \sum_{q=1}^l \left(\beta_{pq}^{(0)ij} \right) \varphi_p^i(x_i) \varphi_q^j(x_j) + \dots
 \end{aligned} \tag{2.39}$$

A HDMR-módszer alkalmazása során azt az alapfeltevést használjuk, miszerint a (2.34) egyenletbeli magasabb rendű komponensfüggvények valós problémák esetén elhanyagolhatóak. Az eddig vizsgált kémiai, fizikai és biológiai problémák esetén ez mindig teljesült, és a többdimenziós modell-leírást csonkolni lehetett a másodrendű tagok után:

$$f(\mathbf{x}) \approx f_0 + \sum_{i=1}^n f_i(x_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq n} f_{ij}(x_i, x_j).$$

Munkám során ezzel a feltételezéssel én is éltem, és az általam vizsgált egyes modellek esetében a HDMR-módszert csak másodrendű komponensfüggvények előállításáig alkalmaztam.

A (2.39) egyenletbeli $\{\alpha\}$ és $\{\beta\}$ együtthatók meghatározása során párhuzamosan két feltételt kell figyelembe vennünk: a komponensfüggvények merőlegességének fenn kell állnia, illetve minimalizálnunk kell az illesztés négyzetes eltérését a $w(\mathbf{x})$ sűrűségfüggvénynek megfelelően generált $(\mathbf{x}^{(s)}, f(\mathbf{x}^{(s)}))$, $s = 1, 2, \dots, N$ minta alapján. Tekintsük tehát a többdimenziós modell-leírást ortonormált bázisfüggvények lineáris kombinációjaként közelítve, a másodrendű tagok után csonkolva:

$$\begin{aligned}
 f(\mathbf{x}) &\approx f_0 + \sum_{i=1}^n \sum_{r=1}^k \left(\alpha_r^{(0)i} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \alpha_r^{(ij)i} \right) \varphi_r^i(x_i) \\
 &+ \sum_{1 \leq i < j \leq n} \sum_{p=1}^l \sum_{q=1}^l \left(\beta_{pq}^{(0)ij} \right) \varphi_p^i(x_i) \varphi_q^j(x_j).
 \end{aligned}$$

Az egyenlet egyszerűbb alakra hozásához definiáljuk a $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^{t \times 1}$ vektort úgy, mint az összes ismeretlen együtthatót tartalmazó vektort, azaz

$\mathbf{c}^T = (\alpha_1^{(0)1}, \alpha_2^{(0)1}, \dots, \alpha_k^{(0)1}, \alpha_1^{(0)2}, \dots, \alpha_1^{(12)1}, \dots)$, az összes megfelelő bázisfüggvényt tartalmazó vektort pedig jelölje $\phi(\mathbf{x}^{(s)})^T$, ahol

$$\begin{aligned}
 \phi(\mathbf{x}^{(s)})^T &= (\varphi_1^1(x_1^{(s)}), \varphi_2^1(x_1^{(s)}), \dots, \varphi_k^1(x_1^{(s)}), \varphi_1^2(x_2^{(s)}), \dots) \\
 &= (r_1(\mathbf{x}^{(s)}), r_2(\mathbf{x}^{(s)}), \dots, r_t(\mathbf{x}^{(s)})),
 \end{aligned}$$

ahol $r_j(\mathbf{x}^{(s)})$ tartalmazza a fenti összes bázisfüggvényt. A fenti egyenlet mátrixvektoros felírása:

$$\Phi(\mathbf{x}^{(s)})^T \mathbf{c} = f(\mathbf{x}^{(s)}) - f_0 \quad (s = 1, 2, \dots, N), \quad (2.40)$$

ahol $f_0 = \sum_{s=1}^N \frac{f(\mathbf{x}^{(s)})}{N}$, $\Phi \in \mathbb{R}^{N \times t}$ mátrix, melynek s -edik sorában $\phi(\mathbf{x}^{(s)})^T$ áll. A (2.40) egyenlet felírása mátrixokkal:

$$\Phi \mathbf{c} = \mathbf{b}, \quad (2.41)$$

ahol $\mathbf{b} \in \mathbb{R}^{N \times 1}$ vektor, melynek s -edik eleme $f(\mathbf{x}^{(s)}) - f_0$. A keresett \mathbf{c} vektor olyan, mely minimalizálja a négyzetes hibát a legkisebb négyzetes regresszió normál egyenletében. A (2.41) egyenlet mindkét oldalát balról Φ^T -tal szorozva

$$\Phi^T \Phi \mathbf{c} = \Phi^T \mathbf{b}, \quad (2.42)$$

ahol $\Phi^T \Phi \in \mathbb{R}^{t \times t}$ mátrix. Az egyenlet mindkét oldalát a teljes mintaszámmal leosztva

$$\frac{1}{N} \Phi^T \Phi \mathbf{c} = \frac{1}{N} \Phi^T \mathbf{b}. \quad (2.43)$$

Ekkor a fenti egyenlet bal oldalán szereplő $\frac{1}{N} \Phi^T \Phi$ mátrixelemre tekinthetünk úgy, mint az $r_i(\mathbf{x})$ és $r_j(\mathbf{x})$ skalárszorzat egy közelítésére:

$$\frac{(\Phi^T \Phi)_{ij}}{N} = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N r_i(\mathbf{x}^{(s)}) r_j(\mathbf{x}^{(s)}) \approx \langle r_i(\mathbf{x}), r_j(\mathbf{x}) \rangle. \quad (2.44)$$

A Φ^T mátrixnak lehetnek megegyező sorai, így néhány egyenlet a (2.43) egyenletrendszerben megegyezik. Ezek az egyenletek redundánsak és eliminálhatóak. A fennmaradó lineáris algebrai egyenletrendszer

$$\mathbf{A} \mathbf{c} = \mathbf{d} \quad (2.45)$$

alakú, ahol $\mathbf{A} = \frac{1}{N} \Phi^T \Phi$ és $\mathbf{d} = \frac{1}{N} \Phi^T \mathbf{b}$ a megfelelő duplikált sorok eltávolítása után. A bevezetett \mathbf{A} mátrix tehát $(p \times t)$ méretű, ahol $p < t$. A fenti egyenletben tehát az ismeretlen együtthatók száma (t) nagyobb, mint az egyenletrendszerben szereplő egyenletek száma (p). Ez a lineáris algebrai rendszer konzisztens és végtelen sok \mathbf{c} megoldása létezik, melyeket a következő alakban kaphatunk meg:

$$\mathbf{c} = \mathbf{G} + \mathbf{d} + (\mathbf{I}_t - \mathbf{G} + \mathbf{A}) \mathbf{u}, \quad (2.46)$$

ahol \mathbf{I}_t a $(t \times t)$ -es egységmátrix, \mathbf{u} tetszőleges \mathbb{R}^t -beli vektor, \mathbf{G} pedig az általánosított inverze \mathbf{A} -nak, mely kielégíti a következő négy Penrose-féle feltételt (32)

$$\mathbf{AGA} = \mathbf{A}, \quad \mathbf{GAG} = \mathbf{G}, \quad (\mathbf{AG})^T = \mathbf{AG}, \quad (\mathbf{GA})^T = \mathbf{GA}. \quad (2.47)$$

A végtelen sok megoldása közül a legkisebb normájú legkisebb négyzetek módszerén alapuló regresszióval határozható meg. Ez a megoldás egyértelmű:

$$\mathbf{c} = \mathbf{Gd}. \quad (2.48)$$

Megjegyezzük, hogy a végtelen számú megoldás létezése (l. (2.46) egyenletet) biztosítja azt, hogy mindig tudunk olyan \mathbf{c} megoldást találni, amely egyszerre minimalizálja a négyzetes hibát és kielégíti a hierarchikus ortogonalitási feltételt, garantálva ezzel a megoldás egyértelműségét, és egyben alkalmazhatóságát globális érzékenységanalízis elvégzésére.

2.5. A Rosenblatt-transzformáció

A korábbi alfejezetekben bemutatam független változójú négyzetesen integrálható függvények ANOVA-reprezentációjának előállítását a HDMR-módszer segítségével. Az ANOVA-reprezentáció előállításával lehetőség nyílik globális érzékenységtanulmány elvégzésére, és a globális érzékenységi indexek meghatározására.

Reakciókinetikai égési modellezés során feltesszük, hogy a modellváltozók együttes normális eloszlást követnek és korreláltak, valamint az együttes eloszlás jellemezhető a kovarianciamátrixszal. Ahhoz, hogy ilyen típusú összefüggő változókra is alkalmazni tudjuk a HDMR-módszert az ANOVA-reprezentáció előállítására, illetve az érzékenységi indexek Sobol'-féle meghatározására, el kell érünk, hogy a változóink függetlenek legyenek.

A Rosenblatt-transzformáció tetszőleges abszolút folytonos $F(x_1, \dots, x_n)$ eloszlást átranszformál az I^n egységkockán egyenletes eloszlásúvá (33). Legyen tehát a továbbiakban $\mathbf{X} = (X_1, \dots, X_n)$ véletlen vektor az $F(x_1, \dots, x_n)$ eloszlásnak megfelelően. Legyen $\mathbf{z} = (z_1, \dots, z_n) = T\mathbf{x} = T(x_1, \dots, x_n)$, ahol T jelöli a fent bevezetett transzformációt. A T transzformáció megadható a következő alakban:

$$\begin{aligned} z_1 &= P(X_1 \leq x_1) = F_1(x_1), \\ z_2 &= P(X_2 \leq x_2 | X_1 = x_1) = F_2(x_2 | x_1) \\ &\vdots \\ z_n &= P(X_n \leq x_n | X_{n-1} = x_{n-1}, \dots, X_1 = x_1) = F_n(x_n | x_{n-1}, \dots, x_1) \end{aligned} \tag{2.49}$$

Ekkor a $\mathbf{Z} = T\mathbf{X}$ vektor az n -dimenziós egységkockán egyenletes eloszlású, méghozzá

$$\begin{aligned} P(Z_i \leq z_i; i = 1 \dots n) &= \int_{\{Z|Z_i \leq z_i\}} \dots \int dx_n F_n(x_n | x_{n-1}, \dots, x_1) \dots dx_1 F_1(x_1) \\ &= \int_0^{z_n} \dots \int_0^{z_1} dz_1 \dots dz_n = \prod_{i=1}^n z_i, \end{aligned} \tag{2.50}$$

ahol $0 \leq z_i \leq 1$, $i = 1 \dots n$. Tehát Z_1, \dots, Z_n egyenletes független eloszlású változók az n -dimenziós I^n egységkockán.

A T transzformáció explicit alakban megadható, amennyiben $F(x_1, \dots, x_n)$ normális eloszlású $\mathbf{M} = (m_1, \dots, m_n)$ várható értékekkel és $\mathbf{C} = (\{C_{i,j}\}, i, j = 1 \dots n)$ kovarianciamátrixszal. Jelölje $\mathbf{C}^{(r)} = (\{C_{i,j}\}, 1 \leq i, j \leq r)$ a kovarianciamátrix meg-

felelő $(r \times r)$ -es részét, valamint $C_{i,j}^{(r)}$ a $\{C_{i,j}\}$ elemhez tartozó aldeterminánst a $\mathbf{C}^{(r)}$ mátrixban. Ekkor a T transzformáció megadható a következőképpen:

$$\begin{aligned}
 F_1(x_1) &= \Phi\left(\frac{x_1 - m_1}{\sqrt{C_{1,1}}}\right), \\
 F_2(x_2|x_1) &= \Phi\left(\frac{x_2 - m_2 + \left(C_{2,1}^{(2)}/C_{2,2}^{(2)}\right)(x_1 - m_1)}{\sqrt{C^{(2)}/C_{2,2}^{(2)}}}\right), \\
 &\vdots \\
 F_n(x_n|x_{n-1}, \dots, x_1) &= \Phi\left(\frac{x_n - m_n + \sum_{j=1}^{n-1} \left(C_{n,j}^{(n)}/C_{n,n}^{(n)}\right)(x_j - m_j)}{|C|/C_{n,n}^{(n)}}\right),
 \end{aligned} \tag{2.51}$$

ahol Φ a standard normális eloszlásfüggvény, amely tehát a normális eloszlást egyenletes eloszlássá transzformálja.

A Rosenblatt-transzformáció alkalmazásával tehát lehetőség nyílik korrelált változójú modellek érzékenységanalízisére.

2.5.1. A transzformált érzékenységi indexek értelmezése

Jelölje a vizsgált változókat x_1, x_2, \dots, x_n , melyekről feltesszük, hogy együttes normális eloszlást követnek és korreláltak, valamint az együttes eloszlás jellemezhető a kovarianciamátrixszal. A Rosenblatt-transzformáció alkalmazása után a transzformált változókat jelölje $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n$. A fentiek alapján ezek egyenletes eloszlást követnek és a megfelelő új változók korrelálatlanok. A transzformált változókhoz tartozó mintára alkalmazva az RS-HDMR-módszert, a megfelelő érzékenységi indexek értéke kiszámítható. A következőkben *Mara* és *Tarantola* 2012-ben megjelent cikke alapján (34) bemutatom a transzformált minta alapján számított, az új változókhoz tartozó érzékenységi indexek értelmezését.

A (2.51) első egyenlete alapján, az első változót standard normalizáltuk, azonban a többi változó korrelációjának hatását nem csatoltuk le a változóról, így az x_1 változóhoz tartozó S_1 érzékenységi index értéke megegyezik az első transzformált változóhoz tartozó érzékenységi index, $S_{\bar{1}}$, értékével. Az így kapott érzékenységi index tehát az x_1 változó hatását méri a modelleredmény bizonytalanságára, ahol a változó értéke az összes többi változóval vett korrelációjának megfelelően változik.

2.5.1. Definíció. Az $S_{\bar{i}} = S_i^C$ érzékenységi indexet az x_i változóhoz tartozó korrelált érzékenységi indexnek nevezzük.

2.5.2. Definíció. Az $S_i^{tot} = S_i^{tot} = S_i^{Total\ Correlated}$, a továbbiakban S_i^{T-C} teljes érzékenységi indexet az x_i változóhoz tartozó korrelált teljes vagy totális érzékenységi indexnek nevezzük.

Az eljárást minden változóra megismételve az összes korrelált teljes érzékenységi index meghatározható. Ezen korrelált teljes érzékenységi indexek tehát rávilágítanak az egyes változók modelleredményre gyakorolt hatására, amikor a változó értékei az összes többi változóval vett korrelációs hatásuknak megfelelő tartományon belül változhatnak. Amennyiben egy változó jelentős hatással van a modelleredmény bizonytalanságára, elvárjuk hogy a hozzá tartozó korrelált teljes érzékenységi index egyhez közeli értéket vegyen fel. Azonban egy változó egyhez közeli korrelált érzékenységi indexéből még nem vonhatunk le következtetéseket a változó fontosságát illetően. Abban az esetben,

ha egy a modell szempontjából jelentéktelen változó erősen korrelált egy valóban fontos változóval, a korrelált érzékenységi index értéke egyhez közeli, ez azonban nem tükrözi a változó valódi jelentőségét.

A sorozatos transzformációk célja ezek után a változók korrelálatlanítása. Ezek az egymást követő lépések a változók sorrendjétől függetlenül elvégezhetők, azaz n változó esetén a dekorrelációs eljárás második lépésében $(n - 1)$ változóból kell kiválasztanunk a következőt. Az eljárás második lépésében nyert változót indexeljük 2-vel, és az ahhoz tartozó érzékenységi indexeket jelölje S_2 . Ez az érzékenységi index megmutatja az x_2 változó hatásának nagyságát a modelleredmény bizonytalanságára, amikor az x_2 változóról lecsatoljuk az x_1 változóval vett korrelációjának hatását. Az eredeti változókra nézve tehát $S_2 = S_{2-1}$, azaz az így kapott érzékenységi indexet mint feltételes érzékenységi indexet értelmezzük. Ezek után kiszámíthatjuk a második változó teljes érzékenységi indexét az első változóval vett korreláció hatása nélkül: $S_2^{\text{tot}} = S_{2-1}^{\text{tot}}$.

A dekorrelációs eljárás lépéseinek megfelelően minden egyes lépésben feltételes érzékenységi indexet határozunk meg. Ezek közül kiemelendő az utolsó lépésben kapott érzékenységi index szerepe és jelentősége. Az utolsó, n -edik lépésben megkapjuk az x_n változó hatásának nagyságát a modelleredmény bizonytalanságára, ha a változóról lecsatoltuk a többi változó korrelációja okozta hatást, azaz az $S_n = S_{n-(n-1)\dots-1}$ érzékenységi indexet.

2.5.3. Definíció. Az $S_{\bar{i}} = S_{i-1-2\dots-(i-1)-(i+1)\dots-n} = S_i^{UC}$ érzékenységi indexet az x_i változóhoz tartozó korrelálatlan érzékenységi indexnek nevezzük.

2.5.4. Definíció. Az $S_i^{\text{tot}} = S_{i-1-2\dots-(i-1)-(i+1)\dots-n}^{\text{tot}} = S_i^{\text{Total Uncorrelated}}$, a továbbiakban S_i^{T-UC} , teljes érzékenységi indexet az x_i változóhoz tartozó korrelálatlan teljes vagy totális érzékenységi indexnek nevezzük.

Megjegyezzük, hogy a korrelált teljes és a korrelálatlan teljes érzékenységi indexek értéke független a dekorrelációs eljárás köztes lépéseinek sorrendjétől. Független változókat tartalmazó modellek esetén egy változó fontossága jellemezhető egyetlen érzékenységi indexszel. Korrelált változókat tartalmazó modellek esetén a korrelált és korrelálatlan teljes érzékenységi indexek, valamint a köztes feltételes érzékenységi

indexek is szolgáltatnak információt egy változó fontosságáról, és mindezek figyelembevételével tudunk csak következtetést levonni egy változó szerepéről a modellben.

Ha az eljárást független változók esetén alkalmazzuk, akkor a megfelelő korrelált, korrelálatlan és feltételes érzékenységi indexek értéke elvileg megegyezik. Ez esetben ugyanis a dekorrelációs eljárás egyes lépései során a megfelelő változóról nem kell a más változókkal vett hatást lecsatolni, így a kiszámított érzékenységi indexek azonosak. Numerikus számítások esetén azonban még független változók mellett is egy véletlen mintagenerálás során a változók között korreláltság fedezhető fel, amely a mintaszám növelésével csökkenthető. Ez eredményezhet független változók esetén is eltérést a fenti érzékenységi indexek számított értékeiben. A fentiek alapján tehát elengedhetetlen az érzékenységi indexek konvergenciájának vizsgálata a mintaszám függvényében.

3

Eredmények

Munkám és kutatásaim eredményeit foglalom össze ebben a fejezetben. Az első alfejezetben bemutatom az eljárást elemi reakciók prior bizonytalansági tartományának meghatározására.

A fejezet második részében bemutatom az általam készített eljárást és programot globális érzékenységi indexek számítására. A program pontosságának és hatékonyságának bemutatására olyan modellek érzékenységi indexeit számítottam ki, amelyeknél ezek az indexek analitikusan is számíthatók. Foglalkoztam a lokális érzékenységi indexek értelmezésével együttes normális eloszlást követő korrelált modellváltozók esetében. Összehasonlítottam a lokális- és globális érzékenységi indexeket, és vizsgáltam, hogy melyek azok az információk, amelyeket csak globális analízis során szerezhethetünk meg.

Végezetül meghatároztam a globális érzékenységi indexeket egy hidrogén–levegő égési modell paramétereire, valamint egy szintézisgáz–levegő égési modell paramétereire is. Mind a két égési modell vizsgálata során 2-2 különböző kísérleti körülmény mellett végeztem el az érzékenységanalízist. Vizsgáltam a modellparaméterek közötti lineáris kapcsolat szerepét, valamint a paraméterek lokális érzékenységi indexeit is meghatároztam.

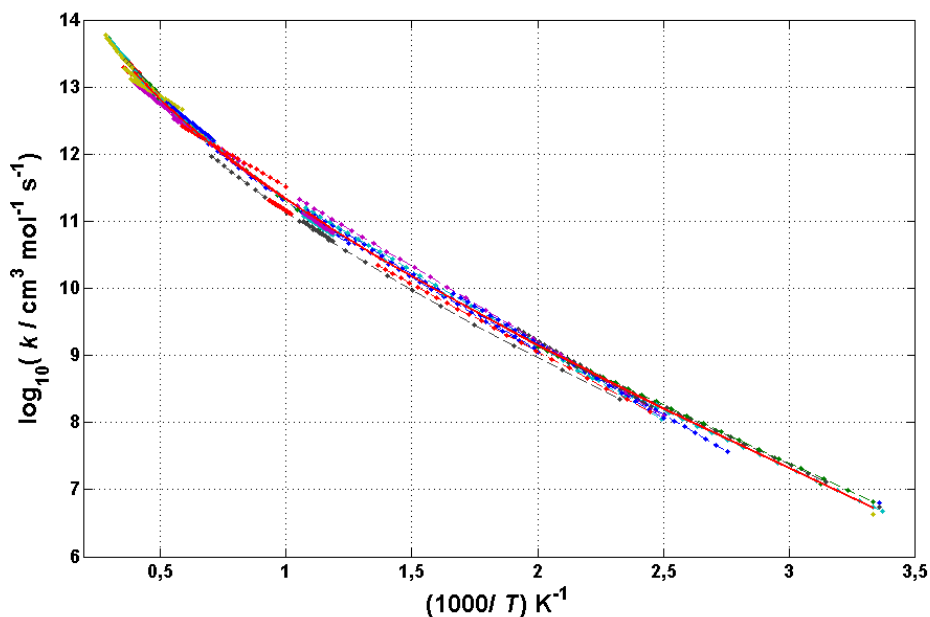
3.1. Hidrogén–levegő égési modell paramétereinek prior bizonytalansági tartománya

Munkám során 22 hidrogén és szintézisgáz égésével kapcsolatos, valamint 36 metanol és etanol égésével kapcsolatos elemi reakció prior bizonytalansági tartományát határoztam meg. Ebben az alfejezetben az eljárást és a felhasznált programokat a $O + H_2 = H + OH$ reakció bizonytalansági tartományának meghatározásán keresztül mutatom be.

A *Felhasznált módszerek* c. fejezetben bemutattam a prior bizonytalansági tartomány meghatározásának legfontosabb lépéseit. A prior bizonytalansági tartományok meghatározásának első lépése adott hőmérsékleteken egy kitüntetett reakciósebességi értéktől való eltérés meghatározása. Ehhez mérési adatokat gyűjtöttem egyfelől a NIST Chemical Kinetics adatbázisból (25), illetve ezeket az adatokat kiegészítettem az elmúlt 10-15 évben megjelent, hidrogén és szintézisgáz égésével kapcsolatos fontosabb áttekintő cikkekben található értékekkel (10) (18, 23, 35–38).

Az $O + H_2 = H + OH$ elemi reakció esetében 50 mérésekkel meghatározott, 7 közölt különféle reakciómechanizmusban használt, valamint 7 elméleti számolásból származó Arrhenius-paraméter-készletet gyűjtöttem össze. A bizonytalanságanalízis során felhasznált mérési adatok, valamint elméleti számoláson alapuló adatok és ezek hivatkozásai a (4) cikk elektronikus mellékletében találhatóak. Ezt követően a 300 K és 2500 K hőmérséklettartományon vizsgáltam az összes összegyűjtött Arrhenius paraméterkészletből számítható sebességi együtthatót. A kitüntetett reakciósebességi együtthatót meghatározó Arrhenius-paraméterek értékét *Konnov* (23) ajánlására a következőnek választottam: $\alpha = \ln(5,06 \cdot 10^4) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $n = 2,67$, $\varepsilon = 3165 \text{ K}$.

Az általam írt *u-Limits* nevű MATLAB program (4) az összes felhasznált Arrhenius-paraméterkészletből számított sebességi együtthatót megjeleníti a felhasználó által megadott hőmérséklet-tartományon belül. A program futása során a felhasználó átfogó képet kaphat a vizsgált reakciósebességi együttható értékéről, annak bizonytalanságáról, esetleg kiugróan rossz mért Arrhenius-paramétereikről.

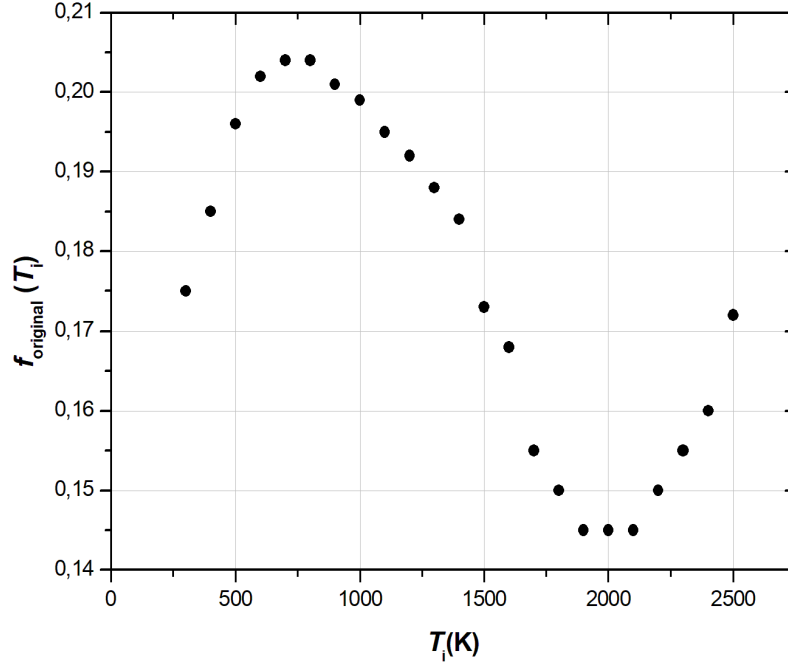


3.1. ábra. Az $O + H_2 = H + OH$ elemi reakcióhoz tartozó Arrhenius ábrázolás: középen vastag piros vonallal a kitüntetett reakciósebességi együttható *Konnov* ajánlása alapján (23), illetve a bizonytalansági tartomány meghatározásához használt mérésekből származó Arrhenius-paraméterek felhasználásával számított reakciósebességi együtthatók a hőmérséklet reciprokának függvényében.

A program ezután a megadott hőmérsékleti alappontokban meghatározza a javasolt reakciósebességi együttható értéke és a mért Arrhenius-paraméterekből számított sebességi együtthatók értéke abszolút eltérésének maximumát, a $(T_i, f_{\text{original}}(T_i))$ pontpárokat. A kiértékeléseket 100 Kelvinenként végeztem el, így a használt T_i hőmérsékleti alappontok: $T_i = 300 \text{ K}, 400 \text{ K}, \dots, 2500 \text{ K}$. A 3.2. ábrán, valamint a 3.1. táblázatban foglaltam össze a javasolt reakciósebességi együttható értékétől vett legnagyobb abszolút eltéréseket.

T_i / K	$f_{\text{original}}(T_i)$	T_i / K	$f_{\text{original}}(T_i)$	T_i / K	$f_{\text{original}}(T_i)$	T_i / K	$f_{\text{original}}(T_i)$
300	0,175	900	0,201	1500	0,173	2100	0,145
400	0,185	1000	0,198	1600	0,168	2200	0,150
500	0,196	1100	0,195	1700	0,155	2300	0,155
600	0,202	1200	0,191	1800	0,150	2400	0,160
700	0,204	1300	0,187	1900	0,145	2500	0,172
800	0,203	1400	0,183	2000	0,145		

3.1. táblázat. Az $O + H_2 = H + OH$ elemi reakcióhoz tartozó $f_{\text{original}}(T_i)$ értékek adott hőmérsékleten.



3.2. ábra. Az $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$ elemi reakcióhoz tartozó $(T_i, f_{\text{original}}(T_i))$ értékpárok.

A *Felhasznált módszerek* c. fejezetben már ismertettem, hogyan határozzuk meg az $f_{\text{extrem}}(T)$ bizonytalansági függvényt ezen $(T_i, f_{\text{original}}(T_i))$ alappontokra támaszkodva. Az $f_{\text{extrem}}(T)$ függvényt Nagy Tibor UBAC (Uncertainty Band of Arrhenius Curves) nevű Fortran programjának (4) segítségével határoztam meg. A program inputként a $(T_i, f_{\text{original}}(T_i))$ pontpárokat, valamint a kitüntetett Arrhenius-paraméterek értékét várja. Az u-Limits keretprogram automatikusan meghívja az UBAC programot a számított $(T_i, f_{\text{original}}(T_i))$ alappontokra, az UBAC program eredményként pedig az $f_{\text{extrem}}(T)$ függvény értékeit adja meg a T_i hőmérsékleti alappontokban.

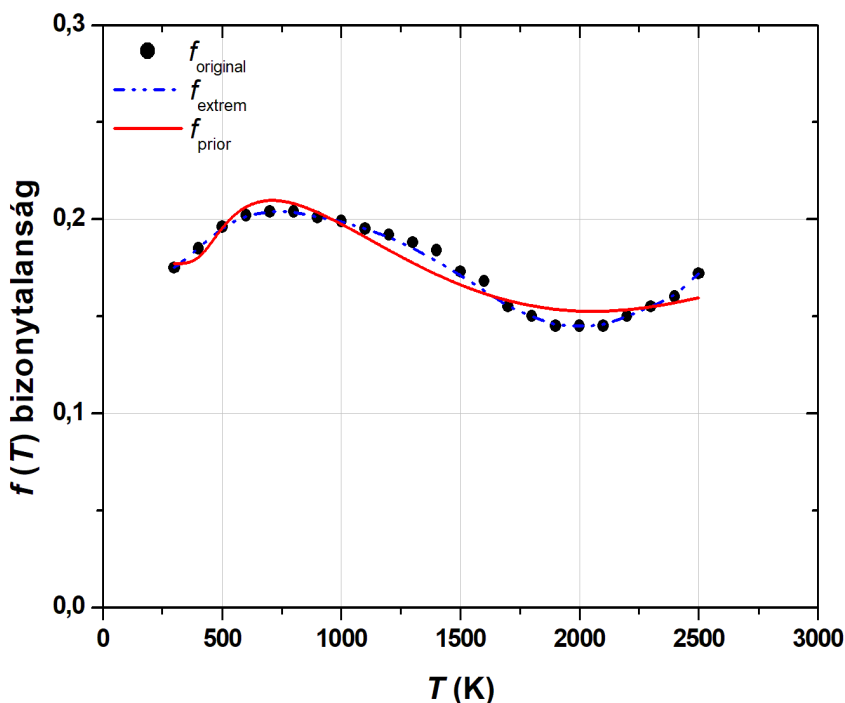
Ahogy azt a (2.10) egyenletben bemutattam, a bizonytalansági függvény megadható az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixával

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\kappa}^2 &= \left(1, \ln T, -\frac{1}{T}\right) \Sigma_{\mathbf{p}} \left(1, \ln T, -\frac{1}{T}\right)^{\text{T}} = \\
 &= \sigma_{\alpha}^2 + \sigma_n^2 \ln^2 T + \sigma_{\varepsilon}^2 \frac{1}{T^2} + 2r_{\alpha n} \sigma_{\alpha} \sigma_n \ln T - 2r_{\alpha \varepsilon} \sigma_{\alpha} \sigma_{\varepsilon} \frac{1}{T} - 2r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_{\varepsilon} \frac{\ln T}{T}.
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixának ($\Sigma_{\mathbf{p}}$) elemeit úgy választjuk meg, hogy az előírt hőmérsékleti alappontokon a $3\sigma_{\kappa}^2(T_i)$ és $f_{\text{extrem}}(T_i)$ értékek eltérésének négyzetösszegét minimalizáljuk. Az illesztés eredményeként megkapjuk az Arrhenius-

paraméterek kovarianciamátrixával megadott bizonytalansági függvényt, $f_{\text{prior}}(T)$ -t. A négyzetes eltérés minimalizálását és az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixának számítását Nagy Tibor JPDAP (Joint Probability Density of Arrhenius Parameters) Fortran programjával (4) végeztem. A program inputként a $(T_i, f_{\text{extrem}}(T_i))$ pontpárokat várja, illetve az illesztendő Arrhenius-paraméterek megadását, amelyek ezek lehetnek: An , AE , illetve AnE . Az u-Limits keretprogram a JPDAP programot az UBAC program lefutása után automatikusan meghívja.

A 3.3. ábrán együtt láthatóak az $O + H_2 = H + OH$ reakció vizsgálata során meghatározott $f_{\text{original}}(T_i)$ értékek (fekete pontok), az $f_{\text{extrem}}(T)$ függvény (kék szaggatott vonal), valamint a prior bizonytalansági függvény, $f_{\text{prior}}(T)$ (piros folytonos vonal).



3.3. ábra. Az $O + H_2 = H + OH$ elemi reakcióhoz tartozó $f_{\text{original}}(T_i)$ értékek (fekete pontok), az $f_{\text{extrem}}(T)$ függvény (kék szaggatott vonal), valamint a prior bizonytalansági függvény, $f_{\text{prior}}(T)$ (piros folytonos vonal).

Az $O + H_2 = H + OH$ elemi reakció sebességi együtthatójának prior bizonytalansági tartománya 300–2500 K hőmérséklet-tartományban a következő adatokkal adható meg.

A javasolt reakciósebességi együtthatóhoz tartozó Arrhenius-paraméterek:

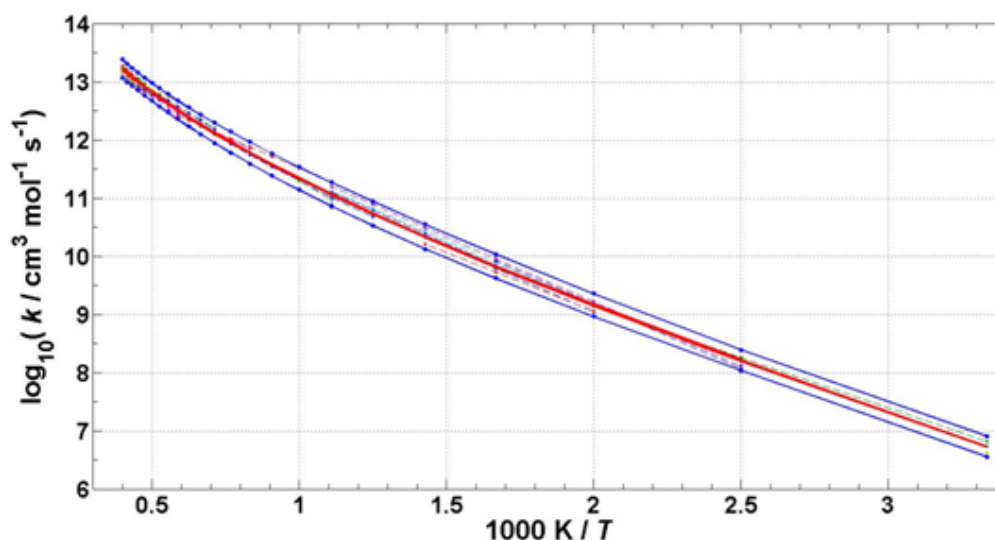
$$\alpha = \ln(5,06 \cdot 10^4) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad n = 2,67, \quad \varepsilon = 3165 \text{ K} \quad (\text{Konnov (23)})$$

$$\sigma_\alpha = 2,163163 \quad r_{\alpha n} = -0,998598 \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [300\text{K}, 2500\text{K}]$$

$$\sigma_n = 0,270921 \quad r_{\alpha\varepsilon} = 0,996922 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = [0,125, 0,210]$$

$$\sigma_\varepsilon = 195,359196 \quad r_{n\varepsilon} = -0,999675$$

A 3.4. ábrán feltüntettem a javasolt reakciósebességi együtthatót (piros vonal), valamint annak az Arrhenius-paraméterek kovarianciamátrixával megadott prior bizonytalansági tartományát (kék vonalak).



3.4. ábra. Az $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$ elemi reakcióhoz tartozó mért sebességi együtthatók, a javasolt reakciósebességi együttható (piros vonal), valamint a prior bizonytalansági tartomány határai (kék vonalak).

A hidrogén és szintézisgáz égéséhez kapcsolódó további 21 elemi reakció esetén hasonló módon meghatároztam a prior bizonytalansági tartományukat leíró adatokat. A kapott eredményeket az egyes vizsgált reakciókra az értekezés *Függelékében* adom meg, ezen eredményeket 2015-ben közzétük (4). Az értekezésem kémiai példái mind a hidrogén és a szintézisgáz égéséhez kapcsolódnak, emiatt csak az ezen folyamatok elemi reakciói sebességi paramétereinek prior bizonytalansági tartományát adom meg a *Függelékben*. Vizsgálataim részét képezte még további 18, a metanol égéséhez kapcsolódó és 18, az etanol égéséhez kapcsolódó elemi reakció sebességi együtthatójának prior bizonytalansági tartományának meghatározása. Ezen eredmények a (6, 7, 9) cikkekben szerepelnek.

3.2. A HDMR-módszer alkalmazása korrelált bizonytalan paraméterek hatásának vizsgálatára

Az érzékenységanalízis alkalmazása független paraméterű modellek esetén igen elterjedt, a szakirodalom számos módszercsaládot tart számon (28, 30, 39–41). Összefüggő paraméterek esetén a globális érzékenységanalízis alkalmazhatóságának vizsgálatáról az elmúlt évtizedben jelentek meg az első közlemények (31, 42–45).

2012-ben *Li és Rabitz* átfogó tanulmányt írtak korrelált változójú modellek HDMR komponensfüggvényeinek előállíthatóságáról. Vizsgálták a komponensfüggvények létezését és egyértelműségét, valamint több eljárást bemutattak ezen függvények meghatározására. Az egyik ilyen eljárás párhuzamosan állítja elő a HDMR komponensfüggvények leírására a bázisfüggvényeket, valamint számítja ezen bázisfüggvények megfelelő együtthatóit. Ezzel az eljárással egyértelműen előállíthatóak a komponensfüggvények, így számíthatóak az érzékenységi indexek is, azonban ennek a módszercsaládnak a használata az általam vizsgált modellek mérete miatt a gyakorlatban kivitelezhetetlen volt.

Mara és Tarantola 2012-ben megjelent cikkükben (34) már alkalmazta a korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexeket összefüggő változójú modellek vizsgálatára. Munkájuk jelentősége a kétféle érzékenységi index megkülönböztetésében és az eljárás bemutatásában volt.

Zhou és munkatársai 2014-ben megjelent munkájukban (42) szintén használták korrelált változók esetén a változók közti lineáris hatás lecsatolásának vizsgálatát. Eredményeiket tesztfeladatokon mutatták be, az általuk vizsgált modellek legfeljebb hat változóval rendelkeztek.

3.2.1. A HDMR-módszer és a Rosenblatt-transzformáció összekapcsolása

Kutatásom célja volt érzékenységanalízist végezni égéskémiai modelleken. Ezen modellek tipikusan több tíz, akár ezer változóval is rendelkeznek, jellemző a változók közötti erős korreláció és a modell változóiról feltehetjük, hogy együttes normális eloszlást követnek.

A HDMR-módszert több esetben alkalmazták már független, együttes egyenletes eloszlású változójú égéskémiai modellek globális érzékenységanalízisére, mert ez a módszer pontos eredményeket ad viszonylag kis számítási igénnyel (46). Azonban ahhoz hogy ezt az előnyös módszert alkalmazni tudjam, el kellett érnem, hogy a vizsgált modell változói független, egyenletes eloszlásúak legyenek. A fenti cikkekből átvettem azt a javaslatot, hogy a korrelált paraméterek hatása egy dekorrelációs eljárás alkalmazása után vizsgálható, és a normál eloszlást egyenletes eloszlásra transzformáltam. A fenti cikkek ötleteinek együttes felhasználásával fejlesztettem egy globális érzékenységanalízis módszert. A Rosenblatt-transzformáció alkalmazását összekapcsoltam a HDMR-módszerrel, így a változók közti korreláció hatását a modelleredmény bizonytalanságára a korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexek vizsgálatán keresztül megtudtam valósítani. A Rosenblatt-transzformáció explicit megadható együttes normális eloszlást követő változók esetén, így a transzformáció és a HDMR-módszer együttes alkalmazásával lehetőség nyílt nagy méretű, sokváltozós, korrelált változókat tartalmazó modellek vizsgálatára. *Ziehn és Tomlin* HDMR-programját továbbfejlesztettem és alkalmassá tettem együttes normális eloszlást követő változójú, nagy méretű égéskémiai modellek vizsgálatára.

Ezt a módszert alkalmaztam összefüggő paramétereket tartalmazó hidrogén és széntizsgáz égési modellek vizsgálatára.

Fontosnak tartottam az eredményeim ellenőrzését, így ahol lehetett, igyekeztem nemcsak numerikusan, hanem analitikusan is kiszámítani az érzékenységi indexek értékét. Vizsgáltam a numerikus eredményeim konvergenciáját, illetve a kifejlesztett program pontosságát és számításigényét.

A következő alfejezetekben bemutatom az általam kifejlesztett MATLAB programot, analitikusan levezetem egy tesztfeladat-család eredményét, majd tesztfeladatokon vizsgálom a programmal számított eredmények pontosságát és konvergenciáját.

3.2.2. A MATLAB program leírása

A globális érzékenységanalízis során mintát generáltam a paraméterek együttes eloszlása alapján és a modellt ezen a mintán kiértékeltem. Alkalmaztam a Rosenblatt-transzformációt, hogy az együttes normális eloszlásnak megfelelő mintát független egyenletes eloszlásúvá tegyem. Erre a transzformált mintára alkalmaztam az RS-HDMR-módszert, és számítottam globális érzékenységi indexeket, majd ezeket, mint teljes korrelált és teljes korrelálatlan érzékenységi indexeit a modell paramétereinek, további vizsgálatok alá vetettem. Munkám során felhasználtam *Tilo Ziehn* MATLAB nyelven írt programját (46), mely független, az egységkockán egyenletes eloszlású változójú modellek esetén számol globális érzékenységi indexeket. A program a működése során megadott minta és modelleredmény alapján meghatározza az ANOVA-reprezentáció komponensfüggvényeit, ezek konstans együtthatói alapján pedig érzékenységi indexeket számít.

Ehhez a programhoz készítettem szintén MATLAB programnyelven egy keretrendszert. A program működése a következő lépésekből áll:

1. A paraméterek együttes eloszlása alapján mintagenerálás.
2. A Rosenblatt-transzformáció alkalmazása a fenti mintára, a minta transzformálása független, az egységkockán egyenletes eloszlásúvá.
3. Az RS-HDMR-módszer alkalmazása az ANOVA-reprezentációt alkotó komponensfüggvények előállítására (46).
4. A reprezentáció alapján a globális érzékenységi indexek kiszámolása (46).
5. A fenti érzékenységi indexek kezelése, mint korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexek.

Munkám során a következő egyszerűsítésekkel éltem: a HDMR leírást csonkoltam a másodrendű komponensfüggvények után, valamint az ANOVA-reprezentációt megadó első- és másodrendű komponensfüggvények ortonormált bázisokkal történő leírása során az általam használt egyenletes eloszlásnak megfelelő transzformált Legendre (standard normális eloszlás esetén transzformált Hermite) polinomokból képzett bázis

elemei legfeljebb tizedfokú polinomok voltak. Az általam vizsgált égési mechanizmusok esetén az ANOVA-reprezentáció előállításához legfeljebb másod- és harmadfokú polinomokra volt szükség, így a bázisfüggvényekre tett ilyen jellegű megszorítás nem okoz hibát.

A HDMR leírás csonkolását a másodfokú tagok után a következők indokolták: *Li és munkatársai* munkájukban (47) kitértek arra, hogy tapasztalataik alapján a többdimenziós modell-leírás csonkolása a másodfokú tagok után kielégítő pontossággal írja le kémiai rendszerek viselkedését; a csonkolás másik oka a gépidő csökkentése volt. Példaként megemlítem, hogy az általam vizsgált szintézisgáz modell 55 paraméterére $n = 350\,000$ elemű mintagenerálás esetén a globális érzékenységi indexek meghatározása azzal az egyszerűsítéssel, hogy a többdimenziós modell-leírást a másodfokú tagok után csonkoltam, 3–4 napnyi futási időt igényelt (Intel Core i7-4790K CPU, 16 GB RAM).

A kifejlesztett MATLAB program alkalmazása során vizsgáltam, milyen hibát okozhatnak az egyszerűsítések, a számolt globális érzékenységi indexek értékei milyen gyorsan konvergálnak. A következő alfejezetben az általam végzett vizsgálatokat foglaltam össze, illetve a későbbiekben a hidrogén- és szintézisgáz-égési mechanizmus vizsgálataival foglalkozó fejezetek mindegyike tartalmazza az érzékenységi indexek értékeinek megfelelő konvergenciavizsgálatát.

3.2.3. *Analitikusan számítható globális érzékenységi indexek*

A kifejlesztett MATLAB program pontosságának és hatékonyságának bemutatására olyan modellek érzékenységi indexeit számítottam ki, amelyeknél ezek az indexek analitikusan is számíthatók. Ebben az alfejezetben ismertetem a vizsgált négy lineáris, illetve egy nemlineáris modellt, valamint kitérek a globális érzékenységi indexek analitikus számításának bemutatására. A lineáris modelleket *Mara és Tarantola* munkája alapján határoztam meg (34).

A következőkben bemutatom, hogyan határozhatjuk meg lineáris modellekben normális eloszlású változók esetén a megfelelő korrelált, illetve korrelálatlan érzékenységi indexeket. Tekintsük a következő n -változós lineáris modellt:

$$Y = \sum_{i=1}^n C_i x_i,$$

3.2. A HDMR-módszer alkalmazása korrelált bizonytalan paraméterek hatásának vizsgálatára.

ahol $0 < C_i$ az i -edik változó konstans együtthatója, a modell x_i változóról pedig feltesszük, hogy várható értékük 0 és a változók együttes normális eloszlást követnek. Mivel a modelleredmény normális eloszlású változók súlyozott összege, így Y varianciája a következőképp számítható

$$V(Y) = \sum_{i=1}^n C_i^2 \text{Cov}(x_i, x_i) + 2 \sum_{i=2}^n \sum_{j=1}^{i-1} C_i C_j \text{Cov}(x_i, x_j),$$

ahol $\text{Cov}(x_i, x_j)$ az x_i, x_j változók közötti kovariancia. A korrelált érzékenységi index megmutatja egy változó bizonytalanóságának hatását a modelleredmény bizonytalanóságára miközben figyelembe veszi a változó összes többi változóval vett korrelációját. A korrelált érzékenységi index kiszámítható, mint a megfelelő változó okozta feltételes varianciának és a modelleredmény varianciájának hányadosa:

$$S_i^C = \frac{V(Y|x_i)}{V(Y)} = \frac{\left(C_i^2 \text{Cov}(x_i, x_i) + \sum_{j \neq i} C_i C_j \text{Cov}(x_i, x_j) \right)^2}{\sum_{i=1}^n C_i^2 \text{Cov}(x_i, x_i) + 2 \sum_{i=2}^n \sum_{j=1}^{i-1} C_i C_j \text{Cov}(x_i, x_j)}.$$

A korrelálatlan érzékenységi indexek számításához dekorrelációs eljárást kell alkalmaznunk. Jelölje \mathbf{D} azt a mátrixot, melynek elemei $\mathbf{D}_{ij} = C_i C_j \text{Cov}(x_i, x_j)$. Erre a \mathbf{D} mátrixra tekinthetünk úgy, mint normális eloszlású változók kovarianciamátrixára, azaz $\hat{\mathbf{x}} \sim \mathcal{N}(\mathbf{0}, \mathbf{D})$, ahol $\hat{\mathbf{x}} = (\hat{x}_1, \hat{x}_2, \dots, \hat{x}_n)$. Az i -edik változóhoz tartozó korrelálatlan érzékenységi index számítható úgy, mint a $V(Y|\hat{x}_i)$ feltételes variancia és modelleredmény varianciájának hányadosa, ahol \hat{x}_i jelöli az i -edik változót, melyről lecsatoltuk a többi $(n - 1)$ változóval vett korrelációját.

Jelölje $\mathbf{D}^p = \{\{\mathbf{D}_{ij}\}, i, j = 1 \dots p\}$ a \mathbf{D} mátrix megfelelő $p \times p$ méretű részét, továbbá $|\mathbf{D}^p|$ a fent bevezetett mátrix determinánsát, $|\mathbf{D}_{ij}^p|$ pedig a \mathbf{D}^p mátrix megfelelő eleméhez tartozó aldeterminánsát. Ahogy a 2.5. alfejezetben bemutattam, a Rosenblatt-transzformáció explicit alakban megadható együttes normális eloszlást követő változók esetében. Az i -edik változóhoz tartozó korrelálatlan érzékenységi index számítható az

$$S_i^{\text{UC}} = \frac{V(Y|\hat{x}_i)}{V(Y)} = \frac{|\mathbf{D}|}{|\mathbf{D}_{ii}^p| V(Y)} \quad (3.2)$$

képlet alapján. A következőkben bemutatom azt az 5 modellt, melyeken a kifejlesztett program pontosságát vizsgáltam.

3.2. A HDMR-módszer alkalmazása korrelált bizonytalan paraméterek hatásának vizsgálatára.

Az első teszt során egy lineáris modellt vizsgáltam, ahol a modelleredményt leíró függvény $f(\mathbf{x}) = 2x_1 + 3x_2 + 5x_3$. A modell három változója, x_1, x_2, x_3 standard normális eloszlást követő, egymással korrelálatlan változók. A három változó kovarianciamátrixát jelölje \mathbf{C}_0 , amely ebben az esetben egy 3×3 -as egységmátrix. Mivel a változók korrelálatlanok, a korrelált és korrelálatlan teljes érzékenységi indexek meg kell, hogy egyezzenek.

A fenti levezetést alapul véve, a modell változóinak korrelált, valamint korrelálatlan teljes érzékenységi indexei számíthatóak az $S_i^{\text{T-UC}} = S_i^{\text{T-C}} = \frac{i^2}{50}$, $i = 1, 2, 3$ képletrel.

A következő tesztpéldákban az $f(\mathbf{x}) = x_1 + x_2 + x_3$ lineáris modellt vizsgáltam. A modellt meghatározó három változó együttes normális eloszlást követ. A vizsgált három különböző esetben a változók közti korreláció értékét változtattam. Az együttes eloszlásokat megadó kovarianciamátrixokat jelölje \mathbf{C}_1 , \mathbf{C}_2 és \mathbf{C}_3 .

$$\mathbf{C}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0,5 & 0,1 \\ 0,5 & 1 & 0,1 \\ 0,1 & 0,1 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{C}_2 = \begin{pmatrix} 1 & -0,3 & 0,3 \\ -0,3 & 1 & -0,6 \\ 0,3 & -0,6 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{C}_3 = \begin{pmatrix} 1 & -0,4 & -0,4 \\ -0,4 & 1 & -0,4 \\ -0,4 & -0,4 & 1 \end{pmatrix}$$

A modell linearitásából következik, hogy az egyes változók korrelált, valamint teljes korrelált érzékenységi indexei megegyeznek.

A fentiek alapján a teljes korrelált érzékenységi indexek értéke a következőképp számítható:

$$S_i^{\text{T-C}} = \frac{(1 + \varrho_{i,j} + \varrho_{i,k})^2}{3 + 2(\varrho_{1,2} + \varrho_{1,3} + \varrho_{2,3})}, \quad i, j, k \in \{1, 2, 3\},$$

ahol $\varrho_{i,j}$ az i -edik és j -edik változó közti korrelációs együttható.

A teljes korrelálatlan érzékenységi indexek a következők alapján számíthatók:

$$S_i^{\text{T-UC}} = \frac{1 + 2\varrho_{1,2}\varrho_{1,3}\varrho_{2,3} - \varrho_{1,2}^2 - \varrho_{1,3}^2 - \varrho_{2,3}^2}{(1 - \varrho_{j,k}^2)(3 + 2(\varrho_{1,2} + \varrho_{1,3} + \varrho_{2,3}))}, \quad i, j, k \in \{1, 2, 3\}.$$

Az ötödik példában a *Jacques és munkatársai (43)* által ismertetett feladaton vizsgáltam a módszer pontosságát. A következő nemlineáris modellben az eredményeket az $f(\mathbf{x}) = x_1x_2 + x_3x_4 + x_5x_6$ függvény írja le, ahol a változók együttes standard normális

eloszlást követnek, a kovarianciamátrix pedig

$$\mathbf{C}_4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0,3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,3 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0,8 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0,8 & 1 \end{pmatrix}.$$

Jelölje $\rho_{3,4}$ az x_3 és x_4 változók közötti korrelációt, míg $\rho_{5,6}$ az x_5 és x_6 változók közöttit.

Jacques és munkatársai cikkükben a korrelált érzékenységi indexek analitikus számítását bemutatták, azonban a korrelálatlan indexek analitikus meghatározására nem tértek ki, ezen indexek analitikus számításának meghatározását én végeztem.

Mind a korrelált, mind a korrelálatlan érzékenységi indexek analitikus meghatározása azon alapul, hogy normális eloszlású változók szorzatának varianciája kifejezhető az alábbi módon:

$$\begin{aligned} V(x_i x_j) &= E(x_i^2 x_j^2) - E^2(x_i x_j) \\ &= E(x_i^2) E(x_j^2) + \text{Cov}(x_i^2, x_j^2) - \left(E(x_i) E(x_j) + \text{Cov}(x_i, x_j) \right)^2 \\ &= V(x_i) V(x_j) + E^2(x_i) V(x_j) + E^2(x_j) V(x_i) + \text{Cov}^2(x_i, x_j) + \\ &\quad + 2E(x_i) E(x_j) \text{Cov}(x_i, x_j). \end{aligned}$$

A fenti összefüggést felhasználva tehát a nemlineáris modellt leíró f függvény varianciája

$$V(f(\mathbf{x})) = 1 + \left(1 + \rho_{3,4}^2\right) + \left(1 + \rho_{5,6}^2\right) = 3 + \rho_{3,4}^2 + \rho_{5,6}^2.$$

Mivel az x_1 és x_2 változók korrelálatlanok az összes többi változóval, így a teljes korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexek értékei meg kell egyezzenek. A modell szimmetrikusságából és a kovarianciamátrix struktúrájából adódóan a teljes korrelált, korrelálatlan, valamint feltételes érzékenységi indexek értéke meg kell egyezzen az x_3 , x_4 , valamint az x_5 és x_6 változók esetében. A feltételes érzékenységi indexek kiszámításakor a fentiek miatt csak az x_3 és x_5 változókra fókuszáltam. A teljes korrelált

érzékenységi indexek a következőképp számíthatók:

$$\begin{aligned} S_1^{\text{T-C}} &= S_2^{\text{T-C}} = \frac{1}{3 + \varrho_{3,4}^2 + \varrho_{5,6}^2}, \\ S_3^{\text{T-C}} &= S_4^{\text{T-C}} = \frac{1 + \varrho_{3,4}^2}{3 + \varrho_{3,4}^2 + \varrho_{5,6}^2}, \\ S_5^{\text{T-C}} &= S_6^{\text{T-C}} = \frac{1 + \varrho_{5,6}^2}{3 + \varrho_{3,4}^2 + \varrho_{5,6}^2}. \end{aligned}$$

A következőkben a teljes korrelálatlan érzékenységi indexek meghatározását mutatom be. Ha a vizsgált változóról olyan változó hatását csatoljuk le, mely attól független, a dekorrelációs eljárás során a teljes korrelált érzékenységi index értéke egy adott lépésben nem fog változni, így tehát a megfelelő feltételes érzékenységi index értéke megegyezik az eredeti korrelált érzékenységi index értékével. Ezek alapján tehát az x_3 változóról az x_4 változó kivételével bármelyik változó hatását lecsatolva, a kezdeti korrelált érzékenységi index értéke változatlan marad. A x_3 változó teljes korrelálatlan érzékenységi indexe

$$S_3^{\text{T-UC}} = \frac{V(E(f(\mathbf{x}) | \bar{x}_3))}{V(f(\mathbf{x}))},$$

ahol $\bar{x}_3 = x_3 - E(x_3 | x_1, x_2, x_4, x_5, x_6) = x_3 - E(x_3 | x_4)$ abból adódóan, hogy az x_3 változó csak az x_4 változóval korrelált. Mivel $x_3 \sim \mathcal{N}(0, 1 - \varrho_{3,4}^2)$, valamint $V(f(\mathbf{x})) = 3 + \varrho_{3,4}^2 + \varrho_{3,5}^2$, adódik hogy

$$S_3^{\text{T-UC}} = \frac{1 - \varrho_{3,4}^2}{3 + \varrho_{3,4}^2 + \varrho_{5,6}^2}.$$

Az x_5 változó teljes korrelálatlan érzékenységi indexét hasonlóan értelmezhetjük,

$$S_5^{\text{T-UC}} = \frac{V(E(f(\mathbf{x}) | \bar{x}_5))}{V(f(\mathbf{x}))},$$

ahol $\bar{x}_5 = x_5 - E(x_5 | x_1, x_2, x_3, x_4, x_6) = x_5 - E(x_5 | x_6)$. Mivel $x_5 \sim \mathcal{N}(0, 1 - \varrho_{5,6}^2)$, az x_5 változó korrelálatlan érzékenységi indexe

$$S_5^{\text{T-UC}} = \frac{1 - \varrho_{5,6}^2}{3 + \varrho_{3,4}^2 + \varrho_{5,6}^2}.$$

3.2.4. Érzékenységi indexek vizsgálata a mintaszám függvényében

Kiszámítottam az előző alfejezetben bemutatott öt modell globális érzékenységi indexeit. A következőkben összehasonlítom az analitikusan és numerikusan számított érzékenységi indexek értékét.

A 3.2. táblázatban a négy különböző lineáris modellhez tartozó numerikusan és analitikusan (zárójelben) számított teljes korrelált, valamint teljes korrelálatlan érzékenységi indexek értéke látható. Ahogy az eredményekből is látszik, a fejlesztett program $n = 10\,000$ mintaszám mellett visszaadta az analitikus megoldást 10^{-2} abszolút pontossággal mind a négy esetben.

	C_0		C_1	
	S_i^{T-C}	S_i^{T-UC}	S_i^{T-C}	S_i^{T-UC}
x_1	0,179 (0,180)	0,179 (0,180)	0,581 (0,582)	0,167 (0,170)
x_2	0,322 (0,320)	0,318 (0,320)	0,588 (0,582)	0,170 (0,170)
x_3	0,499 (0,500)	0,502 (0,500)	0,326 (0,327)	0,222 (0,224)
	C_2		C_3	
	S_i^{T-C}	S_i^{T-UC}	S_i^{T-C}	S_i^{T-UC}
x_1	0,563 (0,556)	0,497 (0,493)	0,074 (0,067)	0,789 (0,778)
x_2	0,005 (0,006)	0,337 (0,347)	0,055 (0,067)	0,761 (0,778)
x_3	0,283 (0,272)	0,344 (0,347)	0,072 (0,067)	0,782 (0,778)

3.2. táblázat. A négy lineáris tesztesethez tartozó, numerikusan és analitikusan (zárójelben) számított érzékenységi indexek.

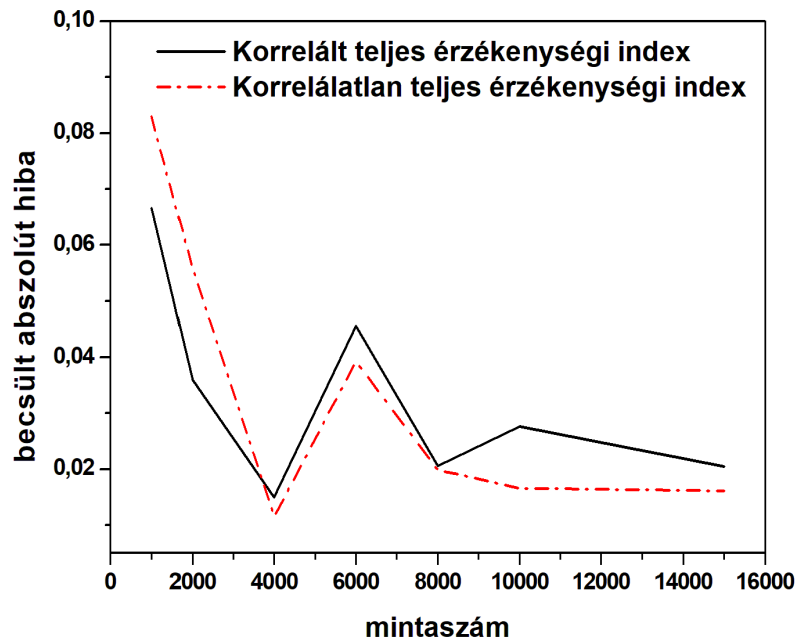
A második modellben (C_1 kovarianciamátrixhoz tartozó eset) minden változó fontosnak tekinthető, és a változók közti korreláció fontosságát a korrelált teljes érzékenységi indexek jelentős nagysága mutatja. Mind a három változó korrelálatlan teljes érzékenységi indexe 0,1-nél nagyobb, ami arra enged következtetni, hogy mind a három változónak jelentős egyedi, önálló hatása van a modelleredmény bizonytalanságára.

A harmadik modellben (C_2 kovarianciamátrixhoz tartozó eset) a változók közti negatív korreláció hatásaként a második és harmadik változóhoz tartozó korrelálatlan teljes érzékenységi indexek nagyobbak, mint a korrelált teljes indexek. Az utolsó modellben (C_3 kovarianciamátrixhoz tartozó eset) a modell, valamint a kovarianciamátrix szimmetriájából adódóan ugyanazokat a korrelált, valamint korrelálatlan teljes érzé-

kenységi index értékeket várjuk mind a három változóra. A korrelált és korrelálatlan teljes érzékenységi indexek közti közel 0,7-es eltérést a változók közti nagy korreláció indokolja. Ahogy a táblázatból látjuk, ebben az esetben minden változó egyformán fontos és külön-külön vett egyéni hatásuk a modellre jelentős.

A bemutatott négy lineáris teszt jól tükrözi a különböző feltételes érzékenységi indexek vizsgálatának fontosságát. Bemutattam olyan példát (\mathbf{C}_1 kovarianciamátrixhoz tartozó esetet), ahol nagy korrelált teljes érzékenységi indexek mellé jóval kisebb korrelálatlan teljes érzékenységi indexek társultak, amik tehát azt tükrözik, hogy a változó csak más változókkal vett korrelációja révén fontos a modellben. Fordított esetet mutattam be a negyedik példában (\mathbf{C}_3 kovarianciamátrixhoz tartozó esetet), ahol a nagy korrelálatlan teljes érzékenységi indexek rávilágítottak az egyes változók jelentőségére, valamint arra, hogy a változókat tekinthetjük egyformán fontosnak a modell szempontjából.

A numerikusan számított érzékenységi indexek konvergenciavizsgálatát is elvégeztem. Mind a teljes korrelált, mind a teljes korrelálatlan numerikusan számított érzékenységi indexek, valamint az analitikusan számított értékek abszolút eltérését $\left(\max_{i=1,\dots,6} \left(|S_i^{\text{numerikus}} - S_i^{\text{analitikus}}| \right) \right)$ vizsgáltam a következő mintaszámok mellett: 1000, 2000, 4000, 6000, 8000, 10 000, valamint 15 000. Ahogy a 3.5. ábrán látható, a teljes korrelált, valamint teljes korrelálatlan érzékenységi indexek abszolút eltérése a pontos értéktől már $n = 2000$ mintaszám esetében is 0,1-nél kisebb mértékű, míg $n = 15\ 000$ mintaszám esetén alig pár századnyi.



3.5. ábra. A numerikusan, valamint az analitikusan számított teljes korrelált (fekete), valamint teljes korrelálatlan (piros szaggatott) érzékenységi indexek abszolút eltérése.

A 3.3. táblázat oszlopai a nemlineáris tesztfeladat x_1 , x_2 , stb. változóinak felelnek meg. Az első sorban $n = 15\,000$ mintaszám mellett numerikusan számított, valamint az analitikusan (zárójelben) számított teljes korrelált érzékenységi indexek szerepelnek, azaz a változó fontossága a modellre nézve, ha figyelembe vesszük az összes többi változóval vett kölcsönhatását. A második, harmadik, stb. sorokban azok a feltételes érzékenységi indexek szerepelnek, melyeket egy, majd kettő, stb. változó lineáris hatásának lecsatolásával nyertünk. A változók egymás utáni lecsatolásának sorrendje tetszőleges, a bemutatott példában mindig az eggyel kisebb indexű változó hatását csatoltam le. Az utolsó sorban látható a hat változó teljes korrelálatlan érzékenységi indexe, amely tehát nem más, mint annak a mérőszáma, hogy az adott változó mekkora hatást gyakorol a modelleredmény varianciájára, ha magáról a változóról az összes többi változóval vett lineáris hatását leválasztjuk.

3.2. A HDMR-módszer alkalmazása korrelált bizonytalan paraméterek hatásának vizsgálatára.

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
$S_1^{\text{T-C}}$ 0,278 (0,268)	$S_2^{\text{T-C}}$ 0,277 (0,268)	$S_3^{\text{T-C}}$ 0,274 (0,292)	$S_4^{\text{T-C}}$ 0,276 (0,292)	$S_5^{\text{T-C}}$ 0,454 (0,434)	$S_6^{\text{T-C}}$ 0,454 (0,434)
S_{1-6} 0,278 (0,268)	S_{2-1} 0,277 (0,268)	S_{3-2} 0,274 (0,292)	S_{4-3} 0,228 (0,244)	S_{5-4} 0,454 (0,434)	S_{6-5} 0,102 (0,097)
S_{1-6-5} 0,278 (0,268)	S_{2-1-6} 0,277 (0,268)	S_{3-2-1} 0,274 (0,292)	S_{4-3-2} 0,228 (0,244)	S_{5-4-3} 0,454 (0,434)	S_{6-5-4} 0,103 (0,097)
$S_{1-6-5-4}$ 0,278 (0,268)	$S_{2-1-6-5}$ 0,277 (0,268)	$S_{3-2-1-6}$ 0,275 (0,292)	$S_{4-3-2-1}$ 0,228 (0,244)	$S_{5-4-3-2}$ 0,429 (0,434)	$S_{6-5-4-3}$ 0,102 (0,097)
$S_{1-6-5-4-3}$ 0,278 (0,268)	$S_{2-1-6-5-4}$ 0,277 (0,268)	$S_{3-2-1-6-5}$ 0,274 (0,292)	$S_{4-3-2-1-6}$ 0,227 (0,244)	$S_{5-4-3-2-1}$ 0,454 (0,434)	$S_{6-5-4-3-2}$ 0,102 (0,097)
$S_1^{\text{T-UC}}$ 0,278 (0,268)	$S_2^{\text{T-UC}}$ 0,278 (0,268)	$S_3^{\text{T-UC}}$ 0,239 (0,244)	$S_4^{\text{T-UC}}$ 0,228 (0,244)	$S_5^{\text{T-UC}}$ 0,097 (0,097)	$S_6^{\text{T-UC}}$ 0,102 (0,097)

3.3. táblázat. A nemlineáris tesztfeladathoz tartozó, numerikusan és analitikusan (zárójelben) számolt teljes korrelált, feltételes, valamint korrelálatlan érzékenységi indexek értékei.

Az eredmények azt mutatják, hogy az x_5 és x_6 változóknak nagy, közel 0,5 teljes korrelált érzékenységi indexe mellé egy jóval kisebb (0,1) teljes korrelálatlan érzékenységi index társul. Ennek oka egyfelől a modell nemlinearitása, másfelől a változók közötti erős korreláció jelenléte. A teljes korrelálatlan érzékenységi indexek közel 10%-os értéke azt mutatja, hogy jelentős önálló hatása van minden változónak a modelleredmény bizonytalanságára. A táblázatban az x_1 és x_2 változók többi változóval vett lineáris függetlensége is megmutatkozik: egyfelől ezen változók érzékenységi indexei a dekorrelációs eljárás során változatlanok maradtak, másfelől a többi változóról ezen két változó hatásának lecsatolása nem okozott változást az egyes feltételes érzékenységi indexek értékében.

A példák egyfelől arra szolgáltak hogy hangsúlyozzam, pusztán a korrelált vagy korrelálatlan teljes érzékenységi index ismeretében nem vonhatunk le következtetéseket egy adott változó fontosságát illetően még a legegyszerűbb lineáris modellek esetében sem, hanem az érzékenységi indexek együttes vizsgálata szükséges. Másfelől ezen példákon keresztül szemléltettem a program működésének helyességét és mutattam be az érzékenységi indexek konvergenciájának vizsgálatát a mintaszám függvényében.

3.2.5. A lokális és globális érzékenységi indexek összehasonlítása

Munkám során definiáltam a korrelált és korrelálatlan lokális érzékenységi indexeket, kitértem meghatározásuk részleteire, valamint példákön is szemléltettem a lokális érzékenységi indexek ilyen jellegű megkülönböztetésének fontosságát. Az eredményeimet a következő két alfejezetben foglalom össze.

A korrelált és korrelálatlan lokális érzékenységi indexek értelmezése

A *Felhasznált módszerek* c. fejezetben ismertettem a lokális érzékenységi együttthatók fogalmát, illetve az f függvény lineáris közelítését az \mathbf{x}^* pontban:

$$\tilde{f}(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}^*) + \sum_{i=1}^n \mathbf{s}_i^{\text{loc}}(x_i - x_i^*).$$

Az f függvény lokális bizonytalanága az \mathbf{x}^* pontban az \tilde{f} varianciájaként értelmezhető:

$$V(\tilde{f}) = V\left(f(\mathbf{x}^*) + \sum_{i=1}^n \mathbf{s}_i^{\text{loc}}(x_i - x_i^*)\right) = V\left(\sum_{i=1}^n \mathbf{s}_i^{\text{loc}}x_i\right).$$

A lokális érzékenységi indexek definícióját egyelőre független modellváltozók esetén ismertettem. Reakciókinetikai égési mechanizmusok vizsgálatakor azonban számolnunk kell azzal, hogy a modellben szereplő változóink együttes normális eloszlást követnek, továbbá a változók erősen korreláltak. A továbbiakban a lokális érzékenységi együttthatók értelmezése a céloom együttes normális eloszlást követő modellváltozók esetén.

Lokális érzékenységanalízis során ritka az olyan jellegű vizsgálat, hogyan változik a lokális érzékenységi indexek értéke, ha figyelembe vesszük a változók között fellépő korrelációt. *Tomlin és Turányi (14)* vizsgálták korrelált változók esetén a lokális érzékenységi indexek meghatározását, azonban a változók közötti korreláció szerepét már nem.

A következőkben értelmezni fogom a korrelált lokális érzékenységi indexek fogalmát, majd bevezetem a korrelálatlan érzékenységi indexek fogalmát.

A modellben szereplő (x_1, x_2, \dots, x_n) változókhoz tartozó lokális érzékenységi indexek értelmezhetőek úgy, mint a modellt közelítő lineáris \tilde{f} függvény (x_1, x_2, \dots, x_n) változóihoz tartozó globális érzékenységi indexek. Sobol' definíciójára támaszkodva (l. 2.21. definíciót) az egyes lokális érzékenységi indexek:

$$S_i^{\text{loc}} = \frac{V(\tilde{f}|x_i)}{V(\tilde{f})}, \quad (3.3)$$

ahol $V(\tilde{f}|x_i)$ az x_i változóhoz tartozó feltételes variancia.

Tegyük fel, hogy a modell változói normális eloszlást követnek, azaz $\mathbf{x} \sim \mathcal{N}(\mathbf{m}, \mathbf{C})$, ahol $\mathbf{C} \in \mathbb{R}^{n \times n}$ az eloszláshoz tartozó kovarianciamátrix. A korrelált lokális érzékenységi index megmutatja az egyes változók hatását a modelleredmény bizonytalanságára, amennyiben figyelembe vesszük az adott változó összes többi változóval vett lineáris kapcsolatát. Ahogy a (2.12) egyenletben bevezettük, a modelleredmény \mathbf{x}^* -beli lineáris közelítése, \tilde{f} , nem más, mint normális eloszlású változók súlyozott összege, vagyis a lineáris approximációhoz tartozó variancia:

$$V(\tilde{f}) = (\mathbf{s}^{\text{loc}})^T \mathbf{C} (\mathbf{s}^{\text{loc}}) = \sum_{i=1}^n (\mathbf{s}_i^{\text{loc}})^2 C_{ii} + \sum_{i=2}^n \sum_{j=1}^{i-1} (\mathbf{s}_i^{\text{loc}}) (\mathbf{s}_j^{\text{loc}}) C_{ij}. \quad (3.4)$$

Ezek alapján tehát értelmezhető együttes normális eloszlást követő változók esetén a korrelált lokális érzékenységi index fogalma.

3.2.1. Definíció. *Korrelált változójú modellek esetén az egyes változókhoz tartozó korrelált lokális érzékenységi index*

$$S_i^{\text{loc-C}} = \frac{V(\tilde{f}|x_i)}{V(\tilde{f})} = \frac{\left((\mathbf{s}_i^{\text{loc}})^2 C_{ii} + \sum_{j \neq i} (\mathbf{s}_i^{\text{loc}}) (\mathbf{s}_j^{\text{loc}}) C_{ij} \right)}{\sum_{i=1}^n (\mathbf{s}_i^{\text{loc}})^2 C_{ii} + \sum_{i=2}^n \sum_{j=1}^{i-1} (\mathbf{s}_i^{\text{loc}}) (\mathbf{s}_j^{\text{loc}}) C_{ij}}. \quad (3.5)$$

Megjegyezzük, hogy amennyiben a (3.5) egyenletben a \mathbf{C} mátrix főátlón kívüli elemei nullák, azaz a változók korrelálatlanok, a (3.5) egyenlet a (2.13) egyenletté redukálódik.

A korrelálatlan lokális érzékenységi index megmutatja az egyes változók hatását a modelleredmény bizonytalanságára, amennyiben a változóról lecsatoljuk az összes többi változóval vett lineáris hatást. Ennek meghatározásához először is vezessük be a következő \mathbf{D} mátrixot, $D_{ij} = C_{ij} (\mathbf{s}_i^{\text{loc}}) (\mathbf{s}_j^{\text{loc}})$. Ez a \mathbf{D} mátrix megfeleltethető együttes normális eloszlású $\hat{\mathbf{x}} = (\hat{x}_1, \hat{x}_2, \dots, \hat{x}_n)$ változók kovarianciamátrixának. A korrelálatlan érzékenységi indexek definíció szerint megegyeznek a következő hányados értékével:

$$S_i^{\text{loc-UC}} = \frac{V(\tilde{f}(\mathbf{x}) | \overline{\hat{x}_i})}{V(\tilde{f}(\mathbf{x}))}, \quad (3.6)$$

ahol $\overline{\hat{x}_i}$ az a normális eloszlású változó, melyet úgy kaptunk meg, hogy az \hat{x}_i változóról lecsatoltuk az összes többi változóval vett lineáris hatást. Az $\overline{\hat{x}_i}$ okozta bizonytalanság meghatározásához a 2.5. fejezetben ismertetett Rosenblatt-transzformációt használjuk

fel. A Rosenblatt-transzformáció explicit megadható normális változók esetében, így az $\overline{\hat{x}}_i$ változóhoz tartozó feltételes variancia

$$V(\tilde{f}(\mathbf{x}) | \overline{\hat{x}}_i) = \frac{|\mathbf{D}|}{|\mathbf{D}_{ii}^n|}, \quad (3.7)$$

ahol $|\mathbf{D}|$ a \mathbf{D} mátrix determinánsát, míg $|\mathbf{D}_{ii}^n|$ a \mathbf{D} mátrix \mathbf{D}_{ii} eleméhez tartozó aldeteminánsát jelöli. A fenti feltételes variancia értékét osztva a lineáris approximáció varianciájával, megkapjuk a korrelálatlan érzékenységi index értékét.

3.2.2. Definíció. *Korrelált változójú modellek esetén az egyes változókhöz tartozó korrelálatlan lokális érzékenységi index*

$$S_i^{loc-UC} = \frac{|\mathbf{D}|}{|\mathbf{D}_{ii}^n| V(\tilde{f}(\mathbf{x}))}. \quad (3.8)$$

A lokális és globális érzékenységi indexek összehasonlítása egy tesztpéldán

A 3.2.4. alfejezetben négy lineáris tesztfeladatot mutattam be a globális érzékenységi indexek konvergenciájának vizsgálata kapcsán. Ezen feladatok esetében a lokális és a globális érzékenységanalízis elvégzése ekvivalens, hiszen a lokális érzékenységi indexek számításának alapját képező lineáris közelítés ezen esetekben megegyezik magával az eredeti függvénnyel. A parciális derivált függvények állandó függvények, a lineáris approximáció független a nominális értelmezési tartománybeli pont helyzetétől (az első tesztfeladat esetén $s_1^{loc} = 2$, $s_2^{loc} = 3$, $s_3^{loc} = 5$, míg a 2–4-es tesztfeladatok esetén $s_1^{loc} = s_2^{loc} = s_3^{loc} = 1$).

Az ötödik, nemlineáris tesztfeladat során az $f(\mathbf{x}) = x_1x_2 + x_3x_4 + x_5x_6$ függvényt vizsgáltam. Adott $\mathbf{x}^* = (x_1^*, x_2^*, \dots, x_6^*)$ pontban a függvény lineáris közelítése

$$\tilde{f}(\mathbf{x}^*, \mathbf{x}) = x_2^*x_1 + x_1^*x_2 + x_4^*x_3 + x_3^*x_4 + x_6^*x_5 + x_5^*x_6. \quad (3.9)$$

Mivel a lineáris approximáció az $\mathbf{x}^* = \mathbf{0}$ pontban az azonosan 0 függvényt adná eredményül, így ebben a pontban lokális érzékenységanalízist nem tudunk végezni. A továbbiakban tegyük fel, hogy $\mathbf{x}^* \neq \mathbf{0}$, ekkor a lineáris approximációt megadó \tilde{f} függvény szórásnégyzete $V(\tilde{f}(\mathbf{x}^*, \mathbf{x})) = \|\mathbf{x}^*\|_2^2 + 2x_3^*x_4^* + 2x_5^*x_6^*$. A megfelelő korrelált érzékenységi indexek ezek alapján:

$$S_1^C = \frac{(x_2^*)^2}{V(\tilde{f})}, \quad S_2^C = \frac{(x_1^*)^2}{V(\tilde{f})}, \quad S_3^C = \frac{(x_4^* + 0,3x_3^*x_4^*)^2}{V(\tilde{f})},$$

$$S_4^C = \frac{(x_3^* + 0,3x_3^*x_4^*)^2}{V(\tilde{f})}, \quad S_5^C = \frac{(x_6^* + 0,8x_5^*x_6^*)^2}{V(\tilde{f})}, \quad S_6^C = \frac{(x_5^* + 0,8x_5^*x_6^*)^2}{V(\tilde{f})}.$$

Mivel a nemlineáris tesztfeladathoz tartozó \tilde{f} lineáris approximációs függvény az \mathbf{x}^* pont kis környezetében közelíti csak jól az eredeti függvényt, így a lokális érzékenységi indexek az értelmezési tartomány \mathbf{x}^* pontjának eme szűk környezetére jellemzők. A lokális korrelált érzékenységi indexek megmutatják az egyes változók hatását a modell szórásnégyzetére, a változó összes többi változóval vett lineáris kölcsönhatását figyelembe véve az \mathbf{x}^* pontban.

A következő bekezdésben összehasonlítom a globális érzékenységszámítás eredményét (1. 3.3. táblázat) a lokális érzékenységszámítással. A globális vizsgálat eredményei rávilágítanak arra, hogy az x_1 , x_2 , az x_3 , x_4 és x_5 , x_6 változók a modellben egyforma jelentőséggel bírnak. Ugyanezt a tulajdonságát a modell-változóinak a lokális érzékenységszámítás nem képes kimutatni. Egyedül abban az esetben juthatunk ilyen következtetésre, amennyiben a lokális approximációt az $\mathbf{x}^* = (x_1^*, x_1^*, x_3^*, x_3^*, x_5^*, x_5^*)$ pontban készítjük el. A lokális korrelálatlan érzékenységi indexek az egyes változók hatását mutatják meg a modelleredmény bizonytalanságára úgy, hogy az adott változóról az összes többi változóval vett kölcsönhatását lecsatoljuk. A lokális korrelálatlan érzékenységi indexek a definíció alapján

$$S_1^{UC} = \frac{(x_2^*)^2}{V(\tilde{f})}, \quad S_2^{UC} = \frac{(x_1^*)^2}{V(\tilde{f})}, \quad S_3^{UC} = \frac{(1 - 0,3)^2 (x_4^*)^2}{V(\tilde{f})},$$

$$S_4^{UC} = \frac{(1 - 0,3)^2 (x_3^*)^2}{V(\tilde{f})}, \quad S_5^{UC} = \frac{(1 - 0,8)^2 (x_6^*)^2}{V(\tilde{f})}, \quad S_6^{UC} = \frac{(1 - 0,8)^2 (x_5^*)^2}{V(\tilde{f})}.$$

A lokális korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexek értéke megegyezik az x_1 és x_2 változók esetében, ami azt mutatja, hogy ezen változóknak nincs kölcsönhatása a modell többi változójával. A lokális analízis a globális analízissel szemben nem tud rávilágítani az egyes változók szerepének szimmetriájára még ebben a legegyszerűbb nemlineáris modellben sem.

Analitikusan meghatároztam a lokális korrelált, valamint lokális korrelálatlan érzékenységi indexeket a fenti nemlineáris tesztfeladat esetén. A lokális analízis eredménye

rá tudott világítani az x_1 és x_2 változók összes többi változótól vett függetlenségére, azonban ez a vizsgálat nem alkalmas arra, hogy feltérképezze az egyes változók fontosságának hasonlóságát és szimmetriáját a megadott modellben, holott az általunk vizsgált modell az egyszerűbb, szimmetrikus modellek közé tartozott. Ugyan egy lokális érzékenységanalízis elvégzése számításidő tekintetében mindig sokkal olcsóbb, mint egy globális vizsgálat, számolnunk kell azonban azzal a ténnyel, hogy a változók fontosságáról, érzékenységről megszerzett információk csak az értelmezési tartomány megadott pontjára, illetve annak egy környezetére vonatkoznak. Lokális érzékenységanalízist alkalmazni akkor hasznos, ha a modell változóinak értéke nagy valószínűséggel egy nominális érték szűk környezetébe esik és a változók szórása kicsi. A lokális érzékenységanalízis egy olcsó eljárás és sok esetben kielégítő eredményeket ad, azonban a modell változóinak szerepét és hatásuk egymáshoz való viszonyát csak globális érzékenységanalízis segítségével érthetjük meg.

3.3. Gyulladásí idő vizsgálata hidrogén–levegő égési modell alkalmazásával

Munkám során először egy hidrogén–levegő égési modell érzékenységtanalízisét végeztem el különböző kísérleti körülmények között. A vizsgálatok eredményét a következő két alfejezetben foglalom össze.

Az első alfejezetben bemutatom egy hidrogénégési modell paramétereit* korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexeinek vizsgálatát, melyeket egy sztöichiometrikus hidrogén–levegő-elegy gyulladásiidő-modelljének felhasználásával kaptunk. Ezen eredményeket 2015-ben közöltük (5).

A második alfejezetben egy kibővített hidrogénégési modell paramétereinek korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexeinek vizsgálatát mutatom be. A vizsgálat célja a falreakciók szerepének vizsgálata volt a robbanási határok közelében. Ahogy látni fogjuk, az eredmények azt tükrözik, hogy ezen falreakciók szerepe a harmadik robbanási határ körül jelentős, ezért szükségszerű ezen reakciók égési modellekbe való beépítése. A kutatás eredményeit 2017-ben közöltük (2).

3.3.1. Hidrogénégési modell vizsgálata érzékenységtanalízissel

Vizsgálatunk során a *Varga és munkatársai* által 2015-ben közölt (10) modellt használtuk. A modell fejlesztése során a paraméterek prior bizonytalansági tartományán belül (l. 3.1. alfejezet és *Függelék*) egy optimalizációs eljárás keretében paraméterbecslés történt. A paraméterek becslése 2898 kísérleti adatpont alapján történt és minden olyan paramétert becsültek az optimalizáció során, amelyre a rendelkezésre álló kísérleti adatok alapján kellő pontossággal lehetőség volt. Ennek eredményeként 33 paraméter értékét becsülték, köztük 11 elemi reakció $\alpha = \ln A$, n , és $\varepsilon = E/R$ Arrhenius-paramétereit és három harmadiktest-ütközési paramétert: az argon (Ar), hidrogén (H_2), és a víz (H_2O) anyagfajták ütközési paramétereit, amelyek a $H + O_2 + M = HO_2 + M$ reakcióhoz tartoznak.

*A félreértések elkerülése végett szeretném hangsúlyozni, hogy a korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexeket ezidáig egy modell változóira definiáltuk. Az általam vizsgált égési modellek esetében az érzékenységtanalízist Arrhenius-paraméterekre, valamint harmadiktest-ütközési paraméterekre végeztem el. Ezen paraméterek értéke bizonytalan, azonban a kémiai helyes szóhasználat továbbra is a paraméter kifejezés ezekre a mennyiségekre. Egy égési modell változója alatt a számított hőmérsékletet, koncentrációt, nyomást, stb. értik. Emiatt a vizsgált égési modellek bemutatása során a paraméterek kifejezést fogom használni.

Az optimalizációs eljárás eredményeként a paraméterek posterior bizonytalansági tartományát is meghatározták, melyet a paraméterek közös kovarianciamátrixával írtak le. Ezen paraméterek eloszlásáról feltételezzük, hogy együttes normális eloszlást követ. Az illesztett paraméterek kovarianciamátrixát a (10) közlemény elektronikus mellékleteként közölték. A paraméterek kovarianciamátrixából láthatjuk, hogy erős korreláció áll fenn az egyazon elemi reakcióhoz tartozó Arrhenius-paraméterek között, ahogy ez az Arrhenius-egyenlet alapján várható (10). A paraméterek posterior bizonytalansága a nagy számú indirekt mérési eredményre támaszkodó optimalizációs eljárás eredményeként kicsi, és a modell paramétereit között jellemzően erős korreláció áll fenn. A vizsgált modell paramétereit, valamint a paraméterek sorszámát a 3.4. táblázat tartalmazza.

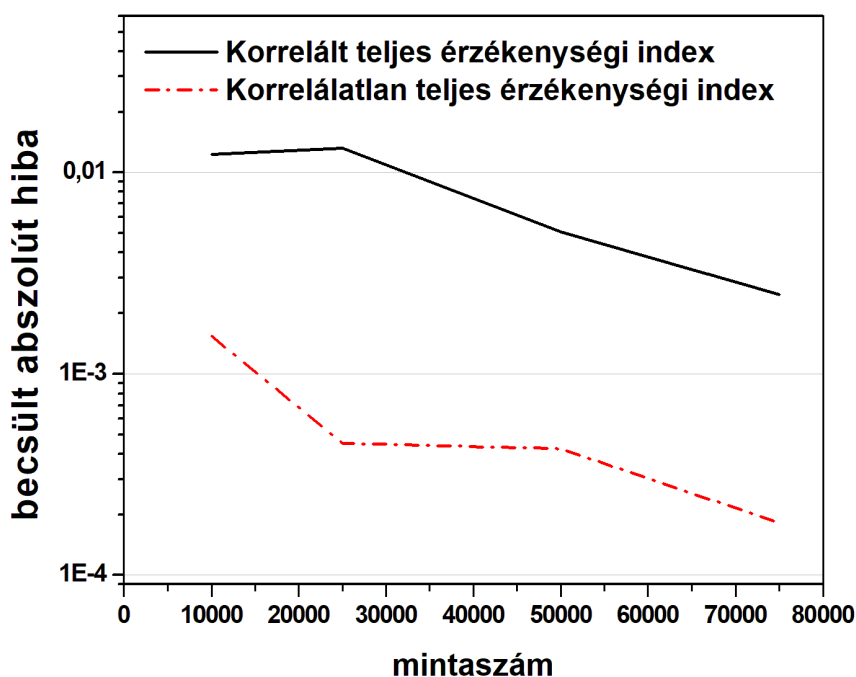
	Reakció	Paraméter		Reakció	Paraméter
1	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	$\ln A$	18	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$\ln A$
2	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	n	19	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	n
3	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	E/R	20	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	E/R
4	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	$\text{LP } \ln A$	21	$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$	$\ln A$
5	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	$\text{LP } n$	22	$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$	E/R
6	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	$m \text{ H}_2$	23	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\ln A$
7	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	$m \text{ H}_2\text{O}$	24	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	n
8	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	$m \text{ Ar}$	25	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	E/R
9	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$	$\ln A$	26	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$\ln A$
10	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$	n	27	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	n
11	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$	E/R	28	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	E/R
12	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$\ln A$	29	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$\text{LP } \ln A$
13	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	n	30	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$\text{LP } n$
14	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	E/R	31	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$\text{LP } E/R$
15	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	$\ln A$	32	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$\ln A$
16	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	n	33	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	E/R
17	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	E/R			

3.4. táblázat. A hidrogénégési modell paramétereit. Az egyes paraméterek előtt szereplő LP kifejezés az alacsony nyomású határértékhez tartozó reakciósebességi együtthatóhoz tartozó Arrhenius-paramétereket jelöli.

Kiszámítottuk a hidrogénégési modell paramétereinek korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexeit egy sztöichiometrikus hidrogén–levegő-elegy gyulladásiidő-modelljének felhasználásával. A szimulációs körülmények a *Cheng és munkatársai* által végzett mérések egyikének felelnek meg (48), amelyek során a gyulladási időt a nyomás idő

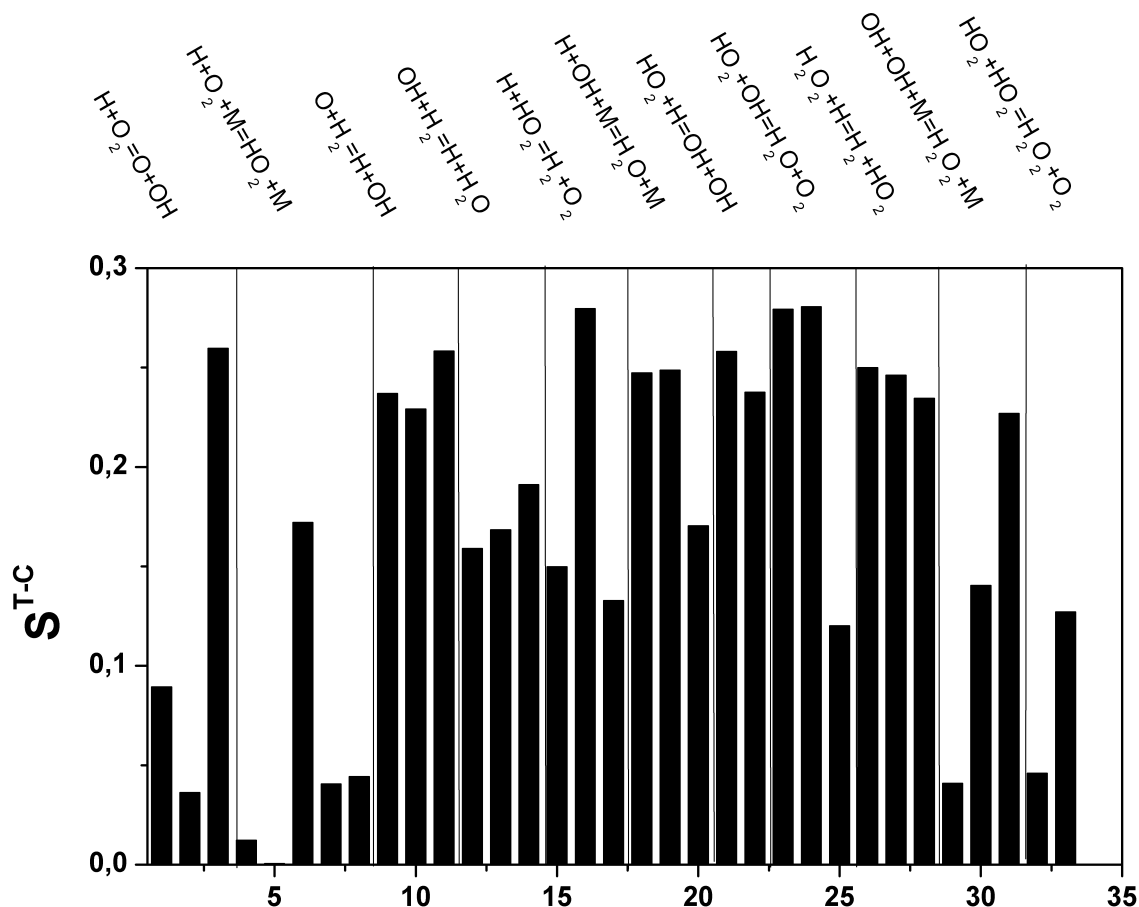
szerinti deriváltjának a maximuma azonosításával határozták meg. A kísérlet kezdeti körülményei $T_0 = 1292$ K, $p_0 = 1,864$ atm voltak. A kiindulási elegy sztöchiometrikus és az elegyet 90%-ban argon gázzal hígították. A gyulladásí idő szimulációját homogén, adiabatikus modell alapján végeztük a CHEMKIN-II programcsomag SENKIN programja (49) segítségével. Az integrálási abszolút (ATOL) és relatív (RTOL) hibahatárokat kis értékre állítottuk be (ATOL= 10^{-20} , RTOL= 10^{-9}) ezzel biztosítva, hogy kicsi legyen a szimuláció numerikus hibája.

A vizsgált paraméterek teljes érzékenységi indexeinek konvergenciáját folyamatos mintaszám-növelés mellett vizsgáltuk. 10 000, 25 000, 50 000, 75 000 valamint 100 000 elemű, együttes normális eloszlást követő, a kovarianciamátrix alapján generált minták alapján vizsgáltuk az adott mintaszám mellett és az $n = 100\ 000$ mintaszám mellett kapott érzékenységi indexek abszolút eltérését. Az abszolút eltérések maximumát adott mintaszám mellett a 3.6. ábrán láthatjuk.



3.6. ábra. Az x -tengelyen megadott mintaszámmal és az $n = 100\ 000$ mintaszámmal számított érzékenységi indexek legnagyobb abszolút eltérései korrelált teljes indexekre (fekete) valamint korrelálatlan teljes indexekre (piros szaggatott).

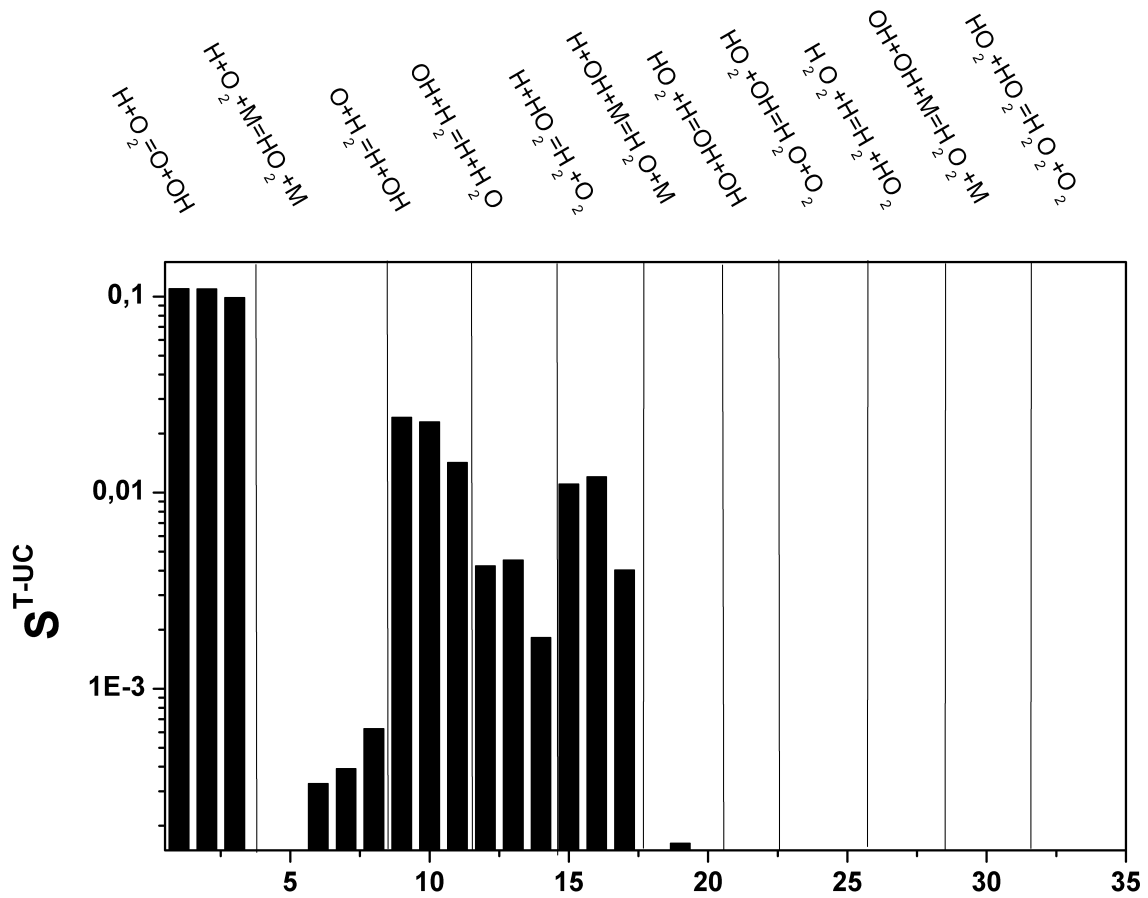
A 100 000 elemű mintán elvégzett érzékenységanalízis eredményét a 3.7. és 3.8. ábrákon mutatom be. Mindkét ábrán az x -tengelyen a vizsgált hidrogénégési modell paramétereinek sorszáma szerepel. A 3.7. ábrán az egyes oszlopok a teljes korrelált érzékenységi indexek értékét adják meg, míg a 3.8. ábrán a teljes korrelálatlan érzékenységi indexek értékeit. Az oszlopok felett a könnyebb átláthatóság érdekében mindkét esetben feltüntettem, hogy az adott paraméter melyik elemi reakcióhoz tartozik.



3.7. ábra. A hidrogénégési modell 33 paraméterének korrelált teljes érzékenységi indexei. A paraméterek számozását a 3.4. táblázat tartalmazza, a megfelelő reakciólépések az ábra tetején láthatóak.

Megjegyezzük, hogy nincsenek olyan paraméterek, amelyek érzékenységi indexe (akár korrelált, akár korrelálatlan) közel 1 lenne, azaz nincs olyan paraméter, mely egymaga meghatározná a modelleredmény bizonytalanságát. A paraméterek jelentős része 0,1-nél nagyobb korrelált érzékenységi indexszel rendelkezik. Azok a reakciók tűnnek kiemelkedően fontosnak, amelyek tartalmazzák a HO₂ és H₂O₂ anyagfajtákat. Ez a következtetés azonban kémiai szempontból nem helyes, ugyanis magas hőmérsékleten

és viszonylag alacsony nyomáson ezen anyagfajtákat tartalmazó reakciók a hidrogén égése során nem fontosak.



3.8. ábra. A hidrogénégési modell 33 paraméterének korrelálatlan teljes érzékenységi indexei. A paraméterek számozását a 3.4. táblázat tartalmazza, a megfelelő reakciólépések az ábra tetején láthatóak. A könnyebb ábrázolhatóság érdekében az értékeket logaritmikus skálán tüntettük fel.

Tisztább képet kapunk az egyes reakciók fontosságáról a teljes korrelálatlan érzékenységi indexek vizsgálatával. A fent említett HO_2 és H_2O_2 anyagfajtákat tartalmazó reakciók korrelálatlan érzékenységi indexei szinte kivétel nélkül nullához közeli értékek. Ebből arra a következtetésre jutunk, hogy ezen paraméterek hatása a gyulladásási idő számítására csak a többi paraméterrel vett korrelációjuk révén válik jelentőssé és a független hozzájárulásuk az eredmény varianciájához elenyésző.

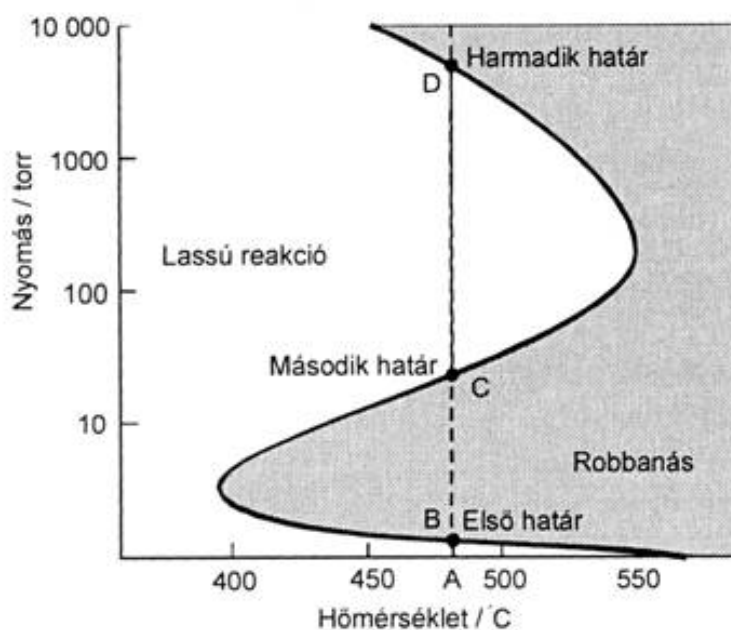
A legnagyobb teljes korrelálatlan érzékenységi indexekkel rendelkező paraméterek a $H + HO_2 = H_2 + O_2$ lánckezdő reakcióhoz, valamint a $H + O_2 = O + OH$, $O + H_2 = H + OH$ és $OH + H_2 = H + H_2O$ lánclágazó reakciókhoz tartoznak. Mivel ezen reakciók paramétereinek korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexei is jelentősek,

ezeket a reakciókat azonosíthatjuk úgy, mint meghatározó szerepű reakciók a megadott kísérleti körülmények mellett. Ezek a reakciók az égéskémiai tankönyvek szerint a hidrogén gyulladása és égése során valóban a legfontosabb szerepet játszó elemi reakciók (50).

A fenti érzékenységanalízis eredménye alapján hangsúlyozzuk, hogy a paraméterek közötti korreláció figyelembe vétele mellett pusztán a korrelált érzékenységi indexek vizsgálata a korrelálatlan párjaik nélkül félreértéshez, a modell paramétereinek hibás rangsorolásához vezethet. A korrelált érzékenységi indexek értéke alapján ugyan leszűrhető a paraméterek egy fontossági sorrendje, de az önálló hatás, és a többi változóval vett korreláció hatásának szerepe csak a korrelált és korrelálatlan indexek együttes vizsgálatán keresztül állapítható meg.

3.3.2. Hidrogénégési modell vizsgálata robbanási határok közelében

A hidrogén–oxigén gázelegy égésének viselkedése nagyban függ a nyomástól és a hőmérséklettől. A nyomástól és a hőmérséklettől függően a gázelegy lehet nemreaktív, lejátszódhat lassú reakció, vagy hirtelen robbanás. Sztöichiometrikus elegy ($2 \text{H}_2 + \text{O}_2$) esetén a viszonyokat a *Pilling és Seakins* (13) tankönyvből származó 3.9. ábra szemlélteti. Az ábrán láthatjuk, hogy a nyomás és a hőmérséklet is jelentősen befolyásolja a robbanás bekövetkezését, illetve annak elmaradását.



3.9. ábra. A hidrogén-oxigén reakció robbanási határai a hőmérséklet és a nyomás függvényében. Az ábra *Pilling és Seakins* (13) tankönyvből származik.

Az első robbanási határ mentén a sztöichiometrikus hidrogén–oxigén elegy égésének viselkedése jól ismert, azonban a harmadik robbanási határ mentén az egyes reakciók fontosságáról alkotott vélemények eltérőek. Az égés során keletkező gyököknek a kísérletekben használt üveg-, illetve kvarcedények falához tapadásának szerepe az elmúlt években is vitatott kérdés volt. *Sanchez és munkatársai* 2014-ben megjelent cikkükben (51) ezen láncvégződési falreakcióknak nem tulajdonítottak jelentős szerepet. Velük ellentétben *Wang és Law* 2013-ban közölt cikkükben (52) azt hangsúlyozták, hogy az egyes gyököknek az adszorpciója a reaktor falára jelentős szerepet tölt be a robbanási határok közelében.

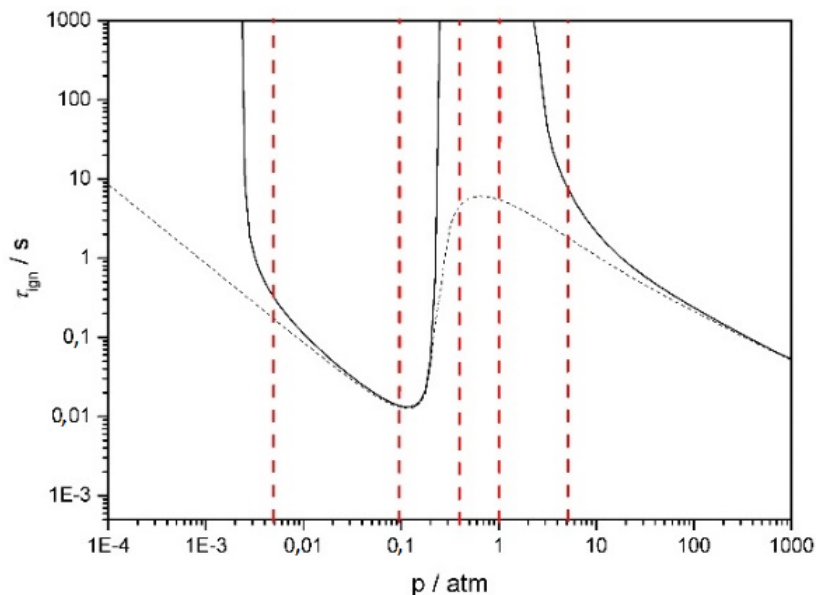
Célunk volt a harmadik robbanási határ közelében az egyes gyökök adszorpciójának fontosságát megvizsgálni érzékenységanalízis segítségével. Azt tanulmányoztuk, hogy mekkora a szerepe a gyökmegkötési reakcióknak a robbanási határ alatt, illetve felett.

A korábban vizsgált hidrogénégési mechanizmust (10) kibővítettük további öt, az egyes anyagok adszorbeálódását leíró reakcióval. Ezen falreakciókat *Wang és Law* (52) alkalmazták a modelljükben a következő gyökök esetén: H, O, OH, HO₂ és H₂O₂. Ezeket a reakciókat elsőrendű reakcióként kezelték, lehetővé téve ezzel a gyulladásí idő térben homogén szimulációját. A többi anyagfajta tapadási együtthatója kicsi, így ezen anyagfajták esetén a falreakciók reakciósebességi együtthatójának értéke közel nulla, falhoz adszorbeálódásuk szerepe elhanyagolható. A falreakciók reakciósebességi együtthatója függ a hőmérséklettől: $k(T) = AT^n$ alakú. Az öt reakció A és n paramétereinek értékét a 3.5. táblázat tartalmazza. Mivel az irodalomban nem volt fellelhető információ az egyes falreakciók bizonytalanságáról, így az A Arrhenius-paraméterek 3σ bizonytalanságát hőmérséklettől függetlenül 20%-nak választottuk minden falreakció esetében. Feltettük továbbá, hogy a falreakciókhoz tartozó tíz Arrhenius-paraméter a modell többi változójától független. A falreakciók $n = 0,5$ paramétereit a gázkinetika elméletéből következnek és ezeket bizonytalanság nélküli paraméternek tekintettük.

Reakció	A/ s^{-1}	n
H \rightarrow fal	2,9496	0,5
O \rightarrow fal	0,7374	0,5
OH \rightarrow fal	0,7152	0,5
HO ₂ \rightarrow fal	1,5402	0,5
H ₂ O ₂ \rightarrow fal	0,1517	0,5

3.5. táblázat. A falreakciók Arrhenius-paramétereinek értékei.

Sztöichiometrikus hidrogén–levegő elegyek gyulladásí idejének meghatározására homogén, izochor, adiabatikus szimulációkat végeztünk $T_0 = 800$ K kezdő hőmérséklettel különböző nyomásokon. Gyulladásí idő alatt a szimuláció kezdeti időpillanatának és a nyomás idő szerinti deriváltja maximumának időkülönbségét értjük. A 3.10. ábrán a szimulált gyulladásí idők (τ_{ign}) láthatóak a nyomás függvényében.



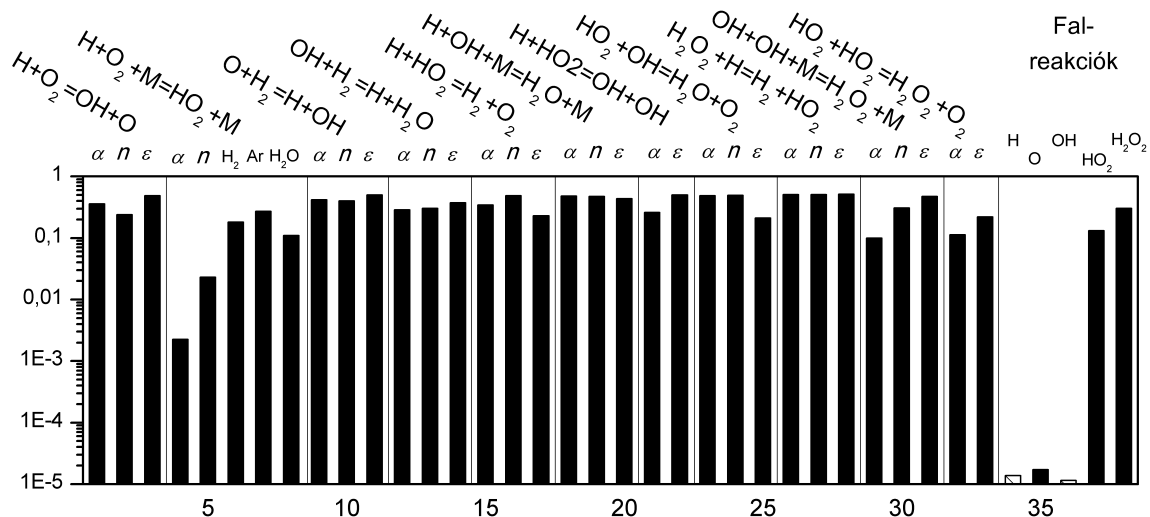
3.10. ábra. A falreakciók nélküli hidrogénégési mechanizmus alapján szimulált gyulladásási idő a nyomás függvényében (szaggatott fekete vonal), illetve a falreakciókkal kibővített mechanizmus alapján szimulált gyulladásási idők (folytonos fekete vonal). A függőleges piros szaggatott vonalak a bizonytalanságanalízisre kiválasztott öt különböző nyomásértéket jelzik.

Ahogy a 3.10. ábrán is látható, a falreakciók figyelembe vétele nélkül a hidrogénégési mechanizmus alapján szimulált eredmények szerint nincsenek robbanási határok, míg a falreakciókat figyelembe véve jól kivehető, éles robbanási határok jelennek meg. Öt különböző kezdeti nyomás értéket: 0,05, 0,1, 0,4, 1 és 5 atm határoztunk meg, amelyek a első-, második-, harmadik robbanási határok alatt, illetve felett helyezkednek el. A fenti öt kezdeti nyomás esetén megvizsgáltuk a hidrogénégési modell paramétereinek érzékenységét. Az első robbanási határ alatt a rendszer viselkedése élesen átvált a nem-robbanási tartományba, így itt a rendszer viselkedése nem vizsgálható a gyulladásási idők segítségével, emiatt az érzékenységanalízist ebben a tartományban nem tudtuk elvégezni.

100 000 elemű mintát generáltunk a paraméterek együttes eloszlásfüggvénye alapján, majd mind az öt kísérleti körülmény esetén szimuláltuk a gyulladásási időket a paraméterek megfelelő értékei mellett. Ezek után elvégeztük a modell 38 paraméterére a globális érzékenységanalízist és meghatároztuk a teljes korrelált, valamint korrelálatlan érzékenységi indexek értékét. A modell vizsgált paramétereit a kibővített Varga-mechanizmus (10) fontos reakcióinak paramétereit voltak, valamint az öt falreakció $\ln A$ Arrhenius-paramétereit. Az érzékenységi indexeket az $\ln A$, n , E/R , valamint

m harmadiktest-ütkezési paraméterekre határoztuk meg, a modell eredménye pedig a gyulladásí idő logaritmusá volt.

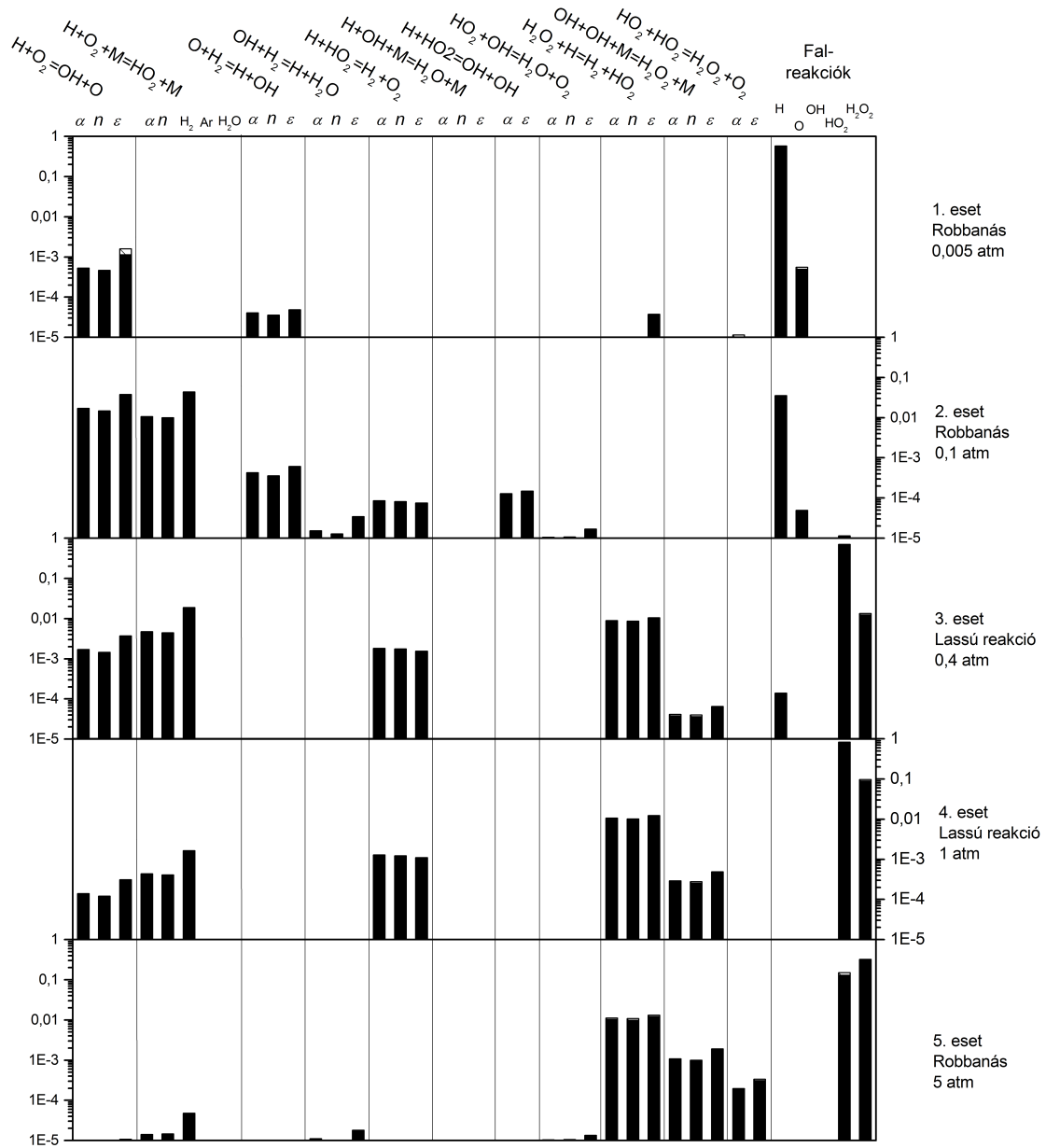
A korrelált érzékenységi indexek értéke hasonló képet mutat mind az öt kísérleti körülmény esetén. Példaként az 5 atm kezdeti nyomáson számított értékeket mutatom be a 3.11. ábrán.



3.11. ábra. A hidrogénégési modell 38 paraméterének korrelált érzékenységi indexei 5 atm kezdeti nyomásnál. A fekete oszlopok az elsőrendű korrelált érzékenységi együtthatókat adják meg, a tetejükön megjelenő sávos oszlopok a magasabbrendű tagok hozzájárulása a teljes érzékenységi index értékéhez. A paraméterek számozását a 3.4. táblázat tartalmazza. A megfelelő reakciólépések az ábra tetején láthatóak.

A paraméterek közötti erős korreláció következtében egy paraméter értékét megváltoztatva az összes többi paraméter értéke is változik. Az egyes paraméterek érzékenységi indexének hasonlósága arra enged következtetni, hogy a modell paraméterei az erős korrelációs struktúra révén inkább alkotnak korrelált csoportokat, mint önálló, izolált szerepű paramétereket. Ez az eredmény azt is jelenti, hogy a modelleredmény bizonytalansága csökkenthető azáltal, hogy szinte bármelyik paraméter bizonytalanságát csökkentjük. Az eredmények alapján leszűrhetjük azt a következtetést is, miszerint az egyes paraméterek értékének külön-külön hangolása a mérési eredmények reprodukálására nem szerencsés, hiszen egy változó értékének megváltoztatása a többi változó értékének módosulását vonhatja maga után.

Ez utóbbit a 3.12. ábrán mutatom be, ahol a teljes korrelálatlan érzékenységi indexek láthatóak.



3.12. ábra. A hidrogénégési modell 38 paraméterének korrelálatlan érzékenységi indexei a vizsgált, öt különböző kezdeti nyomású kísérleti körülménynél. A fekete oszlopok az elsőrendű korrelálatlan érzékenységi együtthatókat adják meg, a tetejükön megjelenő sávos oszlopok a magasabbrendű tagok hozzájárulása a teljes érzékenységi index értékéhez. A paraméterek számozását a 3.4. táblázat tartalmazza, a megfelelő reakciólépések az ábra tetején láthatóak. A könnyebb ábrázolhatóság érdekében az értékeket logaritmikus skálán tüntettem fel.

Ezek rávilágítanak a paraméterek önálló, egyedi hatására a modelleredmény bizonytalanságára. A legtöbb, nem falreakcióhoz tartozó paraméter teljes korrelálatlan érzékenységi indexe kicsi. Ennek oka az, hogy a korrelálatlan érzékenységi indexek csak a paraméterek bizonytalanságának egyedi, az összes többi paramétertől független ha-

tását mérik a modelleredmény bizonytalanságára. Ebből kifolyólag a korrelálatlannak tekintett paraméterértékek egy sokkal szűkebb tartományba esnek, mint az eredeti eloszlásnak megfelelő paraméterértékek tartománya, így csak kisebb mértékben járulnak hozzá a modelleredmény bizonytalanságához.

Annak ellenére, hogy a teljes korrelálatlan érzékenységi indexek értéke kicsi, a vizsgált kísérleti körülményeknél a kémiaailag fontos reakciók azonosításában a szerepük jelentős. Az első robbanási határ fölött (1. eset: $p_0 = 0,005$ atm, rövid gyulladásí idő) a $H + O_2 = OH + O$ láncelágazó reakciónak és az O valamint H gyökök falreakciójának van fontos szerepe a gyulladásnál. A második robbanási határ alatt (2. eset: $p_0 = 0,1$ atm, rövid gyulladásí idő) a gyulladásí időt a következő reakciók határozzák meg: $H + O_2 = OH + O$ és $O + H_2 = H + OH$ láncelágazó lépések, valamint a $H + HO_2 = H_2 + O_2$, $OH + OH + M = H_2O_2 + M$ és $H \rightarrow$ fal lánczáró reakciók. A HO_2 reaktivitása kisebb, mint a H és az O reaktivitása, emiatt a $H + O_2 + M = HO_2 + M$ és az $OH + OH = H + HO_2$ reakciók szintén fontos lánczáró reakciók.

Az első és második robbanási határok között robbanás következik be, és a fenti érzékenységanalízis során fontosnak talált reakciók valóban a jól ismert, kémiaailag fontos reakciók, így eredményeink az eddigi kémiai háttérismeretekkel egybevágunk.

A második robbanási határ fölé emelve a kezdeti nyomás értékét (3. eset: $p_0 = 3$ atm, hosszú gyulladásí idő) a paraméterek érzékenységi indexeinek értéke drasztikusan megváltozik. A $H + O_2 = OH + O$ és $H + O_2 + M = HO_2 + M$ továbbra is fontos reakciók, míg a $H_2O_2 + H = H_2 + HO_2$ mint új, fontos reakció tűnik fel. A falreakciók közül a HO_2 gyök és a H_2O_2 molekula reakciója válik fontossá. Az érzékenységi indexek alapján alkotott kép egybevág a harmadik robbanási határ alatti eredményekkel (4. eset: $p_0 = 1$ atm, hosszú gyulladásí idő).

A harmadik robbanási határ felett (5. eset: $p_0 = 5$ atm, rövid gyulladásí idő) a korábban fontos $H + O_2 = OH + O$, $O + H_2 = H + OH$ és $H + O_2 + M = HO_2 + M$ reakciók érzékenységi indexeinek értéke elhanyagolható. Az analízis eredményeként a fontos reakciók ennél a körülménynél: $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$, $H_2 + HO_2 = H_2O_2 + H$ és $H_2O_2 + M = OH + OH + M$. Ezek a reakciók a kis reaktivitású HO_2 gyököket nagy reaktivitású OH gyökökké alakítják át és lehetővé teszik a gyors robbanást. A fontos falreakciók a HO_2 és H_2O_2 gyökök adszorpcióját leíró reakciók, míg a H, O és OH

gyökök adszorpciójának szerepe elhanyagolható.

Elvégeztük a globális érzékenységanalízist 5 különböző kísérleti körülmény esetén. Célunk a harmadik robbanási határ alatt és fölött a falreakciók szerepének feltérképezése volt. Az eredményeink alátámasztják *Wang és Law* megállapítását (52), miszerint a harmadik robbanási határ közelében a falreakciók szerepe jelentős. Eredményeink jelentősége másfelől abban van, hogy a meghatározott érzékenységi indexek értéke, és az abból leszűrhető információk nemcsak a paraméterek egy rögzített, nominális értékére vonatkoznak, hanem a modell paramétereinek teljes értelmezési tartományára.

3.4. Gyulladásási idő vizsgálata szintézisgáz–levegő égési modell alkalmazásával

Kutatásom részét képezte egy szintézisgáz–levegő égési modell vizsgálata. Az első alfejezetben bemutatom egy szintézisgáz–égési modell paramétereinek korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexeinek vizsgálatát, melyeket egy sztöichiometrikus szintézisgáz–levegő-elegy gyulladásásiidő-modelljének felhasználásával kaptunk. A kutatás eredményeit 2016-ban közöltük (3).

A második alfejezetben a szintézisgáz–égési modell részletesebb vizsgálatát mutatom be. A korrelált és korrelálatlan globális érzékenységi indexek meghatározásán túl vizsgálom az egyes paraméterek további feltételes érzékenységi indexeit, valamint a globális érzékenységanalízis eredményeit összevetem lokális érzékenységanalízisbeli eredményekkel is. Ezen vizsgálatok eredményeit 2018-ban közöltük (1).

3.4.1. Szintézisgáz–égési modell vizsgálata érzékenységanalízissel

A szintézisgáz CO valamint H₂ és/vagy H₂O elegye, amely szén vagy biomassza elgázosításával nyerhető és a környezetbarát égetési módszerek egyik lehetséges tüzelőanyaga.

Vizsgálataink során a *Varga és munkatársai* által 2016-ban közölt (8) szintézisgáz–égési modellt használtuk. A modell fejlesztése során egy optimalizációs eljárás keretében 7195 kísérleti adatpont alapján minden olyan paramétert becsültek az optimalizáció során, amely a rendelkezésre álló kísérleti adatok alapján kellő pontossággal

meghatározható volt. Ennek eredményeként 55 paraméter értékét becsülték, köztük 18 elemi reakció $\alpha = \ln A$, n , és $\varepsilon = E/R$ Arrhenius-paramétereit és a következő harmadiktest-ütközési paraméterekkel: az argon (Ar), a hidrogén (H₂), a víz (H₂O) és a széndioxid (CO₂) anyagfajták ütközési paramétereit a $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ reakcióban, valamint a hélium (He) ütközési paramétereit a $\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ és az argon (Ar) és hélium (He) ütközési paramétereit a $\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ reakcióban.

Az optimalizációs eljárás eredményeként a paraméterek posterior bizonytalansági tartományát is meghatározták, melyet a paraméterek közös kovarianciamátrixával írtak le. Ahogy a hidrogénégési modell paramétereit esetében is, itt is feltesszük a paraméterek eloszlásáról, hogy együttes normális eloszlást követ. Az illesztett paraméterek kovarianciamátrixát a (8) közlemény elektronikus mellékleteként közzétették. A paraméterek posterior bizonytalansága a nagy számú indirekt mérési eredményre támaszkodó optimalizációs eljárás eredményeként kicsi, és a modell paramétereit között jellemzően erős korreláció áll fenn. A vizsgált modell paramétereit, valamint a paraméterek sorszámát a 3.6. táblázat tartalmazza.

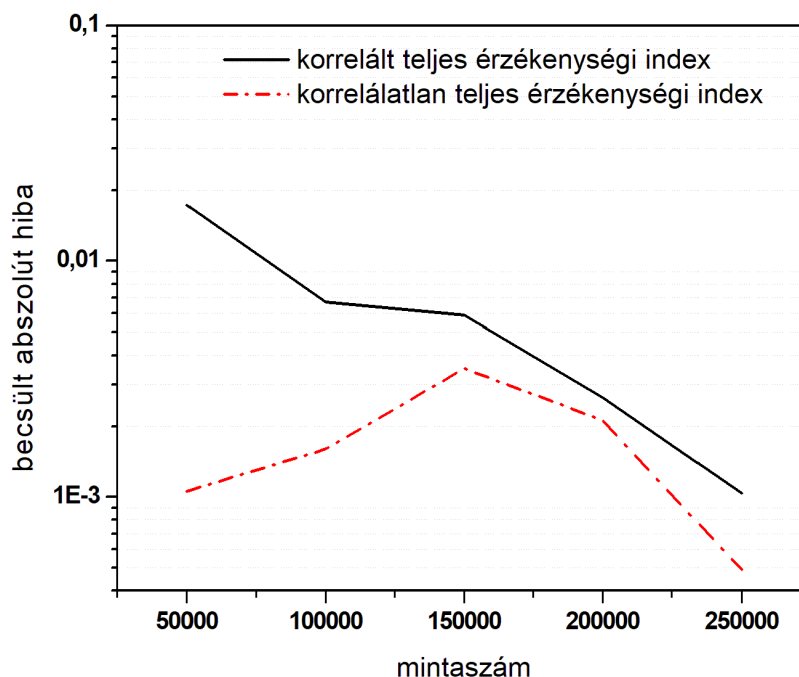
	Reakció	Paraméter		Reakció	Paraméter
1	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	$\ln A$	29	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	n
2	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	n	30	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	E/R
3	$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	E/R	31	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$\ln A$
4	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	$\ln A$	32	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	n
5	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	n	33	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	E/R
6	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	E/R	34	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$\text{LP} \ln A$
7	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	$\text{LP} \ln A$	35	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$\text{LP} n$
8	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	$\text{LP} n$	36	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$\text{LP} E/R$
9	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	$m \text{H}_2$	37	$\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	$\ln A$
10	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	$m \text{H}_2\text{O}$	38	$\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	E/R
11	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	$m \text{Ar}$	39	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$	$\ln A$
12	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	$m \text{CO}_2$	40	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$	n
13	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$	$\ln A$	41	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$	E/R
14	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$	n	42	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$\ln A$
15	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$	E/R	43	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	E/R
16	$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$	$\ln A$	44	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$\text{LP} \ln A$
17	$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$	E/R	45	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$\text{LP} n$
18	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\ln A$	46	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$\text{LP} E/R$
19	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	n	47	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$m \text{Ar}$
20	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	E/R	48	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$m \text{He}$
21	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$\ln A$	49	$\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$	$\ln A$
22	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	n	50	$\text{OH} + \text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$\ln A$
23	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	E/R	51	$\text{OH} + \text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	n
24	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$m \text{He}$	52	$\text{OH} + \text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	E/R
25	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	$\ln A$	53	$\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	$\ln A$
26	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	n	54	$\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	n
27	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	E/R	55	$\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	E/R
28	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$\ln A$			

3.6. táblázat. A szintézisgáz-égési modell paramétereit.

Kiszámítottuk a szintézisgáz-égési modell paramétereinek korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexeit egy sztöichiometrikus szintézisgáz–levegő-elegy gyulladásásiidő-modelljének felhasználásával. A szimulációs körülmények a *Kalitan és munkatársai* által végzett mérések egyikének felelnek meg (53), amelyek során a gyulladásási időt az OH-gyök kemilumineszcencia jele idő szerinti deriváltjának a maximuma azonosításá-

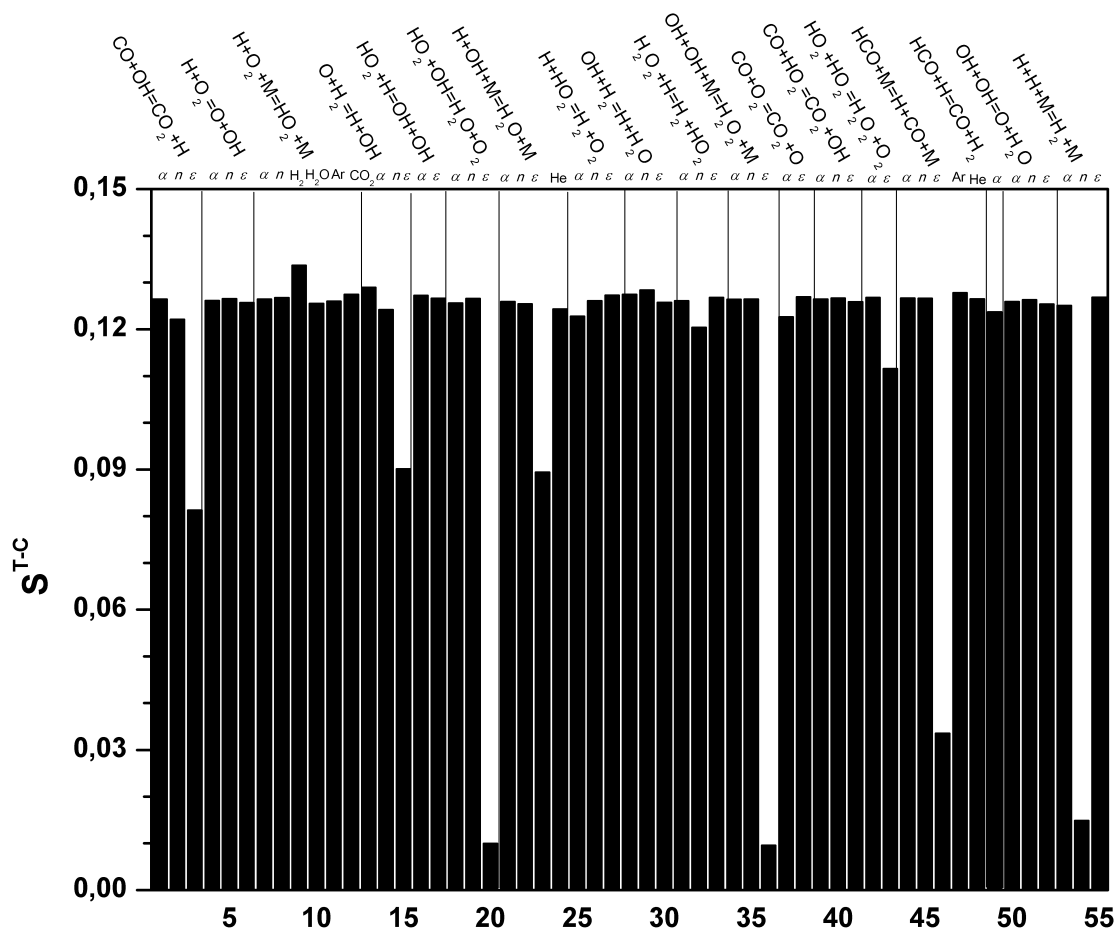
val határozták meg. A kísérlet kezdeti körülményei $T_0 = 1092$ K, $p_0 = 1,0$ atm voltak. A kiindulási elegy sztöichiometrikus volt, a tüzelőanyag összetétele $[H_2]/[CO] = 4/1$ volt. A gyulladásí idő szimulációját homogén, adiabatikus modell alapján végeztük. A szimulációkat a CHEMKIN-II programcsomag SENKIN programja (49) segítségével végeztük el, az integrálási abszolút (ATOL) és relatív (RTOL) hibahatárokat kis értékre állítottuk be (ATOL= 10^{-20} , RTOL= 10^{-9}), ezzel biztosítva, hogy kicsi legyen a szimuláció numerikus hibája.

A vizsgált paraméterek teljes érzékenységi indexeinek konvergenciáját folyamatos mintaszám-növelés mellett vizsgáltuk. 50 000, 100 000, 150 000, 200 000, 250 000, valamint 300 000 elemű együttes normális eloszlást követő, a kovarianciamátrix alapján generált minták alapján vizsgáltuk az adott mintaszám mellett és az $n = 300\,000$ mintaszám mellett kapott érzékenységi indexek abszolút eltérését. Az abszolút eltérések maximumát adott mintaszám mellett a 3.13. ábrán láthatjuk.



3.13. ábra. Az x -tengelyen megadott mintaszámmal és az $n = 300\,000$ mintaszámmal számított érzékenységi indexek legnagyobb abszolút eltérései korrelált teljes indexekre (fekete) valamint korrelálatlan teljes indexekre (piros szaggatott).

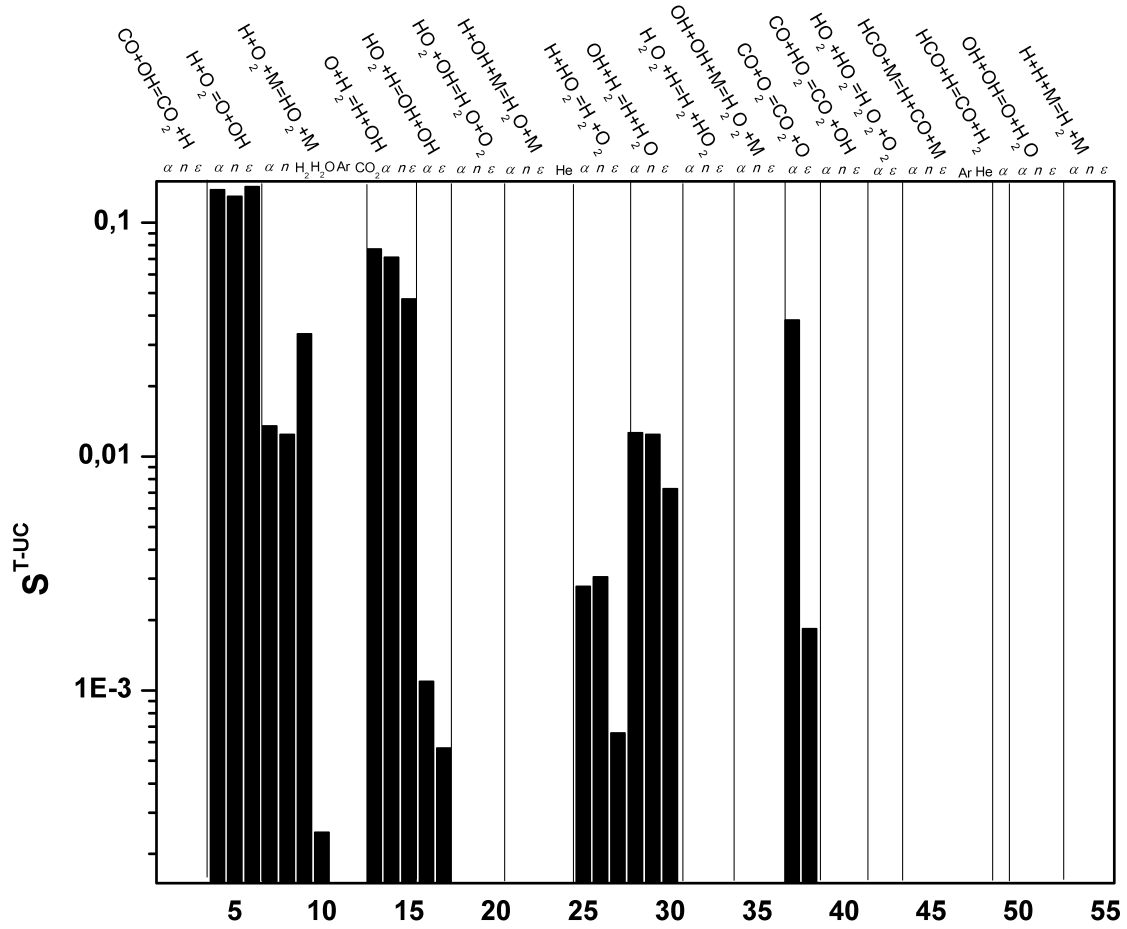
A 300 000 elemű mintán elvégzett érzékenységtanálízis eredményét a 3.14. és 3.15. ábrákon mutatom be. Mindkét ábrán az x -tengelyen a vizsgált szintézisgáz-égési modell paramétereinek sorszáma szerepel.



3.14. ábra. A szintézisgáz-égési modell 55 paraméterének korrelált teljes érzékenységi indexei. A paraméterek számozását a 3.6. táblázat tartalmazza, a megfelelő reakciólépések az ábra tetején láthatók.

A 3.14. ábrán az egyes oszlopok a teljes korrelált érzékenységi indexek értékét, míg a 3.15. ábrán a teljes korrelálatlan érzékenységi indexek értékeit adják meg. Az oszlopok felett a könnyebb átláthatóság érdekében mindkét esetben feltüntettem, hogy az adott paraméter melyik elemi reakcióhoz tartozik.

A 3.14. ábrán látható, hogy a legtöbb paraméter korrelált teljes érzékenységi indexe hasonló értékekkel rendelkezik, míg a korrelálatlan teljes indexek értékei csak bizonyos paraméterek esetében jelentősek (l. 3.15. ábra). Az előbbi azt mutatja, hogy a paraméterek közötti korrelációk miatt majdnem minden paraméter hasonló mértékben járul hozzá a modelleredmény bizonytalanságához.

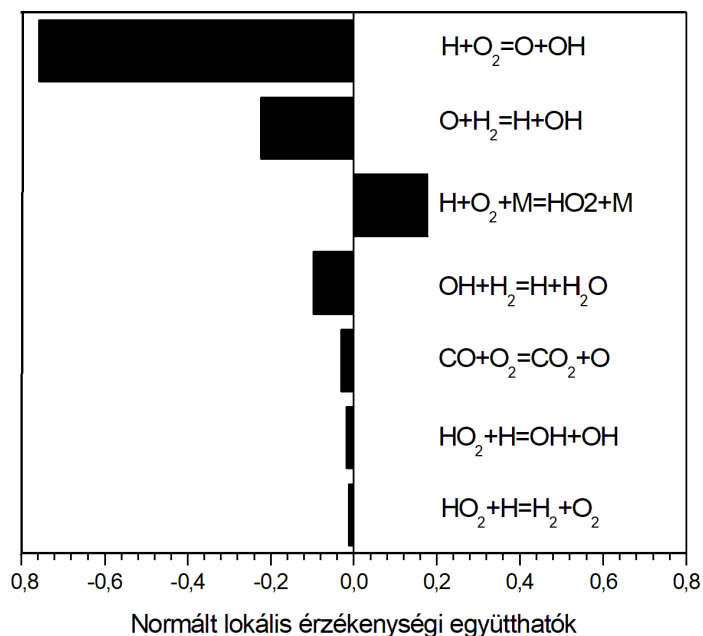


3.15. ábra. A szintézisgáz-égési modell 55 paraméterének korrelálatlan teljes érzékenységi indexei. A paraméterek számozását a 3.6. táblázat tartalmazza, a megfelelő reakciólépések az ábra tetején láthatóak. A könnyebb ábrázolhatóság érdekében az értékeket logaritmikus skálán tüntettem fel.

A korrelálatlan teljes érzékenységi indexek alapján vizsgálhatjuk, hogy melyek azok a paraméterek, amelyeknek nem elhanyagolható önálló hatásuk van a modelleredményre, ezek pedig információt szolgáltatnak az egyes elemi reakciók fontosságáról. A 3.15. ábráról leolvasható, hogy a következő reakciólépések paraméterei mutatkoznak fontosnak a korrelálatlan teljes érzékenységi indexek alapján: $H + O_2 = O + OH$, $H + O_2 + M = HO_2 + M$, $O + H_2 = H + OH$, $HO_2 + H = OH + OH$, $H + HO_2 = H_2 + O_2$, $OH + H_2 = H + H_2O$ és $CO + O_2 = CO_2 + O$.

Elvégeztük a szimulált gyulladásási idő lokális érzékenységanalízisét a modellben szereplő egyes elemi reakciólépések $\ln A$ Arrhenius-paraméterei szerint. A normált lokális érzékenységi együtthatókat a (2.2.2) egyenlet alapján számítottuk, ahol x_1, x_2, \dots, x_{18} a szintézisgázmodell 18 elemi reakciójának $\ln A$, illetve LP $\ln A$ paraméterei, $f(\mathbf{x})$ a

gyulladásí idő ezen paraméterek függvényében, míg \mathbf{x}^* az $\ln A$ illetve $LP \ln A$ paraméterek nominális, kitüntetett értékeinek felelnek meg (8). A hét legnagyobb normált lokális érzékenységi együttható értékét a 3.16. ábrán láthatjuk. Az eredmények összhangban vannak a korrelálatlan teljes érzékenységi indexek alapján azonosított fontos reakciókkal, valamint a szintézisgáz égési mechanizmusáról rendelkezésre álló kémiai ismeretekkel. A $H + O_2 = OH + H$ és $O + H_2 = H + OH$ reakciók a legfontosabb lánc-elágazó lépések a szintézisgáz égése során. A $H + O_2 + M = HO_2 + M$ reakció a legfontosabb inhibíciós lépés, mivel a $H + O_2 = OH + H$ reakcióval verseng a H-atomokért és HO_2 -gyököt termel, amely sokkal kevésbé reaktív a H-atomnál. A $H + HO_2 = H_2 + O_2$ és $CO + O_2 = CO_2 + O$ reakciók fontos lánckezdő lépések és az $OH + H_2 = H + H_2O$ reakció fontos láncfolytató lépés.

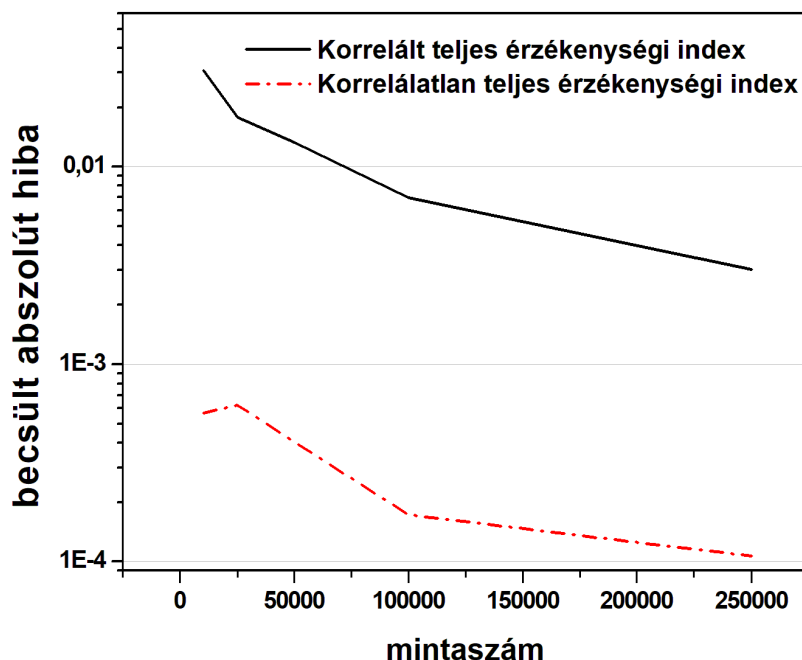


3.16. ábra. Az egyes reakciólépések $\ln A$, illetve $LP \ln A$ Arrhenius-paramétereinek normált lokális érzékenységi együtthatói a szimulált gyulladásí időre. Az ábrán a hét legnagyobb abszolút értékű együttható látható.

3.4.2. Szintézisgáz–égési modell átfogó vizsgálata érzékenyséگانalízissel

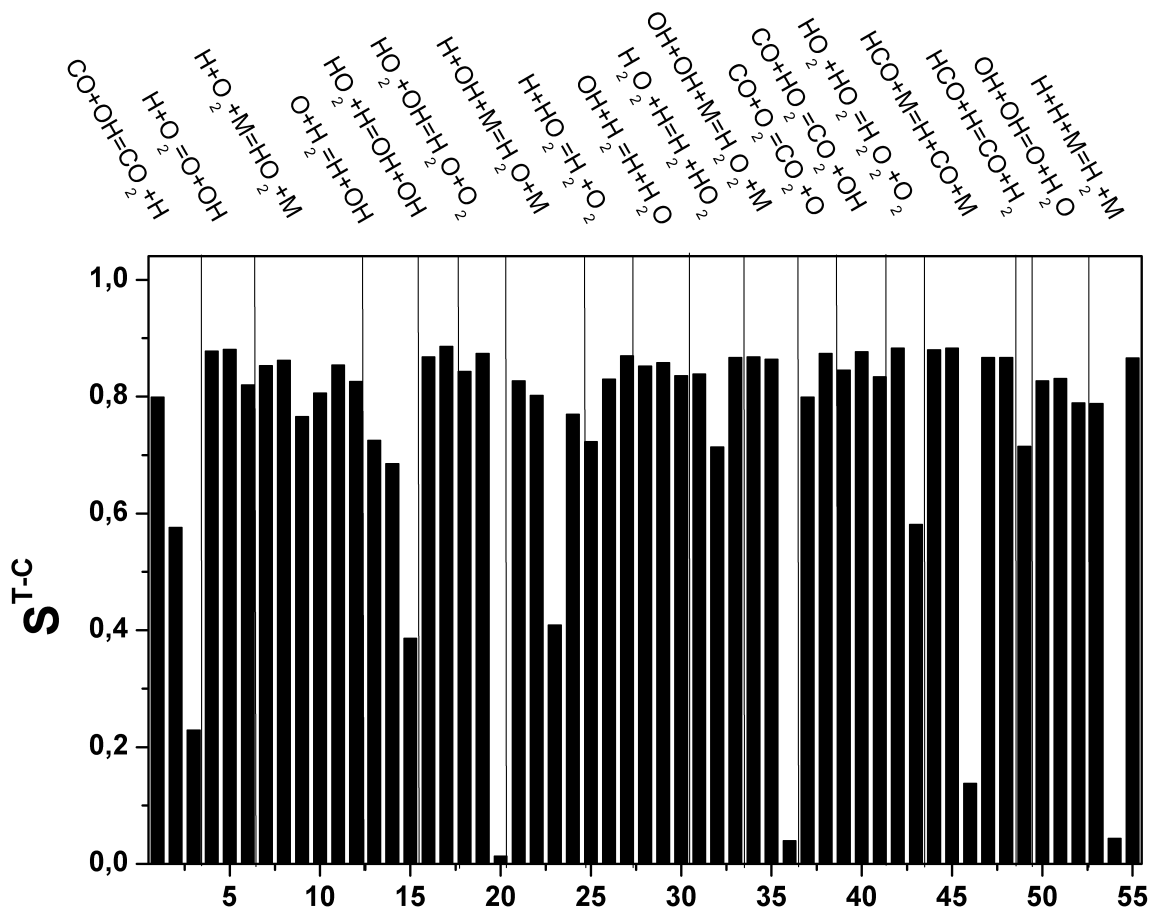
Az előző alfejezetben ismertetett szintézisgáz–égési modell (8) paramétereinek átfogó vizsgálatát mutatom be ebben az alfejezetben. Kiszámítottuk a paraméterek korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexeit egy sztöichiometrikus szintézisgáz–levegő-elegy gyulladásiidő-modelljének felhasználásával. A szimulációs körülmények a korábbiakhoz képest eltérőek, de szintén a *Kalitan és munkatársai* által végzett mérések egyikének felelnek meg. A kísérlet kezdeti körülményei $T_0 = 1197$ K, $p_0 = 1,1$ atm voltak. A kiindulási elegy sztöichiometrikus volt, a tüzelőanyag összetétele $[H_2]/[CO] = 1/9$ volt. A gyulladási idő szimulációját szintén homogén, adiabatikus modell alapján végeztük a CHEMKIN-II programcsomag SENKIN programja segítségével.

A vizsgált paraméterek teljes érzékenységi indexeinek konvergenciáját folyamatos mintaszám-növelés mellett vizsgáltuk. 10 000, 25 000, 50 000, 100 000, 250 000, valamint 350 000 elemű együttes normális eloszlást követő, a kovarianciamátrix alapján generált minták alapján vizsgáltuk az adott mintaszám mellett és az $n = 350\,000$ mintaszám mellett kapott érzékenységi indexek abszolút eltérését. Az abszolút eltérések maximumát adott mintaszám mellett a 3.17. ábrán láthatjuk.

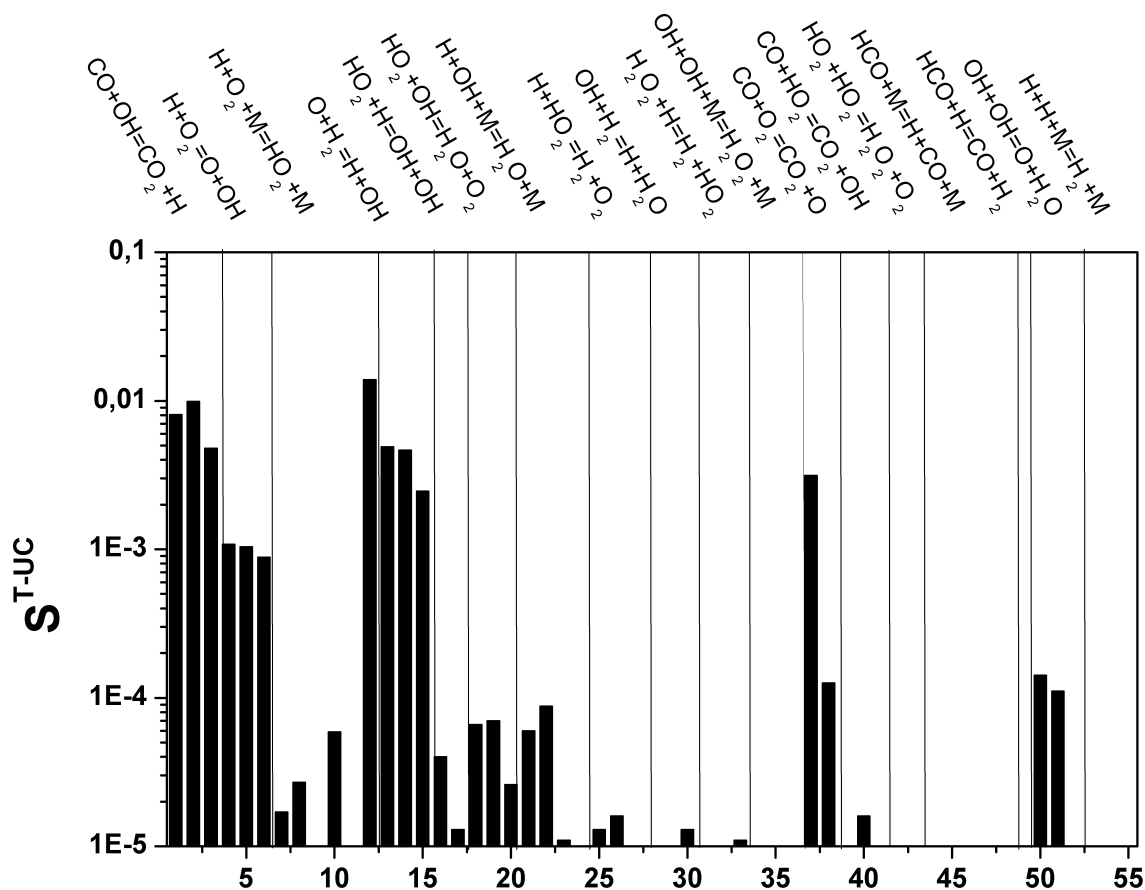


3.17. ábra. Az x -tengelyen megadott mintaszámmal és az $n = 350\,000$ mintaszámmal számított érzékenységi indexek legnagyobb abszolút eltérései korrelált teljes indexekre (fekete) valamint korrelálatlan teljes indexekre (piros szaggatott).

A 350 000 elemű mintán elvégzett érzékenységanalízis eredményét a 3.18. és a 3.19. ábrákon mutatom be. Mindkét ábrán az x -tengelyen a vizsgált szintézisgáz-égési modell paramétereinek sorszáma szerepel. A 3.18. ábrán az egyes oszlopok a teljes korrelált érzékenységi indexek értékét, míg a 3.19. ábrán a teljes korrelátlan érzékenységi indexek értékeit adják meg. Az oszlopok felett a könnyebb átláthatóság érdekében mindkét esetben feltüntettem, hogy az adott paraméter melyik elemi reakcióhoz tartozik.



3.18. ábra. A szintézisgáz-égési modell 55 paraméterének korrelált teljes érzékenységi indexei. A paraméterek számozását a 3.6. táblázat tartalmazza, a megfelelő reakciólépések az ábra tetején láthatóak.



3.19. ábra. A szintézisgáz-égési modell 55 paraméterének korrelálatlan teljes érzékenységi indexei. A paraméterek számozását a 3.6. táblázat tartalmazza, a megfelelő reakciólépések az ábra tetején láthatóak. A könnyebb ábrázolhatóság érdekében az értékeket logaritmikus skálán tüntettem fel.

Az ábrák alapján látható, hogy a korrelált teljes érzékenységi indexek értéke a legtöbb paraméter esetében nagy, míg a korrelálatlan párjaik értéke kicsi. Ez magyarázható a szintézisgáz modellbeli Arrhenius-paraméterek közötti erős korrelációval (1. (8) elektronikus melléklete). A korrelálatlan teljes érzékenységi indexek értéke kicsi, de a vizsgálat során így is rá tudunk világítani azon paraméterekre, melyeknek nem nulla hatásuk van a modelleredmény bizonytalanságára. Ez az eljárás segít azonosítani azon reakciókat, melyek adott kísérleti körülmények mellett fontos szerepet töltenek be. A vizsgálat során a legnagyobb érzékenységi indexű paraméterek a következő reakciókhoz tartoztak: $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$, $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$, $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$, $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$, $\text{OH} + \text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$, valamint $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$. A többi reakcióhoz tartozó paraméterek korrelálatlan érzékenységi indexe közel nulla, így levonhatjuk azt a következtetést, hogy ezen paramétereknek a szimulált gyulladási

idő eredményekre csak a többi paraméterrel vett korrelációjuk révén lehet hatásuk. Megjegyezzük, hogy nincs olyan reakció, melyhez tartozó paraméterek teljes korrelált, valamint korrelálatlan érzékenységi indexei kicsik lennének. Ez azt jelenti, hogy a modell nem redukálható, egyik reakciót sem tudjuk elhanyagolni, mindegyik fontos szerepet játszik, még ha ezt csak a paraméterek közötti korreláció eredményezi is.

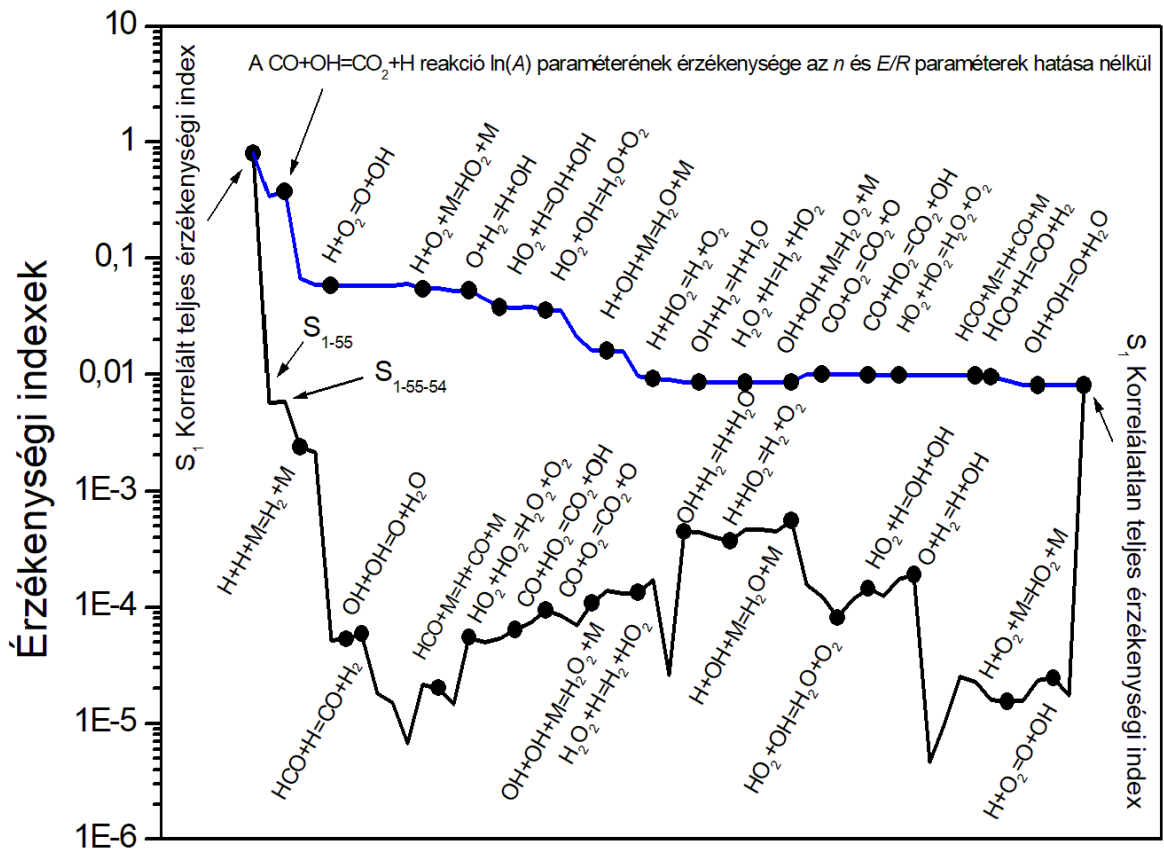
A nagy eltérések a korrelált, illetve korrelálatlan teljes érzékenységi indexek között felvetik a kérdést, mi történik a dekorrelációs eljárás során, hogyan változik a korrelált teljes érzékenységi index értéke azzal párhuzamosan, hogy lecsatoljuk egyesével a megfelelő paraméterről az összes többi változóval vett lineáris hatását.

A 3.20. ábrán két példán keresztül bemutatom a köztes érzékenységi indexek értékeit a dekorrelációs eljárás során. Első lépésben meghatároztuk a modell 1-es paraméterének ($\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ reakció $\ln A$ paramétere) korrelált teljes érzékenységi indexét, mely tehát a paraméter hatását méri a szimulált gyulladásí idők szórásnégyzetére, ha a paraméter összes többi változóval vett kölcsönhatását figyelembe vesszük. Ez az érték megközelítőleg 0,8, ahogy ezt a 3.18. ábrán is feltüntettem, ami arról tanúskodik, hogy a változó hatása a modelleredmény bizonytalanságára, a többi változóval vett hatását figyelembe véve jelentős.

Az első példában (kék szaggatott vonal) a fent említett 1-es paraméterről először lecsatoltuk a 2-es paraméter, majd a 3-as paraméter hatását ($\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ reakció n és E/R paramétere). A 2-es és 3-as paraméterek eltávolítása után egy feltételes érzékenységi indexet kaptunk, mely annak a mérőszáma, hogy a $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ reakció $\ln A$ paraméterének mekkora hatása van a modelleredmény szórásnégyzetére, amennyiben a változóról csak a saját, reakción belüli Arrhenius-paramétereket csatoljuk le, azoknak a változóknak a hatását, melyek más reakciókhoz tartoznak, továbbra is figyelembe vesszük. Megfigyelhető, hogy ezeknek a reakción belüli paramétereknek a hatását eltávolítva az érzékenységi index értéke jelentősen lecsökken. A reakción belüli adott paraméterek közötti korreláció szerepe igen jelentős, az $\ln A$, n és E/R paraméterek közötti korrelációs érték -1 -hez közeli mind a három esetben. Az eljárást tovább folytatva, lecsatoltuk a 4-es, 5-ös, stb. változók hatását az 1-es paraméterről. A fekete pontok szimbolizálják azokat az érzékenységi indexeket, mikor egy adott reakció összes Arrhenius-paraméterével vett kölcsönhatás leválasztásra került.

A második példa során (fekete vonal) az 1-es paraméterről először az 55-ös paraméter ($\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$ reakció E/R paramétere), majd az 54-es paraméter ($\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$ reakció n paramétere), stb. hatását elimináltuk. A 55–53-as paraméterek lecsatolásával leválasztottuk az 1-es paraméterről az összes olyan paraméter hatását, melyek a $\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$ reakcióhoz tartoznak. Hasonlóan, mint az első esetben, itt is jelentős mértékű csökkenést tapasztaltunk a megfelelő érzékenységi indexek értékében, mely az erős negatív korrelációs értékkel magyarázható a $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ reakció $\ln A$ paramétere, valamint a $\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$ reakció $\ln A$, n és E/R paramétere között.

Az eljárást folytatva mindkét esetben végül megkaptuk az 1-es paraméter korrelálatlan teljes érzékenységi indexét, mely tehát a paraméter hatását méri a modelleredmény bizonytalanságára abban az esetben amennyiben a paraméterről minden más változóval vett hatását lecsatoljuk. Ahogy az ábrán is látható, a korrelálatlan teljes érzékenységi index értéke független a köztes dekorrelációs lépések sorrendjétől, azaz az összes változó hatásának eltávolítása tetszőleges sorrendben ugyanazt az érzékenységi indexet eredményezi.



3.20. ábra. Az 1-es paraméter (a $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ reakció $\ln A$ paramétere) érzékenységi indexének változása miközben a paraméterről egyesével lecsatoljuk a többi paraméterrel vett korrelációt. Az első esetben (szaggatott kék vonal) először a 2-es, majd a 3-as, stb. paraméterekkel vett korreláció hatását elimináltuk, míg a második esetben (fekete vonal) mindezt fordított sorrendben tettük, először az 55-ös, majd az 54-es, végül a 2-es paraméterekkel vett lineáris kapcsolatot szüntettük meg. A fekete pontok azokat az érzékenységi indexeket adják meg, mikor egy adott reakció összes Arrhenius-paraméterével vett kölcsönhatás leválasztásra került. Mind a két esetben a összes változóval vett korreláció lecsatolása ugyanazt az érzékenységi indexet, a korrelálatlan teljes érzékenységi indexet eredményezi, mely megfelel annak a ténynek, hogy a korrelálatlan teljes érzékenységi index értéke független a köztes lecsatolások sorrendjétől.

A lokális érzékenységi indexek értékeit tipikusan az egyes elemi reakciók $\ln A$ vagy LP $\ln A$ paraméterei szokták meghatározni. A lokális- és globális érzékenységi indexek összehasonlításán kívül hasznos vizsgálni az egyes reakciók $\ln A$ (ill. LP $\ln A$) paramétereinek feltételes érzékenységi indexét abban az esetben, ha az adott paraméterről leválasztjuk a saját reakción belüli paraméterek hatását. A globális teljes korrelált, korrelálatlan, valamint a fenti teljes érzékenységi indexeket a saját reakción belüli paraméterek hatása nélkül (S^{T-A}) a szintézisgáz-égési modell 18 elemi reakciójára a 3.7. táblázatban foglaltam össze. A reakción belüli korrelációk hatásának eltávolítása után négy esetben kaptunk jelentős feltételes érzékenységi indexeket: a $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$, az $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$, a $\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ és a $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ reakciók

esetében. Ezek közül az első két reakció korrelálatlan teljes érzékenységi indexe nem elhanyagolható. A $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ reakció $\ln A$ paraméterének érzékenységi indexe a saját reakción belüli, majd a többi paraméter hatásának eltávolítása után jelentősen lecsökkent. Ennek két oka lehet: egyfelől a nagyon erős korrelációk jelenléte a reakció $\ln A$ paramétere, valamint az összes többi Arrhenius-paraméter között, így tehát ezen paraméter hatása csak a többi változóval vett kapcsolata révén válik fontossá. Másfelől ennek a reakciónak a hőmérsékletfüggő bizonytalansági tartománya a legszűkebb a vizsgált mechanizmusban, így a paraméter bizonytalansága kicsi a modellben.

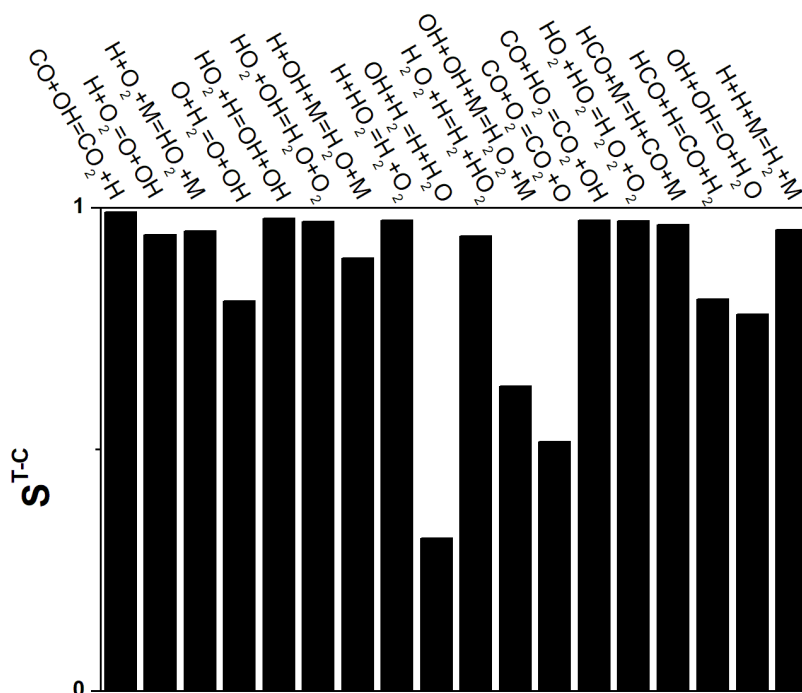
Reakció	Paraméter	$S^{\text{T-C}}$	$S^{\text{T-A}}$	$S^{\text{T-UC}}$
$\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$	$\ln A$	0,799916	0,37602	0,00808
$\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$	$\ln A$	0,87780	0,00168	0,00108
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$	$\text{LP } \ln A$	0,85323	0,00639	0,00002
$\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$	$\ln A$	0,72525	0,10948	0,00490
$\text{HO}_2 + \text{H} = \text{OH} + \text{OH}$	$\ln A$	0,86783	0,00549	0,00004
$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\ln A$	0,84337	0,01172	0,00007
$\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$\ln A$	0,82689	0,05130	0,00007
$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2 + \text{O}_2$	$\ln A$	0,72277	0,00751	0,00001
$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$\ln A$	0,85176	0,03384	0,00001
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HO}_2$	$\ln A$	0,83897	0,00450	0,00000
$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$\text{LP } \ln A$	0,86769	0,00384	0,00000
$\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	$\ln A$	0,79948	0,00118	0,00313
$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$	$\ln A$	0,84474	0,00223	0,00001
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$\ln A$	0,88340	0,31538	0,00000
$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$\text{LP } \ln A$	0,88019	0,00007	0,00000
$\text{HCO} + \text{H} = \text{CO} + \text{H}_2$	$\ln A$	0,71495	-	0,00000
$\text{OH} + \text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$\ln A$	0,82687	0,00324	0,00014
$\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$	$\ln A$	0,78841	0,01837	0,00000

3.7. táblázat. A korrelált teljes érzékenységi index ($S^{\text{T-C}}$) értékének változása az egyes reakciók $\ln A$, illetve $\text{LP } \ln A$ paramétereire a saját reakción belüli ($S^{\text{T-A}}$), illetve az összes többi paraméter eliminálásának hatására ($S^{\text{T-UC}}$).

Kiszámítottuk a vizsgált modell lokális érzékenységi indexeit a 18 elemi reakció $\ln A$, valamint $\text{LP } \ln A$ paramétereire. Ezen érzékenységi indexek számítása során figyelembe vettük az egyes reakciók közötti korreláció szerepét, így csakúgy, mint globális

érzékenységi indexek vizsgálata során, itt is elkülönítettük a korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexek bemutatását. Ezen felül vizsgáltuk a normált lokális együtthatókat is, melyeket véges differencia módszer segítségével közelítettünk. A szimulációs körülmények megegyeztek a globális érzékenység analízis során alkalmazott körülményekkel.

A lokális korrelált, illetve korrelálatlan érzékenységi indexek értéke a 3.21. valamint a 3.22. ábrákon láthatóak, míg a gyakorlatban gyakrabban vizsgált normált érzékenységi együtthatók értékét a 3.23. ábrán tüntettem fel.

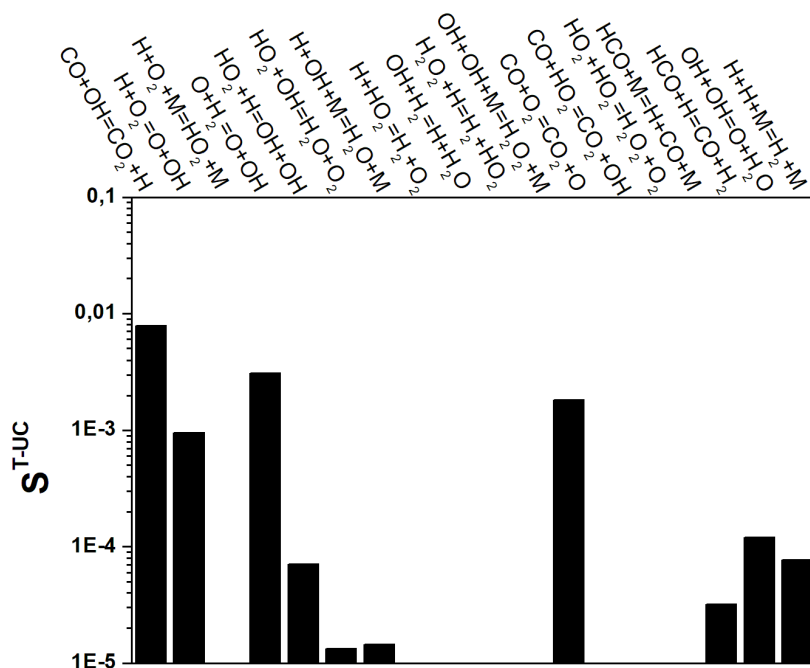


3.21. ábra. A lokális korrelált teljes érzékenységi indexek a szintézisgáz–égési modell 18 elemi reakciójának $\ln A$ illetve $LP \ln A$ paramétereire.

A globális érzékenységanalízis eredményét (l. 3.18. és 3.19. ábrák) összehasonlítva a lokális vizsgálat eredményeivel jól látható, hogy amennyiben a lokális vizsgálat során figyelembe vesszük a reakciók közötti korrelációt, a reakciók hasonló csoportját azonosíthatjuk fontosnak, mint a globális vizsgálatkor. Ezek a reakciók: $CO + OH = CO_2 + H$, $H + O_2 = O + OH$, $O + H_2 = OH + H$ és $CO + O_2 = CO_2 + O$.

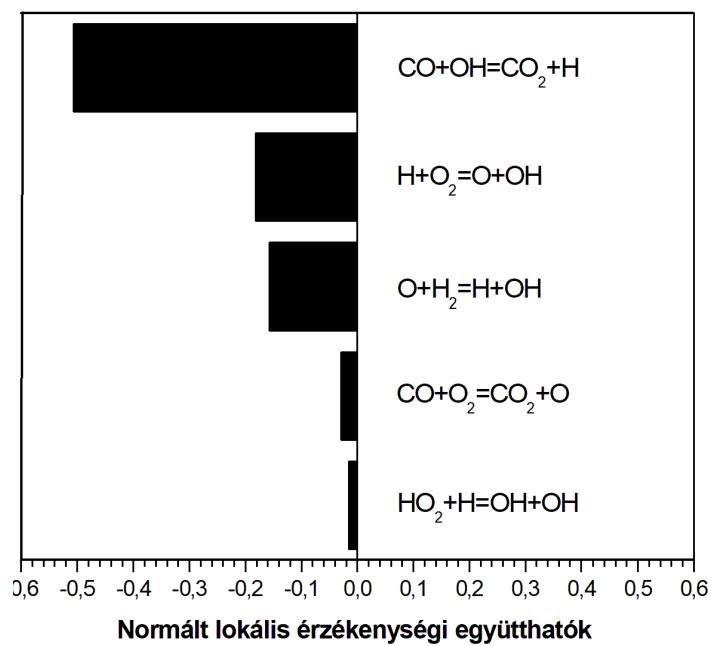
A globális vizsgálati eredményekhez hasonlóan, a lokális teljes korrelált érzékenységi indexek értéke a legtöbb paraméter esetében nagy, tükrözve a fontosságát az $\ln A$, illetve $LP \ln A$ paraméterek közti korrelációnak. A lokális korrelálatlan indexek értéke

ebben az esetben is kicsi, azonban jól tükrözi azon reakciók fontosságát, melyeknek nem nulla a hozzájárulása a lineáris approximáció bizonytalanságához.



3.22. ábra. A lokális korrelátlan teljes érzékenységi indexek a szintézisgáz-égési modell 18 elemi reakciójának $\ln A$ illetve $LP \ln A$ paramétereire. A könnyebb ábrázolhatóság érdekében az értékeket logaritmikus skálán tüntettem fel.

A normált lokális érzékenységi együtthatók vizsgálata a reakciók más fontossági sorrendjét hozta ki eredményül. A legszembetűnőbb különbség a $H + O_2 = O + OH$ reakció megjelenése volt a nagy érzékenységi együtthatójú reakciók között. Ez a reakció közel nulla hatású a számított lokális és globális korrelátlan érzékenységi indexek alapján. Ez az eredmény azt jelzi, hogy ugyan a reakció $\ln A$ paraméterének nagy az érzékenysége, a hozzá tartozó kicsi bizonytalansági érték következtében a hatása a modelleredmény bizonytalanságára kicsi. Ahogy azt korábban említettük, a reakció $\ln A$ paramétere erősen korrelált a reakción belüli n és E/R paraméterekkel, így a paraméter független hatása kisebb lehet, mint a többi fontos reakcióé.



3.23. ábra. Az öt legnagyobb normált lokális érzékenységi együttható értéke a szintézisgáz-égési modell 18 elemi reakciójának $\ln A$ illetve $LP \ln A$ paramétereire.

Összefoglalás

Dolgozatomban reakciókinetikai modellek érzékenység- és bizonytalanságanalízisét mutattam be. Az első fejezetben a szükséges kémiai alapfogalmak bemutatása után tárgyaltam a reakciósebességi együtthatók bizonytalanságát leíró prior bizonytalansági függvény tulajdonságait, valamint annak meghatározására használt módszert. Ezek után ismertettem a lokális és globális érzékenységi indexek fogalmát, részletesen bemutatattam a szükséges matematikai fogalmakat és ezen indexek számítására használt eljárást.

A dolgozat második fejezete a kutatásom eredményeit tartalmazza, ezeket a következő pontokban foglalom össze.

1. Kifejlesztettem egy `u-Limits` nevű MATLAB programot, amely a *Nagy Tibor* által kidolgozott módszeren alapul az elemi reakciók sebességi együtthatóinak prior bizonytalansági tartományának meghatározására. A program segítséget ad a bizonytalansági tartomány meghatározására akkor, ha sok (esetenként több száz) közvetlen mérési adat és elméleti munka áll rendelkezésre egy elemi reakcióhoz. A program segítségével 22 hidrogén és szintézisgáz égéséhez tartozó elemi reakció sebességi együtthatójának prior bizonytalansági tartományát határoztam meg mintegy 500 reakciókinetikai közlemény eredményének feldolgozásával (4). Hasonlóképpen meghatároztam a metanol és etanol égése fontos elemi reakciói sebességi paramétereinek prior bizonytalansági tartományát (6, 7, 9).
2. A HDMR- (High Dimensional Model Representation) módszert több esetben alkalmazták már független paraméterű égéskémiai modellek globális érzékenységanalízisére, mert ez a módszer pontos eredményeket ad viszonylag kis számítási igénnyel. Több szerző (*Li és Rabitz, 2012; Mara és Tarantola, 2012; Zhou és*

munkatársai, 2014; *Zhang és munkatársai*, 2015) fejlesztett ki olyan globális érzékenységszámítás módszert, amelyekkel összefüggő paraméterű modelleket lehetett vizsgálni. Ezek a módszerek azonban általában csak kevés paraméter esetén alkalmazhatók, és a szerzők is csak kis, mesterséges példákra alkalmazták azokat. A fenti cikkekből átvettem azt a javaslatot, hogy a korrelált paraméterek hatása egy dekorrelációs eljárás alkalmazása után vizsgálható, és ezt összekapcsoltam a HDMR-módszerrel. *Ziehn és Tomlin* HDMR-programját továbbfejlesztettem és alkalmassá tettem együttes normális eloszlást követő paraméterű, nagy méretű modellek vizsgálatára. A kifejlesztett program pontosságát és számításigényét vizsgáltam olyan tesztfeladatokon, ahol az érzékenységi indexek értéke analitikusan is számítható volt (1, 3).

- Definiáltam együttes normális eloszlást követő, korrelált paraméterű modellek esetén a lokális korrelált és lokális korrelálatlan érzékenységi indexek fogalmát. Ezeket az érzékenységi indexeket úgy értelmeztem, mint a modellparaméterek bizonytalanságának hatása az adott pontbeli lineáris közelítés bizonytalanságára (1, 3).
- Az általam kifejlesztett HDMR-program felhasználásával globális érzékenységszámítást végeztem a *Varga és munkatársai* (10) által közölt hidrogénégési modell 33 fontos paraméterére, amelyek 11 elemi reakció $\alpha = \ln A$, n , és $\varepsilon = E/R$ Arrhenius-paraméterei és három harmadikttest-ütközési paraméter voltak. Kiszámítottam ezen paraméterek teljes korrelált, valamint teljes korrelálatlan érzékenységi indexeit egy sztöichiometrikus hidrogén–levegő-elegy gyulladásiidő modelljének felhasználásával. Az érzékenységszámítás eredményeként fontos reakciókként azonosítottam azon elemi reakciókat, amelyekhez tartozó korrelált valamint korrelálatlan érzékenységi indexek értéke jelentős. Ezek a reakciók az égéskémiai tankönyvek szerint a hidrogén gyulladása és égése során valóban a legfontosabb szerepet játszó elemi reakciók, így ez a vizsgálat bemutatta a kifejlesztett módszer hatékonyságát, és megmutatta, hogy a korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexek együttes vizsgálata elengedhetetlen (5).

5. A hidrogén–oxigén gázelegyek égésének viselkedése jelentős mértékben függ a nyomástól és a hőmérséklettől: a gázelegy lehet nemreaktív, lejátszódhat lassú reakció, vagy hirtelen robbanás. A harmadik robbanási határ mentén az egyes reakciók fontosságáról alkotott vélemények a szakirodalomban eltérők. Megvizsgáltam a harmadik robbanási határ közelében az egyes anyagfajták fali adszorpciójának fontosságát érzékenységanalízis segítségével. A *Varga és munkatársai* által közölt hidrogénégési mechanizmust (10) kibővítettem további öt, az egyes anyagfajták adszorbeálódását leíró reakcióval. Meghatároztam a kibővített modell paramétereinek korrelált, valamint korrelálatlan érzékenységi indexeit öt különböző kísérleti körülmény esetén, melyek a robbanási határokhoz közel a kevésbé reaktív, illetve a robbanási tartományba estek.

Az érzékenységanalízis eredménye alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a harmadik robbanási határ közelében a fali reakciók szerepe jelentős, emiatt ezen reakciók beépítése az égési modellekbe fontos. A meghatározott érzékenységi indexek értéke, és az abból leszűrhető következtetések nemcsak a paraméterek választott értékére vonatkoznak, hanem a modell paramétereinek teljes bizonytalansági tartományára (2).

6. Megvizsgáltam a *Varga és munkatársai* által közölt szintézisgáz–levegő égési modell (8) paramétereit globális érzékenységanalízissel. Kiszámítottam a teljes korrelált és teljes korrelálatlan érzékenységi indexek értékét a modell 55 fontos paraméterére, amelyek 18 elemi reakció $\alpha = \ln A$, n , és $\varepsilon = E/R$ Arrhenius-paramétereire és hét harmadikttest-ütközési paraméter voltak. Csaknem valamennyi megvizsgált paraméter esetén a számított teljes korrelált érzékenységi index értéke közel azonos volt. Ebből azt a következtetést vontam le, hogy a modellben minden megvizsgált paraméter fontos, mivel az erős korreláltság miatt az egyes paraméterek megváltoztatása az összes többi paraméter megváltozását is magával vonja. Ezzel ellentétben egyes sebességi paraméterek teljes korrelálatlan érzékenységi indexe nagy volt, míg a többi paraméteré nagyon kicsi. Az előbbi paraméterek azok, amelyeknek önállóan, a többi paraméterrel vett korrelációjuk nélkül is jelentős hatással vannak a modelleredményére. A kiugróan nagy teljes korrelálatlan érzékenységi indexszel rendelkező paraméterek olyan reakció-

lépéseket mutattak fontosnak, amelyeket a szintézisgáz égési mechanizmusáról rendelkezésre álló kémiai ismeretek alapján is fontosnak tartunk. A lokális érzékenységanalízis is ugyanezeket az elemi reakciólépéseket mutatta fontosnak (3).

7. A *Varga és munkatársai* által közölt szintézisgáz-égési modellben (8) kiszámítottam a modellben szereplő $\ln A$ Arrhenius-paraméterek feltételes érzékenységi indexeit. Vizsgáltam a teljes korrelált érzékenységi indexek értékének változását abban az esetben, ha az egyes elemi reakciók $\ln A$ Arrhenius-paramétereiről a saját reakción belüli további Arrhenius-paraméterek, illetve harmadiktest-ütközési paraméterek hatását lecsatoljuk. A reakción belüli korrelációk hatásának eltávolítása után négy esetben kaptam jelentős feltételes érzékenységi indexeket: a $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$, az $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$, a $\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ és a $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ reakciók esetében. Ezek közül az első két reakció korrelálatlan teljes érzékenységi indexe nem elhanyagolható (1).
8. Kiszámítottam a fenti modell paramétereinek normált lokális érzékenységi együtthatóit, valamint a korrelált és korrelálatlan lokális érzékenységi indexeit. A globális vizsgálati eredményekkel összhangban, a lokális teljes korrelált érzékenységi indexek értéke a legtöbb paraméter esetében nagy volt, tükrözve a különböző reakciók $\ln A$ paramétereinek közötti korreláció fontosságát. A lokális korrelálatlan indexek értéke ebben az esetben is kicsi volt, azonban az eredmények jól tükrözték azon reakciók fontosságát, melyek paramétereinek nem nulla a hozzájárulása a lineáris approximáció bizonytalanságához.

A normált lokális érzékenységi együtthatók vizsgálata a reakciók más fontossági sorrendjét hozta ki eredményül. A legszembetűnőbb különbség a $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ reakció megjelenése volt a nagy érzékenységi együtthatójú reakciók között. Ez a reakció közel nulla hatású a számított lokális és globális korrelálatlan érzékenységi indexek alapján. Ez az eredmény azt jelzi, hogy ugyan a reakció $\ln A$ paraméterének nagy az érzékenysége, a hozzá tartozó kicsi bizonytalansági érték következtében a hatása a modelleredmény bizonytalanságára kicsi (1).

Summary

In this thesis, reaction kinetics models were investigated by using uncertainty and sensitivity analysis. In the first chapter, the chemical bases and the method which allows to us the determination of uncertainty limits of rate coefficients of elementary reactions were presented. The definition of global and local sensitivity indices and the mathematical bases of the calculation of them were also presented.

The second chapter contains the results of my research and these results are summarized in below.

1. I developed a MATLAB program called `u-Limits` based on the methods suggested by *Tibor Nagy* for the determination of prior uncertainty ranges of rate coefficients of elementary reactions. The program provides assistance for the determination of the uncertainty ranges when many (maybe several hundreds) of direct measurements and theoretical determinations are available for an elementary reaction. Using this program, I determined the prior uncertainty ranges of the rate coefficients of 22 elementary reactions for the combustion of hydrogen and syngas by processing the results of about 500 reaction kinetics publications (4). Also, I determined the uncertainty ranges of the rate parameters of several elementary reactions of methanol and ethanol combustion(6, 7, 9).
2. The HDMR (High Dimensional Model Representation) method has been used in several cases for the global sensitivity analysis of combustion chemistry models having independent parameters, since this method provides accurate results with relatively small computation requirements. Several authors have developed global sensitivity analysis methods that can be used to examine models with dependent

parameters (*Li and Rabitz, 2012; Mara and Tarantola, 2012; Zhou et al., 2014; Zhang et al., 2015*), but these methods are usually applicable to models with few parameters only and have been tested on small, artificial examples. From the articles above I took the suggestion that the effect of correlated parameters can be examined after applying a decorrelation procedure, and I linked it with the HDMR method. I extended the HDMR program of *Ziehn and Tomlin* and made it to suitable for the investigation of models with large number of correlated parameters having joint normal distribution. The accuracy and computational requirements of the method were investigated on test cases where the analytical solutions had been available (*1, 3*).

3. Local correlated and local uncorrelated sensitivity indices for normally distributed, correlated parameters were defined. These indices were interpreted as the effect of the uncertainty of the parameters on the uncertainty of the linear approximation function at the nominal values of the parameters (*1, 3*).
4. Using my extended HDMR program, global sensitivity analysis was carried out for the investigation of the effect of 33 important parameters of the hydrogen combustion model of *Varga et al. (10)*, which included the $\alpha = \ln A$, n , and $\varepsilon = E/R$ Arrhenius parameters and three third body collision efficiency factors of 11 elementary reactions. Using an ignition delay model of a stoichiometric hydrogen–oxygen mixture, I calculated the total correlated and total uncorrelated sensitivity indices of these parameters. Reactions having large correlated and uncorrelated sensitivity indices were identified as important ones. According to the combustion chemistry textbooks, these elementary reactions are really the important ones during the ignition and combustion of hydrogen, therefore this study demonstrated the power of the method elaborated, and revealed that the coupled analysis of the correlated and uncorrelated sensitivity indices is a must (*5*).
5. The combustion of hydrogen–oxygen mixtures depends on the pressure and the temperature; the gas mixture can be non-reactive, may exhibit slow reaction or fast explosion. Near the third explosion limit the importance of reactions is deba-

ted. I carried out a sensitivity analysis to investigate the effect of the adsorption of species on the wall near the third explosion limit. Five reactions, related to the adsorption of species were added to the hydrogen combustion mechanism of *Varga et al.* (10). The correlated and uncorrelated sensitivity indices were calculated for the parameters of the extended model at five experimental conditions, which corresponded to the slow reaction or the explosive states near the explosion limits.

Based on the results of sensitivity analysis, I concluded that the role of wall reactions near the third explosion limit is significant, therefore the incorporation of these reactions into the combustion models is needed. The calculated value of the global sensitivity indices and the conclusions are valid not only at the nominal values of the parameters, but in the whole domain of uncertainty of the rate parameters (2).

6. I carried out a global sensitivity analysis for the investigation of the parameters of the syngas–air combustion mechanism of *Varga et al.* (8). The total correlated and total uncorrelated sensitivity indices were calculated for 55 parameters, including the $\alpha = \ln A$, n , and $\varepsilon = E/R$ Arrhenius parameters and seven third body collision efficiency factors of 18 elementary reactions. For almost all investigated parameters, the calculated total correlated sensitivity indices were identical. I concluded that all investigated parameters are important, since changing one parameter involves the modification of all other parameters due to the strong correlation. On the contrary, the total uncorrelated sensitivity indices of some parameters were large, while those of the others were very small. Parameters belonging to the first group are those which have a significant effect on the model results individually, without the correlation with the other parameters. Elementary reactions which have parameters with high total uncorrelated sensitivity indices were related to reactions which are considered important in the chemical kinetics literature of syngas combustion. The same elementary reactions were indicated to be important by local sensitivity analysis (3).

7. I also calculated the marginal sensitivity indices of Arrhenius parameters $\ln A$ of the syngas combustion model of *Varga et al.* (8). The effects of the decorrelation ordering on the intermediate marginal indices were explored when the correlation effects of the other Arrhenius parameters and third body efficiency factors of the same reactions were decoupled. Having removed the effects of correlations within the same reaction, the following four reactions had high marginal indices only: $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$, $\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$, $\text{H} + \text{OH} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ and $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$. The total uncorrelated sensitivity indices of the first two reactions are not negligible (1).
8. I calculated the normalized local sensitivity coefficients, and the correlated and uncorrelated local sensitivity indices of the parameters of the model above. In accordance with the results of global sensitivity analysis, the calculated local total correlated sensitivity indices are high for most parameters, showing the importance of the correlation between the $\ln A$ Arrhenius parameters of the different reactions. The values of the local uncorrelated indices are small, but these indicate the importance of those reactions, the parameters of which have a non-zero individual contribution to the uncertainty of the linear approximation function. Investigation of the normalized local sensitivity coefficients indicate a different order of importance of reactions. The most obvious difference is the high local sensitivity of reaction $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$. This reaction has almost zero influence according to the calculated local and global uncorrelated sensitivity indices. This result indicates that although its rate parameter has a high sensitivity, it has low influence on the model result, due to the low uncertainty of the $\ln A$ parameter (1).

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőmnek, Turányi Tamásnak hogy ez a dolgozat elkészülhetett. Hálás vagyok a türelméért, a rengeteg segítségért, a tanácsaiért és az elmúlt 6 év közös munkájáért.

Szeretném külön megköszönni kollegáimnak és barátaimnak: Busai Ágotának, Vesztergom Somának, Carsten Olmának, Varga Tamásnak, Nagy Tibornak, Szekeres Bélának, Pálvölgyi Róbertnek, Zsély Istvánnak, Kovács Mártonnak, Kawka Lászlónak az elmúlt évek közös munkáját, és a rengeteg szeretetet és támogatást, amit tőlük kaptam.

Köszönöm a családomnak hogy egész életemben mindenben támogattak, nélkülük ez nem sikerülhetett volna.

Hálás vagyok a kedvesemnek és a barátaimnak hogy mellettem voltak a jobb és a rosszabb napokon is, és hogy mindenben számíthattam rájuk.

Irodalomjegyzék

Az értekezés alapjául szolgáló saját közlemények

- 1.) É. Valkó, T. Varga, A. S. Tomlin, Á. Busai, T. Turányi: Investigation of the effect of correlated uncertain rate parameters via the calculation of global and local sensitivity indices. *Journal of Mathematical Chemistry*, 56. évf. (2018), 864–889.
- 2.) É. Valkó, T. Varga, A.S. Tomlin, T. Turányi: Investigation of the effect of correlated uncertain rate parameters on a model of hydrogen combustion using a generalized HDMR method. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36. évf. (2017), 681–689.
- 3.) É. Valkó, T. Varga, A. S. Tomlin, Á. Busai, T. Turányi: Általánosított HDMR-módszer alkalmazása korrelált bizonytalan paraméterek hatásának vizsgálatára. *Alkalmazott Matematikai Lapok*, 33. évf. (2016), 139–157.
- 4.) T. Nagy, É. Valkó, I. Sedyó, I. Gy. Zsély, M. J. Pilling, T. Turányi: Uncertainty of the rate parameters of several important elementary reactions of the H₂ and syngas combustion systems. *Combustion and Flame*, 162. évf. (2015) 5. sz., 2059–2076.
- 5.) É. Valkó, A. S. Tomlin, T. Varga, T. Turányi: Investigation of the effect of correlated uncertain rate parameters on a model of hydrogen combustion using a generalized HDMR method. *Proceedings of the 7th European Combustion Meeting*, 2015., P1-39,1–6.

További saját közlemények

- 6.) C. Olm, T. Varga, É. Valkó, H. J. Curran, T. Turányi: Uncertainty quantification of a newly optimized methanol and formaldehyde combustion mechanism. *Combustion and Flame*, 186. évf. (2017), 45–64.
- 7.) C. Olm, T. Varga, É. Valkó, S. Hartl, C. Hasse, T. Turányi: Development of an ethanol combustion mechanism based on a hierarchical optimization approach. *International Journal of Chemical Kinetics*, 48. évf. (2016) 8. sz., 423–441.
- 8.) T. Varga, C. Olm, T. Nagy, I. Gy. Zsély, É. Valkó, R. Pálvölgyi, H. J. Curran, T. Turányi: Development of a joint hydrogen and syngas combustion mechanism based on an optimization approach. *International Journal of Chemical Kinetics*, 48. évf. (2016) 8. sz., 407–422.
- 9.) C. Olm, T. Varga, É. Valkó, S. Hartl, C. Hasse, T. Turányi: Development of an optimized ethanol combustion mechanism based on a hierarchical optimization approach. *Proceedings of the 7th European Combustion Meeting*, 2015., P1-35,1–6.
- 10.) T. Varga, T. Nagy, C. Olm, I. Gy. Zsély, R. Pálvölgyi, É. Valkó, G. Vincze, M. Cserháti, H. J. Curran, T. Turányi: Optimization of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35. évf. (2015) 1. sz., 589–596.

- 11.) T. Nagy, I. Gy. Olm, C. Zsély, T. Varga, R. Pálvölgyi, É. Valkó, G. Vincze, T. Turányi: Optimisation of a hydrogen combustion mechanism. *Proceedings of the 6th European Combustion Meeting*, 2013., 1–6.
- 12.) T. Pfeil, É. Valkó: On a vascular bifurcation problem of Murray. *Annales Universitatis Scientiarum Budapestinensis de Rolando Eötvös Nominatae- Sectio Mathematica*, 53. évf. (2010), 83–89.
- Az értekezésben előforduló egyéb (más szerzők műveire utaló) hivatkozások**
- 13.) M. J. Pilling, P. W. Seakins: *Reakciókinetika*. 1997, Nemzeti Tankönyvkiadó (Budapest).
- 14.) T. Turányi, A. S. Tomlin: *Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms*. 2014, Springer.
- 15.) Gy. Póta (szerk.): *Modern fizikai kémia*. 2013, Debreceni Egyetem.
- 16.) F. A. Lindemann, S. Arrhenius, I. Langmuir, N. R. Dhar, J. Perrin, W. C. McC Lewis: Discussion on the radiation theory of chemical action. *Transactions of the Faraday Society*, 17. évf. (1922), 598–606.
- 17.) R. G. Gilbert, K. Luther, J. Troe: Theory of Thermal Unimolecular Reactions in the Fall-off Range. II. Weak Collision Rate Constants. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 87. évf. (1983), 169–177.
- 18.) D. L. Baulch, C. T. Bowman, C. J. Cobos, R. A. Cox, Th. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, R. W. Tsang, W. and Walker, J. Warnatz: Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 34. évf. (2005), 757–1397.
- 19.) J. Warnatz: *Rate Coefficients in the C/H/O System*. New York, NY, 1984, Springer US, 197–360. ISBN 978-1-4684-0186-8.
- 20.) W. Tsang, R. F. Hampson: Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 15. évf. (1986), 1087–1279.
- 21.) W. Tsang: Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry Part V. Propene. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20. évf. (1991) 2. sz., 221–273.
- 22.) W. Tsang, J. T. Herron: Chemical kinetic data base for propellant combustion. I. Reactions involving NO, NO₂, HNO, HNO₂, HCN and N₂O. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20. évf. (1991), 609–663.
- 23.) A. A. Konnov: Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion. *Combustion and Flame*, 152. évf. (2008), 507–528.
- 24.) T. Nagy, T. Turányi: Uncertainty of Arrhenius Parameters. *International Journal of Chemical Kinetics*, 43. évf. (2011), 359–378.
- 25.) J. A. Manion, R. E. Huie, R. D. Levin, D. R. Burgess Jr, V. L. Orkin, W. Tsang, W. S. McGivern, J. W. Hudgens, V. D. Knyazev, D. B. Atkinson, E. Chai, A. M. Tereza, C-Y. Lin, T. C. Allison, W. G. Mallard, F. Westlet, J. T. Herron, R. F. Hampson, D. H. Frizzell: NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data version 2013.03, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320., 2013.
URL <http://kinetics.nist.gov/>.
- 26.) I. M. Sobol': Sensitivity Estimates for Nonlinear Mathematical Models. *Mathematical Modeling and Computational Experiment*, 1. évf. (1993. 01), 407–414.
- 27.) I. M. Sobol': Global sensitivity indices for nonlinear mathematical models and their Monte Carlo estimates. *Mathematics and Computers in Simulation*, 55. évf. (2001), 271–280. The Second IMACS Seminar on Monte Carlo Methods.
- 28.) G. E. B. Archer, A. Saltelli, I. M. Sobol: Sensitivity measures, ANOVA-like Techniques and the use of bootstrap. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 58. évf. (1997), 99–120.
- 29.) I.M. Sobol': Theorems and examples on high dimensional model representation. *Reliability Engineering & System Safety*, 79. évf. (2003), 187–193. SAMO 2001:

- Methodological advances and innovative applications of sensitivity analysis.
- 30.) A Saltelli, M Scott, K Chen: *Sensitivity analysis. Managing the Tyranny of Parameters in Mathematical Modelling of Physical Systems* fejezet. 2000, Wiley.
- 31.) G. Li, H. Rabitz: General formulation of HDMR component functions with independent and correlated variables. *Journal of Mathematical Chemistry*, 50. évf. (2012), 99–130.
- 32.) C. R. Rao, S. K. Mitra: *Generalized inverse of matrix and its applications*. 1971, Wiley (New York).
- 33.) M. Rosenblatt: Remarks on a Multivariate Transformation. *The Annals of Mathematical Statistics*, 23. évf. (1952), 470–472.
- 34.) T. A. Mara, S. Tarantola: Variance-based sensitivity indices for models with dependent inputs. *Reliability Engineering & System Safety*, 107. évf. (2012), 115–121. SAMO 2010.
- 35.) Z. Hong, D. F. Davidson, R. K. Hanson: An improved H₂/O₂ mechanism based on recent shock tube/laser absorption measurements. *Combustion and Flame*, 158. évf. (2011), 633–644.
- 36.) M. P. Burke, M. Chaos, Y. Ju, F. L. Dryer, S. J. Klippenstein: Comprehensive H₂/O₂ kinetic model for high-pressure combustion. *International Journal of Chemical Kinetics*, 44. évf. (2012), 444–474.
- 37.) A. Kéromnès, W. K. Metcalfe, K. A. Heufer, N. Donohoe, A. K. Das, C. Sung, J. Herzler, C. Naumann, P. Griebel, O. Mathieu, M. C. Krejci, E. L. Petersen, W. J. Pitz, H. J. Curran: An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures. *Combustion and Flame*, 160. évf. (2013) 6. sz., 995–1011.
- 38.) M. Ó Conaire, H. J. Curran, J. M. Simmie, W. J. Pitz, C. K. Westbrook: A Comprehensive Modeling Study of Hydrogen Oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, 36. évf. (2004) 11. sz., 603–622.
- 39.) A. Saltelli, S. Tarantola, F. Campolongo, M. Ratto: *Sensitivity analysis in practice*. Chichester, 2004, Wiley.
- 40.) G. Fang, Lu. Z., L. Cheng: A new methodology based on covariance and HDMR for global sensitivity analysis. *Applied Mathematical Modelling*, 39. évf. (2015), 5399–5414.
- 41.) E. Borgonovo: A new uncertainty importance measure. *Reliability Engineering & System Safety*, 92. évf. (2007), 771–784.
- 42.) C. Zhou, Z. Lu, L. Zhang, J. Hu: Moment independent sensitivity analysis with correlations. *Applied Mathematical Modelling*, 38. évf. (2014), 4885–4896.
- 43.) J. Jacques, C. Lavergne, N. Devictor: Sensitivity analysis in presence of model uncertainty and correlated inputs. *Reliability Engineering & System Safety*, 91. évf. (2006), 1126–1134.
- 44.) K. Zhang, Z. Lu, L. Cheng, F. Xu: A new framework of variance based global sensitivity analysis for models with correlated inputs. *Structural Safety*, 55. évf. (2015), 1–9.
- 45.) S. Kucherenko, S. Tarantola, P. Annoni: Estimation of global sensitivity indices for models with dependent variables. *Computer Physics Communications*, 183. évf. (2012), 937–946.
- 46.) T. Ziehn, A. S. Tomlin: GUI-HDMR – A software tool for global sensitivity analysis of complex models. *Environmental Modelling and Software*, 24. évf. (2009), 775–785.
- 47.) G. Li, S.-W. Wang, H. Rabitz: High dimensional model representations (HDMR): Concepts and applications. URL <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.140.7406&rep=rep1&type=pdf>.
- 48.) R. K. Cheng, A. K. Oppenheim: Autoignition in methane-hydrogen mixtures. *Combustion and Flame*, 58. évf. (1984), 125–139.
- 49.) R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller: CHEMKIN-II: A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics. SAND89-8009B. Jelentés, 1989, Sandia National Laboratories.
- 50.) C. Olm, I. Gy. Zsély, R. Pálvölgyi, T. Varga, T. Nagy, H. J. Curran, T. Turányi: Comparison of the performance of several recent hydrogen combustion me-

- chanisms. *Combustion and Flame*, 161. évf. (2014), 2219–2234.
- 51.) A. L. Sánchez, E. Fernández-Tarrazo, F. A. Williams: The chemistry involved in the third explosion limit of H₂–O₂ mixtures. *Combustion and Flame*, 161. évf. (2014), 111–117.
- 52.) X. Wang, C. K. Law: An analysis of the explosion limits of hydrogen-oxygen mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 138. évf. (2013), 134305.
- 53.) D. M. Kalitan, J. D. Mertens, M. W. Crofton, E. L. Petersen: Ignition and oxidation of lean CO/H₂ fuel blends in air. *Journal of Propulsion and Power*, 23. évf. (2007), 1291–1303.
- 54.) J. Li, Z. W. Zhao, A. Kazakov, M. Chaos, F. L. Dryer, J. J. Jr. Scire: A Comprehensive Kinetic Mechanism for CO, CH₂O, and CH₃OH Combustion. *International Journal of Chemical Kinetics*, 39. évf. (2007), 109–136.

Függelék

Hidrogén–levegő égési modell paramétereinek prior bizonytalansági tartományát leíró adatok

1.) $\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$ reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Baulch (18)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(2,07 \cdot 10^{14}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, n = -0,097, \varepsilon = 7560 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\begin{aligned} \sigma_\alpha &= 5,272943 & r_{\alpha n} &= -0,999825 & \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) &= [800\text{K}, 2700\text{K}] \\ \sigma_n &= 0,656768 & r_{\alpha\varepsilon} &= 0,994015 & \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) &= [0,208, 0,321] \\ \sigma_\varepsilon &= 800,271137 & r_{n\varepsilon} &= -0,995883 & & \end{aligned}$$

2.) $\text{A H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ reakció

A javasolt alacsony nyomású határértékhez tartozó Arrhenius-paraméterek *Baulch (18)* ajánlása alapján: $\alpha = \ln(2,65 \cdot 10^{19}) \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $n = -1,3$, $\varepsilon = 0 \text{ K}$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\begin{aligned} \sigma_\alpha &= 1,438236 & r_{\alpha n} &= -0,995378 & \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) &= [300\text{K}, 2000\text{K}] \\ \sigma_n &= 0,223583 & & & \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) &= [0,180, 0,393] \end{aligned}$$

3.) $\text{Az O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$ reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Konnov (23)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(5,06 \cdot 10^4) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, n = 2,67, \varepsilon = 3165 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\begin{aligned} \sigma_\alpha &= 2,163163 & r_{\alpha n} &= -0,998598 & \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) &= [300\text{K}, 2500\text{K}] \\ \sigma_n &= 0,270921 & r_{\alpha\varepsilon} &= 0,996922 & \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) &= [0,125, 0,210] \\ \sigma_\varepsilon &= 195,359196 & r_{n\varepsilon} &= -0,999675 & & \end{aligned}$$

4.) Az OH + H₂ = H₂O + H reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Baulch (18)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(2,17 \cdot 10^8) \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}, n = 1,52, \varepsilon = 1740 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\sigma_\alpha = 2,143215 \quad r_{\alpha n} = -0,996541 \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [300\text{K}, 2500\text{K}]$$

$$\sigma_n = 0,286297 \quad r_{\alpha\varepsilon} = 0,991819 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = [0,103, 0,308]$$

$$\sigma_\varepsilon = 170,362012 \quad r_{n\varepsilon} = -0,977779$$

5.) A H₂O₂ + H = H₂ + HO₂ reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Kéromnès (37)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(2,15 \cdot 10^{10}) \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}, n = 1,00, \varepsilon = 3019 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\sigma_\alpha = 0,460517 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = \{0,6\} \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [300\text{K}, 2500\text{K}]$$

6.) A H + HO₂ = OH + OH reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Kéromnès (37)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(7,08 \cdot 10^{13}) \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}, n = 0, \varepsilon = 148 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\sigma_\alpha = 0,405607 \quad r_{\alpha\varepsilon} = 0,996676 \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [500\text{K}, 2000\text{K}]$$

$$\sigma_\varepsilon = 97,899417 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = [0,275, 0,465]$$

7.) A H + HO₂ = H₂ + O₂ reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Hong (35)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(3,66 \cdot 10^6) \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}, n = 2,09, \varepsilon = -730 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\sigma_\alpha = 5,872579 \quad r_{\alpha n} = -0,999948 \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [300\text{K}, 2000\text{K}]$$

$$\sigma_n = 0,706624 \quad r_{\alpha\varepsilon} = 0,993870 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = [0,277, 0,529]$$

$$\sigma_\varepsilon = 612,533182 \quad r_{n\varepsilon} = -0,994472$$

8.) A HO₂ + OH = H₂O + O₂ reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Kéromnès (37)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(2,46 \cdot 10^{13}) \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}, n = 0, \varepsilon = -250 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\sigma_\alpha = 2,663322 \quad r_{\alpha n} = -0,989621 \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [500\text{K}, 2500\text{K}]$$

$$\sigma_n = 0,320701 \quad r_{\alpha\varepsilon} = 0,965621 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = [0,387, 0,468]$$

$$\sigma_\varepsilon = 230,310542 \quad r_{n\varepsilon} = -0,918243$$

9.) Az OH + OH = H₂O₂ reakció

A javasolt magas nyomású határértékhez tartozó Arrhenius-paraméterek *Konnov (23)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(1,00 \cdot 10^{14}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, n = -0,37, \varepsilon = 0 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\begin{aligned} \sigma_\alpha &= 3,398939 & r_{\alpha n} &= -0,996150 & \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) &= [500\text{K}, 2000\text{K}] \\ \sigma_n &= 0,499831 & r_{\alpha\varepsilon} &= 0,965621 & \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) &= [0,388, 0,664] \end{aligned}$$

9b.) Az OH + OH + M = H₂O₂ + M reakció

A javasolt alacsony nyomású határértékhez tartozó Arrhenius-paraméterek *Kéromnès (37)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(3,00 \cdot 10^{17}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, n = -0,84, \varepsilon = -1792 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\begin{aligned} \sigma_\alpha &= 5,844051 & r_{\alpha n} &= -0,996826 & \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) &= [500\text{K}, 2000\text{K}] \\ \sigma_n &= 0,793676 & r_{\alpha\varepsilon} &= 0,884678 & \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) &= [0,346, 0,746] \\ \sigma_\varepsilon &= 537,397524 & r_{n\varepsilon} &= -0,853167 & & \end{aligned}$$

10.) A H + OH + M = H₂O + M reakció

A javasolt alacsony nyomású határértékhez tartozó Arrhenius-paraméterek *Konnov (23)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(3,95 \cdot 10^{25}) \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}, n = -2,97, \varepsilon = 399 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\begin{aligned} \sigma_\alpha &= 2,318687 & r_{\alpha n} &= -0,985119 & \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) &= [300\text{K}, 2500\text{K}] \\ \sigma_n &= 0,341781 & r_{\alpha\varepsilon} &= 0,483772 & \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) &= [0,299, 0,706] \\ \sigma_\varepsilon &= 97,736146 & r_{n\varepsilon} &= -0,326152 & & \end{aligned}$$

11.) Az OH + OH = H₂O + O reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Baulch (18)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(3,35 \cdot 10^4) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, n = 2,42, \varepsilon = -970 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\begin{aligned} \sigma_\alpha &= 2,288877 & r_{\alpha n} &= -0,997980 & \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) &= [300\text{K}, 2500\text{K}] \\ \sigma_n &= 0,347312 & r_{\alpha\varepsilon} &= 0,999998 & \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) &= [0,177, 0,347] \\ \sigma_\varepsilon &= 197,878874 & r_{n\varepsilon} &= -0,998115 & & \end{aligned}$$

12.) A $\text{H} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$ reakció

A javasolt alacsony nyomású határértékhez tartozó Arrhenius-paraméterek *Konnov (23)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(5,40 \cdot 10^{18}) \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}, n = -1,30, \varepsilon = 0 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\begin{aligned} \sigma_\alpha &= 2,478374 & r_{\alpha n} &= -0,992124 & \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) &= [300\text{K}, 2500\text{K}] \\ \sigma_n &= 0,379918 & & & \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) &= [0,406, 0,782] \end{aligned}$$

13.) A $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Baulch (18)* ajánlása alapján:

- $\alpha = \ln(1,32 \cdot 10^{11}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $n = 0$, $\varepsilon = -820 \text{ K}$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\sigma_\alpha = 0,115129 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = \{0,15\} \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [300\text{K}, 800\text{K}]$$

- $\alpha = \ln(4,22 \cdot 10^{14}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $n = 0$, $\varepsilon = 6030 \text{ K}$ (*Baulch (18)*)

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\sigma_\alpha = 0,307011 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = \{0,4\} \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [800\text{K}, 2500\text{K}]$$

14.) A $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$ reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Kéromnès (37)* ajánlás alapján:

$$\alpha = \ln(2,41 \cdot 10^{13}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, n = 0, \varepsilon = 1998 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\sigma_\alpha = 0,307011 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = \{0,4\} \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [300\text{K}, 2500\text{K}]$$

15.) A $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$ reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Li (54)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(2,23 \cdot 10^5) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, n = 1,90, \varepsilon = -584 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\begin{aligned} \sigma_\alpha &= 1,423152 & r_{\alpha n} &= -0,996044 & \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) &= [700\text{K}, 2500\text{K}] \\ \sigma_n &= 0,207394 & r_{\alpha\varepsilon} &= -0,956388 & \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) &= [0,189, 0,299] \\ \sigma_\varepsilon &= 49,379834 & r_{n\varepsilon} &= 0,926649 & & \end{aligned}$$

16.) A $\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ reakció

A javasolt alacsony nyomású határértékhez tartozó Arrhenius-paraméterek *Kéromnès (37)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(4,75 \cdot 10^{11}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, n = 0,66, \varepsilon = 7483 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\begin{aligned} \sigma_\alpha &= 4,517351 & r_{\alpha n} &= -0,999163 & \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) &= [300\text{K}, 2500\text{K}] \\ \sigma_n &= 0,618292 & r_{\alpha\varepsilon} &= 0,972233 & \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) &= [0,320, 0,632] \\ \sigma_\varepsilon &= 292,154742 & r_{n\varepsilon} &= -0,980992 & & \end{aligned}$$

17.) A $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$ reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Li (54)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(2,53 \cdot 10^{12}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, n = 0, \varepsilon = 24005 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\sigma_\alpha = 0,537270 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = \{0,7\} \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [300\text{K}, 2500\text{K}]$$

18.) A $\text{H} + \text{O} + \text{M} = \text{OH} + \text{M}$ reakció

A javasolt alacsony nyomású határértékhez tartozó Arrhenius-paraméterek *Kéromnès (37)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(4,71 \cdot 10^{18}) \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}, n = -1,00, \varepsilon = 0 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\sigma_\alpha = 0,383764 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = \{0,5\} - 0,989621 \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [300\text{K}, 2500\text{K}]$$

19.) A $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$ reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Kéromnès (37)* ajánlása alapján:

- $\alpha = \ln(1,74 \cdot 10^{12}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, n = 0, \varepsilon = 160 \text{ K}$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\sigma_\alpha = 0,153506 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = \{0,2\} \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [300\text{K}, 800\text{K}]$$

- $\alpha = \ln(7,59 \cdot 10^{13}) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, n = 0, \varepsilon = 3658 \text{ K}$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\sigma_\alpha = 0,230259 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = \{0,3\} \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [800\text{K}, 2500\text{K}]$$

20.) A $\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{CO}$ reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Kéromnès (37)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(7,58 \cdot 10^{12}) \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}, n = 0, \varepsilon = 206 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\sigma_\alpha = 0,230259 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = \{0,3\} \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [300\text{K}, 2500\text{K}]$$

21.) A $\text{HCO} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{CO}$ reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Baulch (18)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(9,03 \cdot 10^{13}) \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}, n = 0, \varepsilon = 0 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\sigma_\alpha = 0,383764 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = \{0,5\} \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [300\text{K}, 2500\text{K}]$$

22.) A $\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$ reakció

A javasolt Arrhenius-paraméterek *Kéromnès (37)* ajánlása alapján:

$$\alpha = \ln(1,57 \cdot 10^5) \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}, n = 2,18, \varepsilon = 9028 \text{ K}$$

A prior bizonytalansági tartományt meghatározó adatok:

$$\sigma_\alpha = 0,537270 \quad \mathcal{R}(f_{\text{prior}}) = \{0,7\} \quad \mathcal{D}(f_{\text{prior}}) = [500\text{K}, 2500\text{K}]$$

ADATLAP

a doktori értekezés nyilvánosságra hozatalához*

I. A doktori értekezés adatai

A szerző neve: Valkó Éva

MTMT-azonosító: 10048796

A doktori értekezés címe és alcíme: Reakciókinetikai modellek bizonytalanságanalízise

DOI-azonosító⁴⁶: 10.15476/ELTE.2018.143

A doktori iskola neve: Matematika Doktori Iskola

A doktori iskolán belüli doktori program neve: Alkalmazott Matematika

A témavezető neve és tudományos fokozata: Dr. Turányi Tamás egyetemi tanár

A témavezető munkahelye: ELTE Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Tanszék

II. Nyilatkozatok

1. A doktori értekezés szerzőjeként

a) hozzájárulok, hogy a doktori fokozat megszerzését követően a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban. Felhatalmazom a Természettudományi kar Dékáni Hivatali Doktori, Habilitációs és Nemzetközi Ügyek Csoportjának ügyintézőjét, hogy az értekezést és a téziseket feltöltse az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba, és ennek során kitöltse a feltöltéshez szükséges nyilatkozatokat.

b) kérem, hogy a mellékelt kérelemben részletezett szabadalmi, illetőleg oltalmi bejelentés közzétételéig a doktori értekezést ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;

c) kérem, hogy a nemzetbiztonsági okból minősített adatot tartalmazó doktori értekezést a minősítés (*dátum*)-ig tartó időtartama alatt ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban;

d) kérem, hogy a mű kiadására vonatkozó mellékelt kiadó szerződésre tekintettel a doktori értekezést a könyv megjelenéséig ne bocsássák nyilvánosságra az Egyetemi Könyvtárban, és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban csak a könyv bibliográfiai adatait tegyék közzé. Ha a könyv a fokozatszerzést követően egy évig nem jelenik meg, hozzájárulok, hogy a doktori értekezésem és a tézisek nyilvánosságra kerüljenek az Egyetemi Könyvtárban és az ELTE Digitális Intézményi Tudástárban.

2. A doktori értekezés szerzőjeként kijelentem, hogy

a) az ELTE Digitális Intézményi Tudástárba feltöltendő doktori értekezés és a tézisek saját eredeti, önálló szellemi munkám és legjobb tudásom szerint nem sértem vele senki szerzői jogait;

b) a doktori értekezés és a tézisek nyomtatott változatai és az elektronikus adathordozón benyújtott tartalmak (szöveg és ábrák) mindenben megegyeznek.

3. A doktori értekezés szerzőjeként hozzájárulok a doktori értekezés és a tézisek szövegének plágiumkereső adatbázisba helyezéséhez és plágiumellenőrző vizsgálatok lefuttatásához.

Kelt: Budapest, 2018. 06. 25.

.....
a doktori értekezés szerzőjének aláírása

*ELTE SZMSZ SZMR 12. sz. melléklet