

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**БУШМАКОВА Мария Андреевна**

**Выпускная квалификационная работа**

**Расчет скорости колебательной релаксации с помощью методов машинного обучения**

Уровень образования:

Направление: 01.01.03 «Механика и математическое моделирование»

Основная образовательная программа СВ.5008 «Механика и математическое моделирование»

Профиль «Молекулярно-кинетическая теория жидкости и газа»

Научный руководитель:

заведующий кафедрой

гидроаэромеханики, доктор

физико-математических наук, профессор

Кустова Е. В.

Рецензент:

кандидат физико-математических наук,

доцент

Ананьевский М. С.

Санкт-Петербург

2021

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

**BUSHMAKOVA Mariya**

**Bachelor's Thesis**

**Calculating of vibrational relaxation rate using machine learning methods**

Scientific supervisor:

Head of department of hydroaeromechanics,  
PhD, Professor, Elena Kustova

Reviewer:

Associate Prof., Candidate in Physics and  
Mathematics, M. S. Ananyevskiy

Saint-Petersburg

2021

## Оглавление

1.	Введение . . . . .	4
2.	Постановка задачи . . . . .	5
3.	Описание методов . . . . .	13
4.	Решение нульмерной задачи . . . . .	19
5.	Заключение . . . . .	24
<b>Список литературы . . . . .</b>		<b>25</b>
A.	Приложение . . . . .	26

## 1. Введение

Неравновесная газовая динамика используется для описания и решения таких задач, как моделирование полёта космического аппарата при входе в атмосферу планеты, исследование течений в высокоэнтальпийных установках, при использовании лазеров, и даже в экологии — для очистки загрязненной атмосферы.

В условиях, когда внутренние физико-химические процессы в газах (обмен энергией между поступательными и внутренними степенями свободы, химические реакции, ионизация и т.д.) заметно нарушают термодинамическое равновесие системы, классических газодинамических уравнений становится недостаточно для замкнутого описания неравновесных течений. Тогда газодинамические уравнения решаются совместно с уравнениями кинетики неравновесных процессов [1]. В кинетической теории мы рассматриваем процесс с точки зрения колебательно-химической кинетики, а макросостояние (плотность, скорость, давление и т.д.) определяется из системы уравнений, в которую в качестве правых частей входят релаксационные члены. Стандартные методы вычисления релаксационных членов не слишком удобны, так как подразумевают многократное суммирование, а также вычисление большого количества коэффициентов скорости переходов колебательной энергии и химических реакций. С помощью алгоритмов машинного обучения можно, в перспективе, облегчить их вычисление, а значит и решение системы уравнений для макропараметров потока. Обучив алгоритм на известных данных, можно затем получать новые значения релаксационных членов, не прибегая к прямым вычислениям, что позволит сократить количество используемой памяти и, возможно, время работы программы.

Таким образом, цель работы — разработка эффективного алгоритма решения задач неравновесной газовой динамики с учётом детальной колебательно-химической кинетики. Для этого используются методы машинного обучения. Работа поделена на следующие этапы:

- анализ и выбор алгоритмов машинного обучения (ML);
- вычисление релаксационных членов в уравнениях поуровневой кинетики с помощью алгоритмов ML, оценка погрешности вычисления релаксационных членов;
- оценка эффективности решения системы для макропараметров на основе данных

алгоритмов на примере решения нульмерной задачи релаксации. Интеграция алгоритмов в существующие решатели.

Алгоритмы ML находят широкое применение во многих областях современной науки, при решении междисциплинарных проблем. Например, машинное обучение использовалось для поиска среди данных, полученных на Большом адронном коллайдере редких событий образования и распада бозона Хиггса [2], нахождения степеней свободы статической системы [3] и решения квантовой проблемы многих тел [4]. Тем не менее стоит отметить, что задача о расчете релаксационных членов в уравнениях детальной поуровневой кинетики с помощью алгоритмов машинного обучения ранее в литературе не рассматривалась. В настоящей работе данная задача исследуется впервые.

## 2. Постановка задачи

### 2.1. Общий подход

Рассмотрим смесь газов в условиях сильной неравновесности. Кинетическая теория описывает динамику газов и кинетику протекающих в них процессов на основе функций распределения. Функция  $f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$  определяется как плотность математического ожидания числа частиц сортов  $c, i, j$  в элементе фазового пространства  $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r})$ ,  $(\mathbf{u}, \mathbf{u} + d\mathbf{u})$  в момент времени  $t$ . Здесь  $\mathbf{r}$  — координата частицы, а  $\mathbf{u}$  — её скорость. Мы предполагаем, что в газе происходят медленные (характерное время процесса сопоставимо с характерным временем изменения макроскопических параметров) и быстрые процессы (характерное время процесса много меньше характерного времени изменения макроскопических параметров). Это означает, что выполняется условие:

$$\tau_{rap} \ll \tau_{slow} \sim \theta \quad (1)$$

Где  $\tau_{rap}$ ,  $\tau_{slow}$ ,  $\theta$  — характерные времена соответственно быстрых, медленных процессов и характерное время изменения макропараметров.

Тогда система обобщённых кинетических уравнений для функции распределения  $f_{cij}$  для реагирующей смеси газов может быть записана в виде:

$$\frac{\partial f_{cij}}{\partial t} + \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} = \frac{1}{\varepsilon} J_{cij}^{rap} + J_{cij}^{slow} \quad (2)$$

Где  $c = 1, \dots, L$  — химический сорт,  $i = 0, \dots, L_c$  — возбуждённые колебательные уровни

молекул сорта  $c$ ,  $j = 0, \dots, L_{ci}$  — возбуждённые вращательные уровни молекул сорта  $c$ , находящиеся на колебательном уровне  $i$ ,  $\varepsilon = \tau_{rap}/\tau_{slow}$  — малый параметр.

Правые части кинетических уравнений  $J_{cij}^{rap}$ ,  $J_{cij}^{slow}$  — интегральные операторы, описывающие изменение функции распределения в результате различных столкновений [1]. Индексы "rap" и "slow" относятся, соответственно, к быстрым и медленным процессам, протекающим в разных временных масштабах. Интегральные операторы в общем случае описывают упругие столкновения, при которых изменяется только поступательная энергия частиц, и неупругие столкновения, приводящие к изменению внутренней энергии, бимолекулярным химическим реакциям, диссоциации и рекомбинации [1].

Разбиение процессов на быстрые и медленные и модификация метода Энского-Чепмена позволяют перейти от кинетических уравнений к уравнениям неравновесной газодинамики. Для отыскания функции распределения строится приближенное решение уравнений в виде обобщенного ряда Энского-Чепмена по параметру  $\varepsilon$  [1]:

$$f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) = \sum_r \varepsilon^r f_{cij}^r(\mathbf{u}, \rho_\lambda, \nabla \rho_\lambda, \nabla^2 \rho_\lambda, \dots) \quad (3)$$

Здесь  $\rho_\lambda$  — макропараметры газа. В каждом приближении записывается система уравнений для макропараметров, которая замыкается с помощью методов, описанных в [1].

Таким образом можно построить модели неравновесных течений разной степени сложности. Чем дальше система от равновесия, тем больше макропараметров необходимо для ее замкнутого описания. Одной из наиболее точных и детальных моделей в современной неравновесной газовой динамике является поуровневая модель.

## 2.2. Поуровневый подход

Будем использовать приближение поуровневой кинетики. Характерные времена релаксации удовлетворяют условию:

$$\tau_{el} \lesssim \tau_{rot} \ll \tau_{vibr} < \tau_{react} \sim \theta. \quad (4)$$

Здесь  $\tau_{el}$ ,  $\tau_{rot}$ ,  $\tau_{vibr}$ ,  $\tau_{react}$  — соответственно времена релаксации поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы и время химической релаксации. Система

для макропараметров в случае поуровневой кинетики выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned}
\frac{dn_{ci}}{dt} + n_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot (n_{ci} \mathbf{V}_{ci}) &= R_{ci} \\
c = 1, \dots, L \quad i = 0, \dots, L_c & \\
\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{P} &= 0 \\
\rho \frac{dU}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbf{P} : \nabla \mathbf{v} &= 0
\end{aligned} \tag{5}$$

В этих уравнениях  $n_{ci}$  — заселённости  $i$ -ого колебательного уровня молекулы сорта  $c$ ,  $\mathbf{v}$  — скорость потока,  $\mathbf{V}_{ci}$  — скорость диффузии,  $\rho$  — плотность,  $U$  — полная энергия,  $\mathbf{P}$  — тензор напряжений,  $\mathbf{q}$  — тепловой поток.

Релаксационные члены  $R_{ci}$  определяют скорость изменения заселённостей  $n_{ci}$  вследствие медленных процессов — обменов колебательной энергией и химических реакций. Они выражаются через интегральные операторы следующим образом:

$$R_{ci} = \sum_j \int J_{cij}^{sl} d\mathbf{u}_c = R_{ci}^{vibr} + R_{ci}^{react}. \tag{6}$$

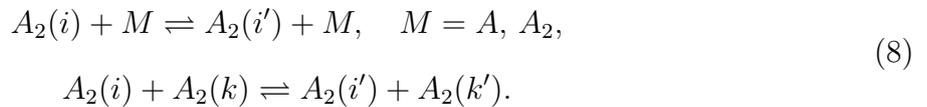
Чтобы замкнуть систему уравнений (5), необходимо выразить потоковые и релаксационные члены через макропараметры и их производные. В нулевом приближении метода Энского-Чепмена  $\mathbf{V}_{ci} = \mathbf{q} = 0$ ,  $\mathbf{P} = p\mathbf{I}$  ( $\mathbf{I}$  — единичный тензор,  $p$  — давление), и уравнения соответствуют уравнениями движения невязкой нетеплопроводной жидкости (уравнениям Эйлера), дополненным уравнениями колебательно-химической кинетики. В этом приближении основная задача — расчет релаксационных членов  $R_{ci}$ . В первом приближении получим обобщенные уравнения Навье-Стокса, в которых кроме релаксационных членов необходим расчет коэффициентов вязкости, теплопроводности и диффузии. В настоящей работе мы ограничиваемся нулевым приближением в разложении функции распределения.

Выражая  $R_{ci}$  через макропараметры, получим следующие формулы:

$$\begin{aligned}
R_{ci}^{vibr} &= \sum_{dk'i'k'} \left( n_{c'i'} n_{dk'} k_{c,i'i}^{d,k'k} - n_{ci} n_{dk} k_{c,i'i}^{d,kk'} \right) \\
R_{ci}^{react} &= R_{ci}^{2\rightleftharpoons 2} + R_{ci}^{2\rightleftharpoons 3} \\
R_{ci}^{2\rightleftharpoons 2} &= \sum_{dc'd'} \sum_{ki'k'} \left( n_{c'i'} n_{d'k'} k_{c'i',ci}^{d'k',dk} - n_{ci} n_{dk} k_{ci,c'i'}^{dk,d'k'} \right) \\
R_{ci}^{2\rightleftharpoons 3} &= \sum_{dk} n_{dk} \left( n_{c'} n_{f'} k_{rec,ci}^{dk} - n_{ci} k_{ci,diss}^{dk} \right)
\end{aligned} \tag{7}$$

Здесь  $k_{c,ii'}^{d,kk'}$ ,  $k_{ci,diss}^{dk}$ ,  $k_{rec,ci}^{dk}$ ,  $k_{ci,c'i'}^{dk,d'k'}$  — коэффициенты скорости переходов колебательной энергии и различных типов химических реакций, которые вычисляются для каждого колебательного уровня частиц-участников реакции. Вычисление и хранение данных коэффициентов представляет собой наиболее трудоемкую часть при численном решении системы уравнений (5).

В данной работе мы рассматриваем несколько упрощенную задачу, а именно бинарную смесь двухатомных молекул  $A_2$  и атомов  $A$  без химических реакций. Тогда в кинетическую схему включаются только процессы обмена колебательной энергией — VT переходы колебательной энергии в поступательную и VV-обмены между разными колебательными уровнями:



Релаксационные члены для этих процессов имеют вид

$$\begin{aligned} R_i^{VV} &= \sum_k \sum_{k' \neq k} \sum_{i' \neq i} \left( k_{i'i}^{k'k} n_{i'} n_{k'} - k_{ii'}^{kk'} n_i n_k \right), \\ R_i^{VT} &= \sum_M n_M \sum_{i \neq i'} \left( k_{i'i}^M n_{i'} - k_{ii'}^M n_i \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Существуют разные методы моделирования коэффициентов  $k_{i'i}^{kk'}$ ,  $k_{ii'}^M$ . В настоящей работе мы рассмотрим две теоретические модели: простую в реализации но достаточно приближенную модель Шварца–Славского–Герцфельда (SSH) и более точную модель нагруженного гармонического осциллятора (FHO) [5].

Таким образом, получили выражение для релаксационных членов  $R_i$  (9). Далее рассмотрим стандартные способы расчета  $R_i$ . Традиционный способ вычисления релаксационных членов, как видно из формулы (7), подразумевает около  $(L-1) \cdot L^3$  операций суммирования, а также вычисление и хранение коэффициентов  $k_{i'i}^{kk'}$ ,  $k_{ii'}^M$ . Затем будем решать эту задачу с помощью регрессионных алгоритмов, не вычисляя напрямую  $k_{i'i}^{kk'}$ ,  $k_{ii'}^M$ , и сравним с традиционным методом решения.

### 2.3. Стандартные методы решения

Стандартные методы позволяют приближённо вычислить коэффициенты скорости реакций  $k_{i'i}^{kk'}$ ,  $k_{ii'}^M$ . Далее мы будем рассматривать две модели — **FHO** и **SSH** [5]. Используемые обозначения приведены в Приложении А.

## Обобщённая теория Шварца-Славского-Герцфельда (SSH)

В основе модели лежит решение задачи столкновения в квазиклассическом приближении.

1. Колебания молекул моделируются радиальными колебаниями сферы, возбуждение и дезактивация которых вызывается только относительным радиальным движением молекул, так что задача сводится к линейной задаче, а вращение не участвует в энергообмене.
2. Молекулы моделируются осцилляторами Морзе, не учитывается изменение частот колебаний при столкновениях.
3. Потенциал молекулярного взаимодействия **AB-CD** является потенциалом отталкивающего типа:

$$U = V'_0 \exp(-\alpha\rho), \quad (10)$$

$$\rho = R - (x_1/2) - (x_2/2), \quad x_i = r_i - r_{ei}. \quad (11)$$

Здесь  $x_1$  и  $x_2$  — амплитуды сталкивающихся молекул. Потенциал представляется в виде суммы потенциала без учёта колебаний  $U_0 = V_0 \exp(-\alpha\rho)$  и возмущения  $U'$ :

$$U' = V_0 \exp(-\alpha\rho) [\exp(\alpha x_1/2 + \alpha x_2/2) - 1]. \quad (12)$$

Для взаимодействия типа **AB-M** берётся  $x_2 = 0$ . Здесь **AB**, **CD** — молекулы, **M** — атом [5]. Использованные здесь обозначения даны в Приложении А.

Тогда коэффициенты скорости обменов вычисляются следующим образом [5].

При VT-обмене ( $m \rightarrow m - l$ ):

$$k_{m,m-l}(T) = S_{at} f_{at} Z_v^{AB} Z_{tr} Z, \quad (13)$$

где

$$Z = \pi R_0^2 (8kT/\pi\mu)^{1/2}, \quad \mu = m_{AB} m_M / (m_{AB} + m_M) \quad (14)$$

$$Z_v^{AB} = \frac{1}{(|l|!)^2} \frac{\max[(m-l), m]!}{\min[(m-l), m]!} \left[ \frac{h\alpha^2}{2m_{AB}\omega_0^{AB}} \right]^{|l|}, \quad (15)$$

$Z_{tr}$  в общем случае:

$$Z_{tr} = \frac{16}{\pi^2} \left( \frac{\theta_{LT}}{\theta_v} \right)^2 \int_0^\infty \frac{e^{-Z}}{\text{sh}^2 \left[ (2\theta_{LT}^{1/2} T^{1/2}/\theta_v)((Z + \theta_v/T)^{1/2} - Z^{1/2}) \right]} dZ. \quad (16)$$

Здесь  $\theta_{LT} = \frac{\pi^2 \mu \omega_0^2}{2\alpha^2 k}$ ,  $\theta_v = h\omega_0/k$ ,  $S_{st} = \frac{1}{3}$ ,  $f_{at} = \exp(\varepsilon_m/kT)$ . Обычно используются асимптотические представления  $Z_{tr}$  для разных температурных интервалов.

Для VV-обмена:

$$k_{m,m-l}^{n,n+r}(T) = S_{st} f_{at} Z_v^{AB} Z_v^{CD} Z_{tr} Z, \quad (17)$$

где

$$Z_v^{AB} Z_v^{CD} = \left[ \frac{1}{(|r|!|l|!)} \right]^2 \frac{\max[(n+r), n]! \max[(m-l), m]!}{\min[(n+r), n]! \min[(m-l), m]!} \left[ \frac{h\alpha^2}{2m_{AB}\omega_0^{AB}} \right]^{|l|} \left[ \frac{h\alpha^2}{2m_{CD}\omega_0^{CD}} \right]^{|r|}, \quad (18)$$

$S_{st} = \frac{1}{9}$ ,  $\theta_{LT} = \frac{\pi^2 \mu \Delta E^2}{2\alpha^2 k h^2}$ ,  $\theta_v = \Delta E/k$ ,  $\Delta E$  — деффект энергии колебательного перехода.

## Модель нагруженного гармонического осциллятора (ГНО)

В основе модели лежит решение волнового уравнения Шредингера в полуклассическом приближении по методу Кернера-Тринора.

1. Рассматриваются многоквантовые колебательные переходы, которые реализуются в виде последовательности одноквантовых переходов между соседними состояниями, происходящих в течение одного столкновения.
2. Как и в случае с SSH, колебания молекул моделируются радиальными колебаниями сферы. Анизотропия взаимодействия учитывается с помощью феноменологических стерических факторов.
3. Потенциал межмолекулярного взаимодействия ищется в виде суммы основного потенциала  $U_0 = V_0 \exp(-\alpha R)$  и линеаризованного возмущения:

$$U_1 = V_0 \exp(-\alpha R) (\alpha x_1/2 + \alpha x_2/2 + \alpha^2 x_2 x_1/4) \quad (19)$$

Где  $R$  — расстояние между центрами масс сталкивающихся молекул **AB** и **CD** соответственно,  $x_1$ ,  $x_2$  — амплитуды колебаний молекул **AB** и **CD** соответственно. Для взаимодействия **AB-M**  $x_2 = 0$ , аналогично модели SSH.

4. Аналогично п.2 для модели SSH [5].

Используя модель **ФНО**, получим следующие выражения для коэффициентов скоростей реакций [5]:

При VT-обмене ( $m \rightarrow m - l$ ):

$$k_{m,m-l}(T) = Z \frac{1}{(|l|!)^2} \frac{\max[(m-l), m]!}{\min[(m-l), m]!} \left( \frac{8\pi}{3+\delta} \right)^{1/2} \left( S_{VT} \frac{\theta_{VT}}{\theta} \right)^{|l|} \left( \frac{l^2 \theta_{VT}}{T} \right)^{1/6} \times \quad (20)$$

$$\times C_{VT} \exp \left[ - \left( \frac{l^2 \theta_{VT}}{T} \right)^{1/3} \left( \frac{C_{VT}^2}{2} + \frac{1}{C_{VT}} \right) - |l|(1 - C_{VT})^3 + \frac{\theta|l|}{2T} \right], \quad (21)$$

где

$$\theta_{VT} = \frac{4\pi^2 \omega^2 \mu}{\alpha^2 k}, \quad \theta = \frac{h\omega}{k}, \quad \omega = \frac{|E_m - E_{m-l}|}{h|l|}, \quad (22)$$

$$\delta = \frac{1 - C_{VT}^3 (\theta_{VT}/|l|T)^{1/3}}{C_{VT}^3 C_{VT}}, \quad (23)$$

$$C_{VT} = \left[ 1 - \frac{1}{|l|} \left( \nu + \frac{2I_{ml}}{|l|+1} \right) S_{VT} \frac{\theta_{VT}}{\theta} \exp \left( - \frac{(\theta_{VT}/|l|T)^{1/3}}{C_{VT}} \right) \right]^{1/3}, \quad (24)$$

$$I_{ml} = \left[ \frac{\max[(m-l), m]!}{\min[(m-l), m]!} \right]^{1/|l|}, \quad Z = \pi R_0^2 (8kT/\pi\mu)^{1/2} \quad (25)$$

$$\nu = \begin{cases} 0, & \text{для столкновения молекула-атом,} \\ 1, & \text{для столкновения молекула-молекула.} \end{cases} \quad (26)$$

При резонансном VV-обмене:

$$k_{m,m-l}^{m-l,m}(T) = Z \frac{1}{|l|!} \left[ \frac{\max[m, m-l]!}{\min[m, m-l]!} \right]^2 \frac{P_{res}^{|l|}}{\left[ 1 + \frac{I_{ml} P_{res}}{|l|+1} \right]^{1+|l|}}, \quad (27)$$

где  $P_{res} = \frac{S_{VV} \alpha^2 k T}{2\omega^2 \mu}$ ,  $\omega = \frac{|E_m - E_{m-l}|}{|l|}$ .

При нерезонансном VV-обмене:

$$k_{m,m-l}^{n,n+l}(T) = Z \frac{1}{(|l|!)^2} \frac{\max[m, m-l]! \max[n, n+l]!}{\min[m, m-l]! \min[n, n+l]!} \left( \frac{8\pi}{3+\delta} \right)^{1/2} \times \quad (28)$$

$$\times \left( S_{VV} \frac{4\Omega^2}{\omega^2} \right)^{|l|} \left( \frac{l^2 \theta_{VV}}{T} \right)^{1/6} C_{VV} \times \quad (29)$$

$$\times \exp \left[ - \left( \frac{l^2 \theta_{VV}}{T} \right)^{1/3} \left( \frac{C_{VV}^2}{2} + \frac{1}{C_{VV}} \right) - |l|(1 - C_{VV})^3 + \frac{h\Omega|l|}{2kT} \right], \quad (30)$$

где

$$\theta_{VV} = \frac{16\Sigma^2 \mu}{\alpha^2 k}, \quad \omega = \frac{|[E_m - E_{m-l}][E_{n+l} - E_n]|^2}{h|l|}, \quad \Omega = \left| \frac{E_m - E_{m-l}}{h|l|} - \frac{E_{n+l} - E_n}{h|l|} \right| \quad (31)$$

$$C_{VV} = \left[ 1 - \frac{2I_{ml} I_{nl}}{|l|(|l|+1)} S_{VV} \frac{4\Omega^2}{\omega^2} \exp \left( - \frac{(\theta_{VV}/|l|T)^{1/3}}{C_{VV}} \right) \right]^{1/3}. \quad (32)$$

Описанные выше модели имеют различную точность и вычислительную сложность. Модель SSH является приближенной и дает достоверные результаты только при низких температурах. Однако с вычислительной точки зрения она является достаточно простой. Модель FHO — одна из наиболее современных и точных моделей, но ее реализация представляет значительные сложности, поскольку при расчете коэффициентов скорости реакций для каждого колебательного уровня требуется численное решение трансцендентного уравнения для коэффициентов  $C_{VT}$ ,  $C_{VV}$ .

Также следует отметить, что для обеих моделей коэффициенты скорости реакций — функции колебательного уровня и температуры газа, которая является макропараметром течения и рассчитывается при численном решении системы уравнений неравновесной газовой динамики на каждом шаге численного интегрирования системы. Поэтому необходим расчет и хранение всех коэффициентов скорости реакций на каждом шаге численного решения. Это приводит к высоким вычислительным затратам при вычислении релаксационных членов стандартным методом.

#### 2.4. Решение задачи регрессии для релаксационных членов

С точки зрения машинного обучения, прогнозирование релаксационных членов в уравнениях поуровневой кинетики является задачей регрессии. В общем случае релаксационные члены зависят от вектора заселённости и температуры в данный момент времени:

$$R_i = f(n_0, \dots, n_L, T, t). \quad (33)$$

Но, так как изначально мы не знаем ни вектор заселённости, ни температуру в любой момент времени (для этого необходимо решить (5), а релаксационные члены мы ищем раньше), предположим более простую зависимость. Пусть  $R_{ci}$  зависит от времени  $t$ , заселённости  $i$ -ого колебательного уровня и температуры в начальный момент времени:

$$R_i = f(n_0(0), \dots, n_L(0), T(0), t). \quad (34)$$

Имеем нелинейную зависимость от  $L + 3$  переменных.

Сайт библиотеки *scikit-learn* [6] предлагает следующую схему выбора алгоритма (Рис. 1):

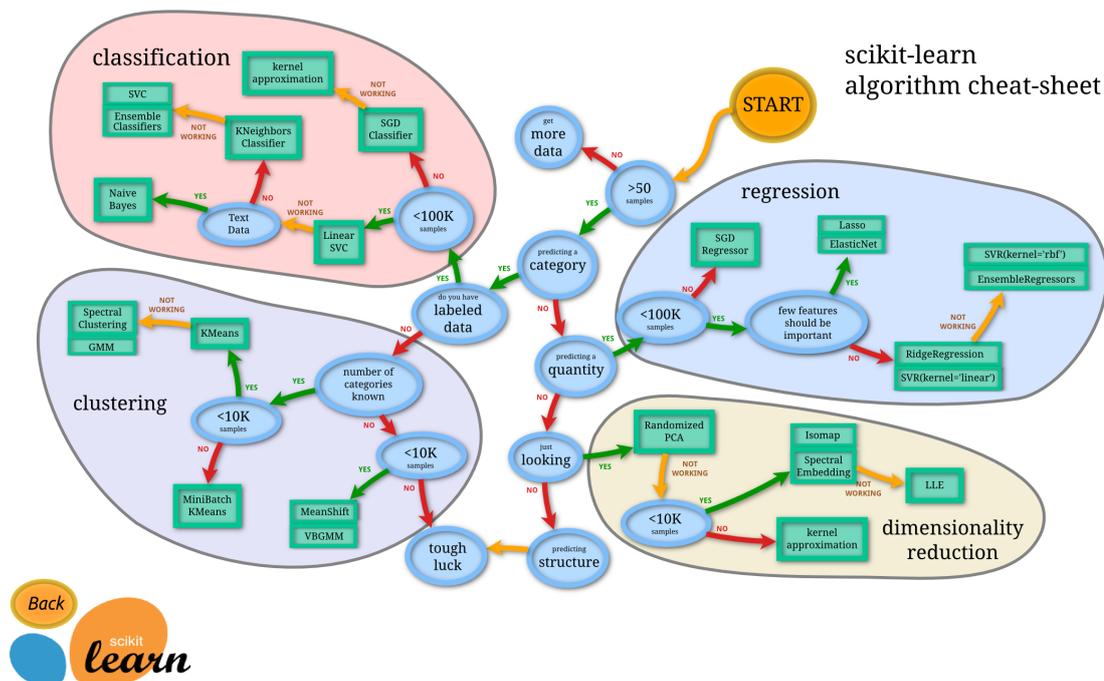


Рис. 1. "Шпаргалка" scikit-learn

Из-за существенной нелинейности данных, возникают трудности с преобразованием параметров под обобщённую линейную модель. Рассмотрим, например, SSH теорию. Релаксационные члены вычисляются по формуле

$$R_i^{VV} = \sum_k \sum_{k \neq k'} \sum_{i \neq i'} (k_{i'i}^{k'k} n_i n_{k'} - k_{ii'}^{kk'} n_i n_k), \quad (35)$$

где коэффициенты скоростей реакций соответствуют формуле (17).

В случае нулевого приближения, коэффициенты скорости реакций зависят только от  $T$ . Чтобы получить линейную зависимость, надо от  $T$ ,  $n_i$  перейти к одночленам вида  $C(i, k, T) n_i n_k$ , что существенно усложняет алгоритм и многократно увеличивает количество задействованных данных. Такой способ решения будет, по сути, эквивалентен поиску коэффициентов скоростей реакции и никакого выигрыша не даст.

Таким образом, линейные модели плохо подходят под рассматриваемую задачу. Мы рассмотрим два алгоритма, которые работают на нелинейных данных — Histogram Gradient Boosting и k-Nearest Neighbours Regression (алгоритм k-ближайших соседей).

### 3. Описание методов

Используемые программные инструменты:

1. Matlab — для вычисления выборки  $R_i$  с помощью моделей SSH и FHO и численного решения нульмерной задачи методом Гира для интегрирования жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений.
2. Python-библиотека *Pandas* для обработки данных
3. Python-библиотека *scikit-learn* для работы с алгоритмами машинного обучения
4. Python-библиотека *joblib* для сериализации обученных алгоритмов

### 3.1. Выборка

В данной работе используются данные для смеси **O2-O**, молекулы моделируются гармоническим осциллятором, так что число колебательных уровней  $L_{O_2} = 27$ . Время  $t$  меняется от 0 до 1 сек, температура  $T_0$  — от 14000 до 15000 К с шагом 50 К. Давление  $p = 10$  Тор.

Пусть заселённости в нулевой момент времени  $n_{ci}(0)$  заданы неравновесным бoльцмановским распределением с колебательной температурой  $T_v$ :

$$n_{ci} = \frac{n_c}{Z_c^{vibr}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT_v}\right), \quad (36)$$

$$Z_c^{vibr} = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT_v}\right), \quad (37)$$

где температура  $T_v$  известна из условия задачи (возьмём, например,  $T_v = 0.1T_0$ ).

Набор целевых переменных будем считать двумя способами: с помощью моделей **SSH** и **FHO**. Для обучения возьмём 1/4 выборки.

Наибольшая неравновесность приходится на короткий промежуток времени, который рассмотрен на Рис. 2 и 3. На этих рисунках приведены безразмерные релаксационные члены для различных колебательных уровней и разных начальных условий как функции времени.

Приведена зависимость релаксационных членов, посчитанных с помощью разных моделей (FHO — пунктирная линия, SSH — сплошная), от времени (Рис. 2) и начальной температуры газа (Рис. 3). Здесь представлены безразмерные релаксационные члены  $\bar{R}_i = R_i \cdot \tau/n_0$ , где  $\tau$  — характерное время процесса,  $n_0 = \frac{p}{kT_0}$  — числовая плотность смеси. Наибольшая неравновесность (значит, и наибольшие значения релаксационных членов) приходится на первые колебательные уровни, что согласуется с теорией. Неравновесность тем больше, чем больше начальная температура газа.

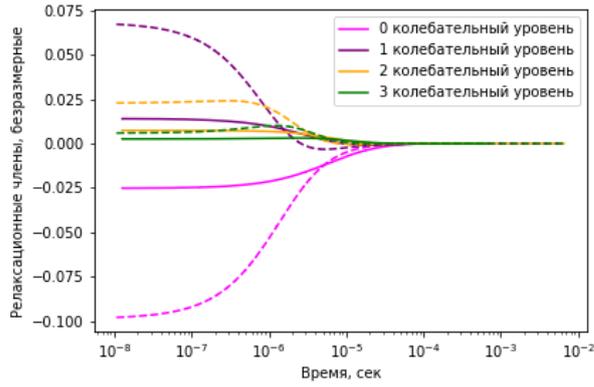


Рис. 2. Неравновесная часть выборки, SSH — сплошная линия, FHO — пунктирная

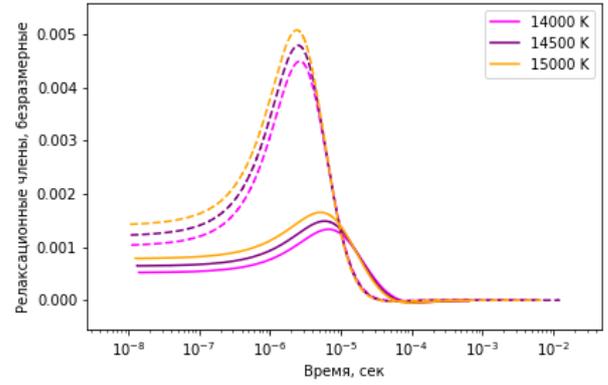


Рис. 3. Зависимость от температуры для  $i = 0, 1, 2$ , SSH — сплошная линия, FHO — пунктирная

На графиках видно, что  $R_i$ , полученные с помощью SSH и FHO моделей, различаются в несколько раз. Различаются также и времена релаксации (на графике — время, когда  $R_i \rightarrow 0$ ). Это связано с тем, что модель SSH менее точна, чем модель FHO. Так как FHO — более точная модель, но и более медленная, для ее успешной реализации мы хотим добиться ускорения вычислений за счёт использования алгоритмов машинного обучения.

### 3.2. Анализируемые алгоритмы ML

- Метод  $k$ -ближайших соседей ( $k$ -nearest neighbors,  $k$ -NN)
- Histogram Based Gradient Boosting (Градиентный бустинг на основе гистограмм, HGB).

Для кроссвалидации бралась случайная треть обучающей выборки и делилась на 5 подмножеств, затем находилась средняя оценка и стандартное отклонение по 5 значениям. Алгоритм обучался на данных для релаксационных членов, посчитанных двумя разными моделями, обе модели дают одинаковые лучшие гиперпараметры, поэтому представлены графики только для первой выборки. Алгоритм тем лучше предсказывает значения релаксационных членов, чем больше отрицательная среднеквадратичная ошибка и меньше стандартное отклонение.

## Алгоритм $k$ ближайших соседей (k-Nearest Neighbours)

Алгоритм  $k$ -ближайших соседей — это метрический алгоритм, предложенный Томасом Ковером и используемый для задач классификации и регрессии. Регрессия на основе  $k$ -NN используется в случаях, когда данные являются непрерывными величинами. Метка, присвоенная точке запроса, вычисляется на основе среднего значения меток ее ближайших соседей. [6] В нашем случае  $k$ -NN регрессия использует веса «расстояния»: вклад каждого объекта пропорционален обратной величине расстояния от предсказываемого объекта.

Эффективность алгоритма  $k$ -NN зависит от нескольких факторов[6]:

- для количества элементов в выборке  $N$  и размерности  $D$  время запроса растёт примерно как  $O(D \log N)$ ;
- время запроса будет уменьшаться по мере увеличения  $k$  ( $k$  приближается к  $N/2$ ).

Т. к. алгоритм  $k$ -NN зависит от масштабирования, проведём для него  $\min\max$ -нормализацию:

$$x_i = \frac{x_i - \min x_j}{\max x_j - \min x_j}. \quad (38)$$

Гиперпараметрами метода  $k$ -ближайших соседей являются: количество соседей  $k$ , минимальный размер "листа" дерева, веса элементов и метрика, по которой вычисляются расстояния между элементами.

Количество соседей	2
Веса	обратно пропорциональные расстоянию
Минимальный размер "листа"	30
Метрика расстояния	Расстояние Минковского

Таблица 1. Рекомендуемые гиперпараметры метода k-NN

На Рис. 4 и 5 приведены графики зависимости средней оценки работы алгоритма (вычисленной в метрике отрицательной среднеквадратичной ошибки) и стандартного отклонения от гиперпараметров (цвет). Полученные оценки подсказывают наилучший выбор гиперпараметров: количество соседей — 2 и веса, обратно пропорциональные расстоянию. Рекомендуемые гиперпараметры приведены в таблице 1.

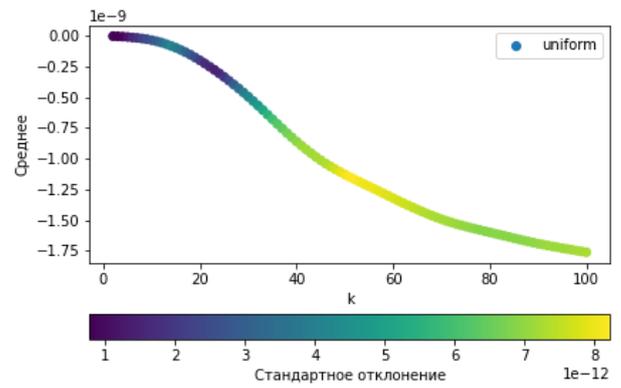
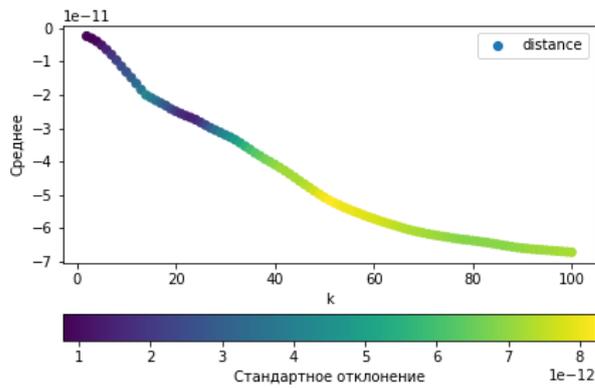


Рис. 4. Среднее значение для метода k-NN, с расстоянием

Рис. 5. Среднее значение для метода k-NN, одинаковые веса

## Градиентный бустинг на основе гистограмм, HGB

*HGB* — Модификация алгоритма градиентного бустинга. Основан на построении ансамбля решающих деревьев, которые последовательно минимизируют функцию потерь. Отличие модификации состоит в том, что сначала входные данные дискретизируются. Это значительно сокращает количество рассматриваемых точек разделения и позволяет алгоритму использовать целочисленные структуры данных (гистограммы) вместо того, чтобы полагаться на отсортированные непрерывные значения при построении деревьев. Преимуществом этого алгоритма является возможность обновления его параметров при добавлении новых данных вместо повторного обучения.

Функция потери	Среднеквадратичная ошибка
Кол-во ячеек дискретизации	255
Максимальное количество деревьев	100
Минимальный размер "листа"	20
Максимальная глубина деревьев	-
Коэффициент скорости обучения	0.1

Таблица 2. Рекомендуемые гиперпараметры метода HGB

Гиперпараметрами метода HGB являются коэффициент скорости обучения, который определяет размер шага на каждой итерации, функция потерь, максимальное количество деревьев, минимальный размер "листа" дерева, количество ячеек дискретизации (обычно — 255) и максимальная глубина деревьев. Используемые гиперпараметры

приведены в таблице 2.

В нелинейных задачах регрессии обычно используется функция потерь наименьшей среднеквадратичной ошибки. Ниже в таблице 3 приведено сравнение оценок для разных функций потерь.

Функция потери	Средняя оценка	Стандартное отклонение
Среднеквадратичная ошибка	$-9.59 \cdot 10^{-10}$	$1.97 \cdot 10^{-10}$
Среднее абсолютное отклонение	$-2.56 \cdot 10^{-8}$	$7.97 \cdot 10^{-9}$

Таблица 3. Сравнение оценок для разных функций потерь

На Рис. 6 и 7 приведены графики зависимости средней оценки работы алгоритма (вычисленной в метрике отрицательной среднеквадратичной ошибки) и стандартного отклонения от гиперпараметров. Как видно на графиках, наилучшие оценки получаются при максимальном количестве ячеек дискретизации. Для количества деревьев удовлетворительные результаты получим уже при  $n > 75$ .

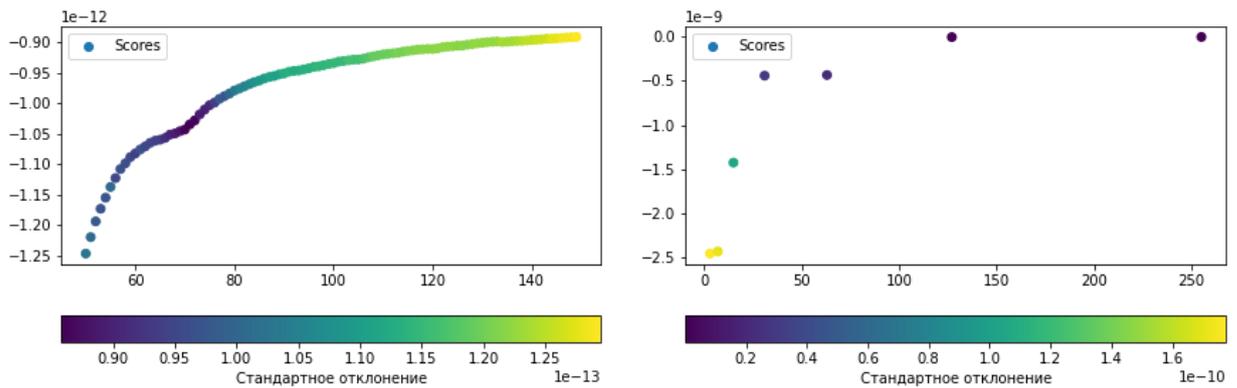


Рис. 6. Среднее значение для метода k-NN, зависимость от количества деревьев  
Рис. 7. Среднее значение для метода HGB, зависимость от кол-ва ячеек дискретизации

Время обучения алгоритмов представлено в Таблице 4:

Также сравним оценки для выбранных гиперпараметров для выборок, посчитанными разными моделями (Таблица ??).

Таким образом, данные, посчитанные с помощью модели *FHO* аппроксимируются лучше. Алгоритмы k-NN и HGB дают примерно одинаковую точность, ближайшие соседи чуть лучше.

Алгоритм	2-NN	HGB
Выборка FHO	0.364672	1.548994
Выборка SSH	0.084237	1.621949

Таблица 4. Время обучения алгоритмов, сек

Алгоритм	Модель	оценка	стандартное отклонение
k-NN	SSH	$-7.81 \cdot 10^{-8}$	$8.62 \cdot 10^{-9}$
k-NN	FHO	$-3.59 \cdot 10^{-9}$	$-2.17 \cdot 10^{-9}$
HGB	SSH	$-9.59 \cdot 10^{-10}$	$1.97 \cdot 10^{-10}$
HGB	FHO	$-7.14 \cdot 10^{-9}$	$8.86 \cdot 10^{-10}$

Таблица 5. Оценка алгоритмов, обученных на разных выборках

#### 4. Решение нульмерной задачи

Выше алгоритмы  $k$ -NN и HGB были проанализированы с точки зрения «хорошего» приближения релаксационных членов. Следующая задача — понять, насколько сильно погрешность в вычислении релаксационных членов методами машинного обучения скажется на решении системы уравнений поуровневой кинетики — нашей конечной цели.

Решение уравнений поуровневой кинетики — задача, которую приходится решать довольно часто, поэтому для этой цели уже написано множество программ, большинство из которых — на языке *Matlab*. Для возможности дальнейшего использования обученных алгоритмов машинного обучения необходимо интегрировать их в существующие решатели. Для этого обученный алгоритм сериализуется и загружается в решатель.

В качестве модельной задачи для проверки эффективности алгоритмов  $k$ -NN и HGB будем решать задачу о пространственно-однородной релаксации смеси  $O_2 - O$ . В такой задаче газ находится в состоянии покоя, поэтому в системе уравнений (5) отсутствует скорость и производные по координатам. Уравнение движения не выписывается, а уравнение сохранения энергии заметно упрощается. В результате получаем систему обыкновенных дифференциальных уравнений (уравнения поуровневой колебательной

и химической кинетики), которые решаются совместно с законом сохранения энергии:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} &= R_i^{vibr} + R_{A_{2i}}^{reac}, \quad i = 0, \dots, L \\ \frac{dn_A}{dt} &= R_A^{reac} = 0, \\ U(n_0, \dots, n_L, n_A, T) &= const. \end{aligned} \quad (39)$$

Уравнения решаются методом Гира, находятся заселённости  $n_i$ , числовые плотности атомов  $n_A$  и температура  $T$  (из уравнения энергии).

Будем находить правые части традиционно (через коэффициенты скорости реакций по моделям SSH и FHO) и с помощью алгоритмов машинного обучения.

#### 4.1. Полученные результаты

На Рис. 8, 9 и 10 представлены графики решения нульмерной задачи разными методами (методы, обученные на FHO обозначены пунктирной линией) для температуры и двух заселённостей — 4 и 24 колебательного уровней в логарифмическом масштабе по времени.

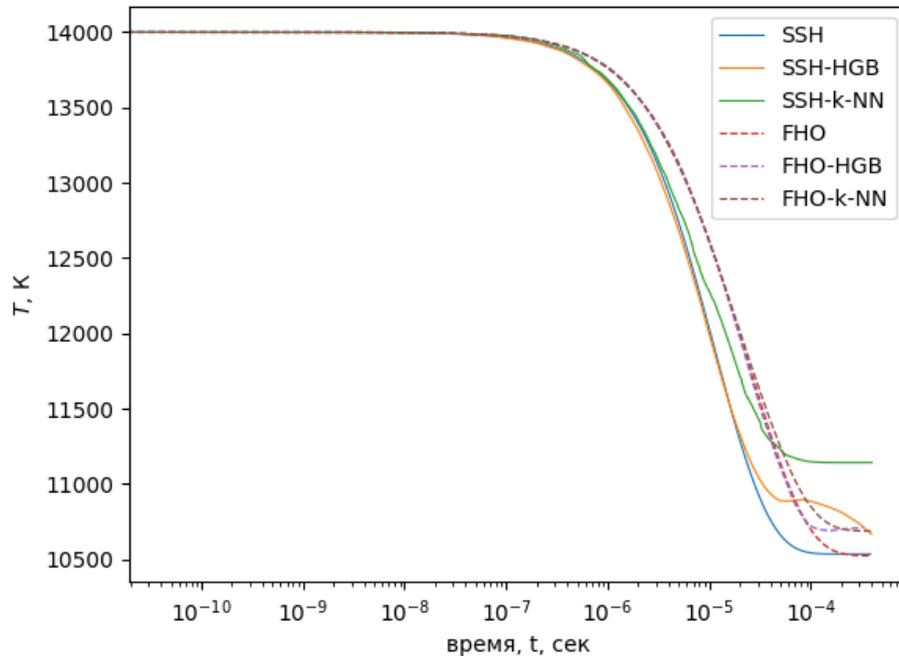


Рис. 8. Решение нульмерной задачи разными способами,  $T$

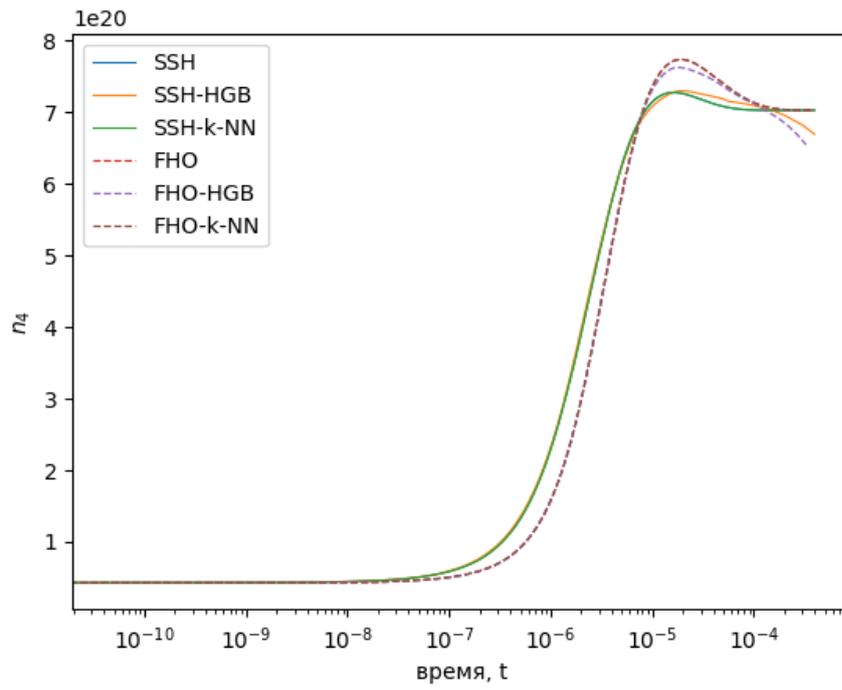


Рис. 9. Решение нульмерной задачи разными способами,  $n_4$

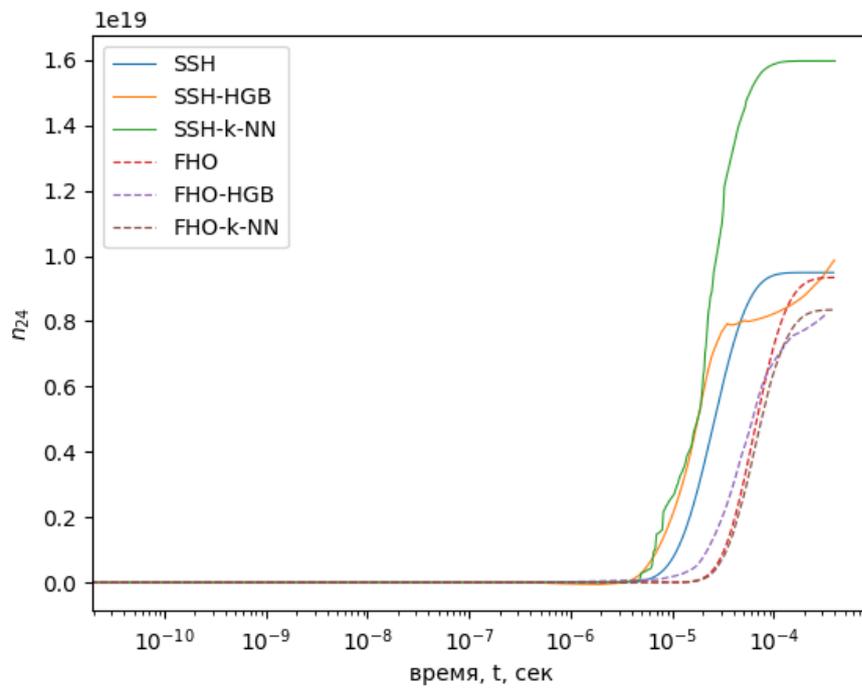


Рис. 10. Решение нульмерной задачи разными способами,  $n_{24}$

По графикам видно, что чем больше неравновесность, тем лучшее приближение мы получаем. В том числе, для первых уровней решение гораздо точнее, чем для последних. Вероятно, это связано с тем, что с выходом на равновесие, во-первых, значения релаксационных членов близки к 0, а во-вторых, меняются очень незначительно и реже попадают в выборку.

Метод HGB довольно хорошо предсказывает начало процесса релаксации, но с увеличением времени сильно отклоняется от истинного решения и даёт неправдоподобные результаты, встречаются артефакты (например, на рисунке 10 — неправдоподобная зависимость в конце процесса). Это связано с ограниченным количеством ячеек дискретизации — значения, которые меняются незначительно, не учитываются, и зависимость сильно искажается.

Значения, посчитанные методом  $k$ -ближайших соседей, выходят на равновесие, но также не очень точно. Это происходит из-за того, что время в выборке менялось с переменным шагом и где-то не хватило соседей для хорошей аппроксимации этого участка.

Эти проблемы можно попытаться решить подходящей предобработкой данных, например, разделив значения на классы и считая вклад каждого в зависимости от времени процесса (близко-далеко от равновесия). В нашем же случае большую значимость имеет неравновесная часть процесса (больше значения, быстрее меняются — а, значит, больше меток).

Тем не менее, в целом можно отметить хорошее совпадение решений, полученных при использовании стандартных методов расчета и алгоритмов машинного обучения.

В Таблице 6 приведены наибольшие относительные погрешности методов. Лучшие результаты даёт метод  $k$ -ближайших соседей, обученный на выборке, полученной с помощью модели *FHO*.

В Таблице 7 приведено время работы алгоритмов. Выигрыш за счёт использования алгоритмов машинного обучения получается, если использовать модель FHO, для модели SSH стандартные методы работают заметно быстрее. Это хороший результат, т.к. модель FHO значительно более точная, и ее использование при моделировании предпочтительнее. В случаях, когда решается двумерная или трехмерная система уравнений поуровневой кинетики, многократно возрастает количество уравнений и количество хранимых данных, а также время работы программы. Поэтому незначительный выигрыш

Алгоритм	Модель	$n_4$	$n_{24}$	$T$
k-NN	SSH	0.007	0.65	0.06
k-NN	FHO	$1.84 \cdot 10^{-6}$	0.12	0.013
HGB	SSH	0.0149	0.15	0.033
HGB	FHO	0.0148	1.8	0.018

Таблица 6. Наибольшая относительная погрешность

Алгоритм	Модель	Время работы, сек
k-NN	SSH	82.956
k-NN	FHO	83.067
HGB	SSH	24.971
HGB	FHO	89.941
Стандартный метод	FHO	100.846
Стандартный метод	SSH	0.747

Таблица 7. Время решения нульмерной задачи

для нульмерной задачи может быть весомым в более сложных случаях. Время работы алгоритмов машинного обучения также зависит от точности приближения, которая может быть улучшена.

## 5. Заключение

В работе рассмотрена возможность применения алгоритмов машинного обучения для расчета релаксационных членов в уравнениях детальной поуровневой кинетики. На примере нульмерной задачи о пространственно однородной релаксации и двух моделей коэффициентов скорости обменов колебательной энергией исследована точность алгоритмов и возможность повышения эффективности численного моделирования задач неравновесной газовой динамики.

В данной работе рассматривалась упрощенная задача — достаточно малая выборка и решение только нульмерной задачи. Но результаты, полученные для простого случая, дают понимание того, что делать в более сложных задачах — когда, например, в каждом узле сетки пространства решается нульмерная задача. В этом случае небольшой выигрыш по времени при использовании алгоритмов машинного обучения может стать существенным.

Использованные алгоритмы позволяют аппроксимировать с хорошей точностью значения релаксационных членов и приближенно решать систему уравнений для макропараметров. Лучшие результаты даёт метод  $k$ -ближайших соседей, обученный на выборке, вычисленной согласно модели ФНО. Время численного интегрирования системы жестких обыкновенных дифференциальных уравнений с помощью методов машинного обучения при использовании модели SSH становится больше по сравнению со стандартными подходами. Для более точно физической модели ФНО есть некоторый выигрыш по времени. Проигрыш по времени, в частности, происходит из-за потери точности при приближении  $R_i$ , так что требуется большее количество итераций метода Гира. Отметим, что эта проблема не будет возникать при решении системы уравнений в частных производных, когда жесткость частично снимается. Поэтому можно рекомендовать методы машинного обучения при решении двумерных и трехмерных задач.

В перспективе можно улучшить точность приближения, что значительно ускорит алгоритмы. Необходимо также определить зависимость решения от размера, состава, качества выборки, посмотреть, когда наступит переобучение и что с ним делать. Это позволит нам определить, насколько универсальные (и большие) данные мы сможем использовать, каковы будут границы применимости приведенных алгоритмов.

## Список литературы

1. «Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов» // Нагнибеда Е.А., Кустова Е.В. ISBN 5-288-03357-9, — СПб.: Издательство С.-Петербургского университета, 2003. — 272 с.
2. Mott, A., Job, J., Vlimant, JR. et al. «Solving a Higgs optimization problem with quantum annealing for machine learning». Nature 550, 375–379 (2017).
3. Koch-Janusz, M., Ringel, Z. «Mutual information, neural networks and the renormalization group». Nature Phys 14, 578–582 (2018).
4. Giuseppe Carleo<sup>1</sup>, Matthias Troyer «Solving the quantum many-body problem with artificial neural networks». Science, 335 602-606 (2017).
5. «Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризированный справочник в 3-х томах. Том I: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме» // под ред. Г.Г. Черного и С.А. Лосева. ISBN 5-211-03660-3, — М.: Изд. Моск. ун-та, 1995. — 350 с.
6. Python-библиотека *scikit-learn* : официальный сайт / URL: <https://scikit-learn.org/> (дата обращения: 04.06.2021). — Текст: электронный.

## А. Приложение

- $Z$  — газокинетическая частота столкновений в расчете на единичную концентрацию
- $\mu$  — приведенная масса столкновения частиц
- $\alpha$  — обратный радиус взаимодействия по Борну-Майеру
- $\omega$  — круговая частота, соответствующая средней величине переданного кванта
- $\hbar\Omega$  — отношение дефекта энергии к числу переданных квантов
- $S_{VT}, S_{VV}$  — стерический фактор учёта влияния анизотропии потенциала для VT и VV обмена
- $p$  — давление газа
- $m_A$  — масса частицы A
- $\mu$  — приведенная масса сталкивающихся частиц
- $\omega_0$  — круговая частота колебаний молекулы для перехода  $1 \rightarrow 0$
- $\omega_e$  — колебательная постоянная молекулы
- $\omega_e x_e$  — постоянная ангармоничности молекулы
- $m, n$  — начальные колебательные квантовые числа
- $m - l, n + r$  — конечные колебательные квантовые числа
- $\Delta E$  — дефект энергии колебательного перехода  $m, n \rightarrow m - l, n + r$
- $\theta_v$  — характеристическая колебательная температура молекул
- $V_0$  — предэкспоненциальный множитель в потенциале
- $\alpha$  — обратный радиус в потенциале
- $W_0$  — глубина ямы в потенциале взаимодействия
- $Z_{tr}^A$  — трансляционный фактор
- $Z_v$  — фактор учета связи колебательного и вращательного движения
- $C_{VV}, C_{VT}$  — удельная теплоемкость VV и VT процессов
- $\tau$  — время колебательной релаксации
- $r$  — межъядерное расстояние
- $r_e$  — межъядерное расстояние в состоянии равновесия
- $\theta_{LT}$  — характеристическая температура Ландау-Теллера
- $f_{at}$  — фактор учета притяжения
- $R$  — расстояние между частицей M и центром масс молекулы AB
- $R_0$  — газокинетический радиус столкновения AB-M
- $\sigma, \varepsilon_m$  — параметры потенциала Леннарда-Джонсона для взаимодействия AB-M