配平化学方程式

kkew3

2022 年 10 月 14 日

1 基本原理

将化学方程式转化为系数矩阵，配平即为求系数矩阵所蕴含的齐次方程组的非平凡解。存在非平凡解的充要条件是系数矩阵零空间的维度大于零。非平凡解若存在即为无穷多个，但线性无关的非平凡解的数目一定为零空间的维数。要想求得线性无关的非平凡解，只需通过高斯消元法得到零空间的一组基即可。

2 简单解法

可以直接用高斯消元法（例如全选主元法）解出零空间的整数基。这适用于几乎所有只有一种配平方式的方程；然而对于有多种配平方式的方程，该方法似乎无能为力，因为基向量很可能含有非正数，且没有有效方法求出满足锥条件（见下文）的基变换。

3 进一步讨论

然而化学方程式配平有更多的要求：任意配平系数必须大于零；也就是说，配平系数所构成的向量，即方程系数矩阵所蕴含的齐次方程组的解（下称为配平解），存在于一个 open cone 中：$\boldsymbol{x} \in \mathbb{R}_{++}^m$，其中 m 为化学方程式的项数。因此，零空间的维度大于零事实上只是存在至少一种配平方式的必要不充分条件。如果存在多种配平解，则这几种配平解满足 conic independence。另一个比较理想（也许不是必须的）的条件是配平解各分量均为整数：$\boldsymbol{x} \in \mathbb{Z}_{++}^m$。

我们可以把配平问题建模成一系列优化问题。首先求解：

$$\begin{aligned}\min_{\boldsymbol{x}_0} \quad & \mathbf{1}^\intercal \boldsymbol{x}_0 \\ \text{s.t.} \quad & \{\mathbf{M}\boldsymbol{t} \mid \boldsymbol{t} \in \mathbb{R}^d\} = N(\mathbf{A}), \\ & \mathbf{M}\boldsymbol{z}_0 = \boldsymbol{x}_0 \succ \mathbf{0}\end{aligned} \tag{1}$$

假设已解得 j 个 $\boldsymbol{x}_i$（即将解 $\boldsymbol{x}_j$），需求解：

$$\min_{\boldsymbol{x}_j} \quad \mathbf{1}^\intercal \boldsymbol{x}_j \tag{2a}$$

$$\text{s.t.} \quad \{\mathbf{M}\boldsymbol{t} \mid \boldsymbol{t} \in \mathbb{R}^d\} = N(\mathbf{A}), \tag{2b}$$

$$\mathbf{M}\boldsymbol{z}_j = \boldsymbol{x}_j \succ \mathbf{0}, \tag{2c}$$

$$\boldsymbol{z}_j^\intercal \boldsymbol{z}_i < \|\boldsymbol{z}_j\| \cdot \|\boldsymbol{z}_i\| \quad \forall 0 \le i < j \tag{2d}$$

直到无可行解。其中，$\mathbf{M}$ 是系数矩阵 $\mathbf{A}$ 的零空间的基矩阵，可用 QR 分解求得，参见 [1] 第 682 页。如果加上配平解各分量均为整数的条件，那么可参考这个 presentation，在已知整数解上界 2^p 的情况下，整数规划可以归约为 0-1 规划问题，通过求解系列问题：

$$\begin{aligned}\min_{\boldsymbol{x}_0} \quad & \mathbf{1}^\intercal \boldsymbol{x}_0 \\ \text{s.t.} \quad & \{\mathbf{M}\boldsymbol{t} \mid \boldsymbol{t} \in \mathbb{R}^d\} = N(\mathbf{A}), \\ & \mathbf{M}\boldsymbol{z}_0 = \boldsymbol{x}_0, \\ & 1 + \sum_{k=1}^{p} 2^{k-1} y_{j,l,k} = x_{0,l} \quad \forall 1 \le l \le m, \\ & y_{j,l,k} - y_{j,l,k}^2 = 0 \qquad \forall 1 \le k \le p, \forall 1 \le l \le m\end{aligned} \tag{3}$$

和

$$
\begin{aligned}
\min_{\boldsymbol{x}_j} \quad & \mathbf{1}^\intercal \boldsymbol{x}_j && && \text{(4a)}\\
\text{s.t.} \quad & \{\mathbf{M}\boldsymbol{t} \mid \boldsymbol{t} \in \mathbb{R}^d\} = N(\mathbf{A}), && && \text{(4b)}\\
& \mathbf{M}\boldsymbol{z}_j = \boldsymbol{x}_j, && && \text{(4c)}\\
& 1 + \sum_{k=1}^{p} 2^{k-1} y_{j,l,k} = x_{j,l} && \forall 1 \le l \le m, && \text{(4d)}\\
& y_{j,l,k} - y_{j,l,k}^2 = 0 && \forall 1 \le k \le p, \forall 1 \le l \le m, && \text{(4e)}\\
& \boldsymbol{z}_j^\intercal \boldsymbol{z}_i < \|\boldsymbol{z}_j\| \cdot \|\boldsymbol{z}_i\| && \forall 0 \le i < j && \text{(4f)}
\end{aligned}
$$

直到无可行解。

事实上，通过将不等式两侧取平方，式 2d和式 4f可转变为二次型不等式。这样在不要求整数解时该问题转化为二次约束二次规划（QCQP）问题；在要求整数解时转化为 0-1 QCQP 问题。无论何种 QCQP，由于二次项通常是非半正定的，无法用常见的高效算法解除。幸运的是，我们可以找到这个 Python 包，可用于求解不定二次约束的 QCQP *近似解*（即不一定满足所有约束条件）。

3.1 实验

实验说明该解法能解出一些有一种配平方式的方程，但对于有多种配平方式的方程似乎无法求得符合要求的近似解。Hopefully，未来有更好的不定二次项整数 QCQP 求解器能够出现以解出这个问题。

参考文献

[1] Stephen Boyd and Lieven Vandenberghe. *Convex optimization*. Cambridge university press, 2004.