

Современные методы моделирования химической кинетики в мультифизичных задачах



Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН
Новосибирск, Академгородок, Россия

Пененко А.В., Лаевский Ю.М., Черных И.Г., Марченко М.А., Киреева А.Е., Омарова Г.А., Киреев С.Е.,
Городничев М.А., Зубаирова У.С., Медведев Ю.Г., Лукинов В.Л.

Пененко Алексей Владимирович, д.ф.-м.н.

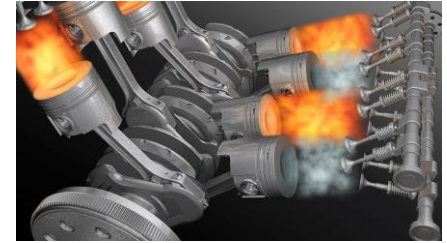
Зам. директора по научной работе, ведущий научный сотрудник

Актуальность

- **Моделирование процессов горения и пиролиза**
 - Горение и пиролиз (угле-)водородов и другого топлива (разработка ДВС, ракетные двигатели и т.д.)
 - Безопасность (горение водорода, взрывчатые вещества и т.д.)
- **Химическая технология:**
 - гидроочистка нефтяного сырья для получения топлива соответствующего стандартам;
 - паровая конверсия метана для получения водорода и синтез-газа;
 - синтез метанола;
 - окисление диоксида серы в триоксид для получения серной кислоты;
 - окисление метанола в формальдегид (ДСП, фанера, мебель).
 - синтез полимеров
- **Фармакокинетика и биохимия (пищевая химия)**
- **Электрохимия (аккумуляторные батареи)**
- **Экологическая химия (озоновый слой, вторичные загрязнители, сжигание мусора и т.д.)**

Экономические оценки (InsightAce Analytic, Precedence Research, США) :

- По оценкам аналитиков за 2022 год глобальный рынок «цифровой химии» к 2030 году достигнет 61.7 млрд долларов США.
- Глобальный рынок химической промышленности, включая лекарства и пр. достигнет 978 млрд долларов США., что примерно в 1.5 раза больше, чем оценки рынка на 2022 год (Совокупный среднегодовой темп роста 4.63%).
- Наибольший размер рынка принадлежит азиатско-тихоокеанскому региону.



ANSYS Chemkin

Химико-технологические схемы

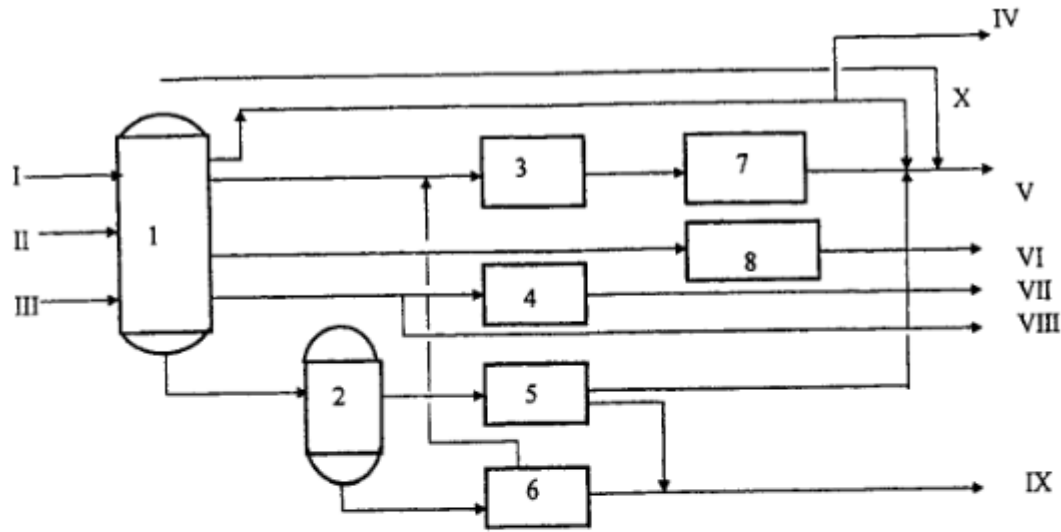
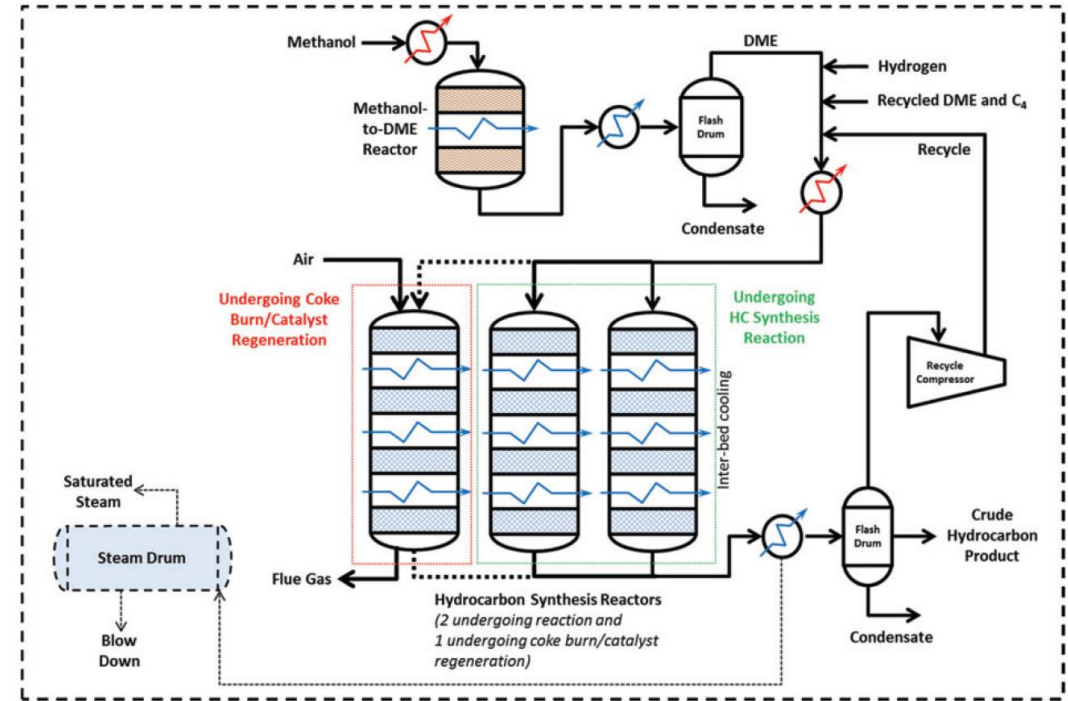


Рис. 3. Типовая схема НПЗ, базирующегося на установке каталитического крекинга

1 — атмосферная установка; 2 — вакуумная установка; 3 — гидроочистка бензиновой фракции; 4 — гидроочистка дизельной фракции; 5 — каталитический крекинг; 6 — висбрекинг; 7 — каталитический риформинг; 8 — очистка керосиновой фракции.

Линии: I, II, III — исходное сырье (смесь нефти Brent, аравийских и уральских нефтей); IV — нефтя; V — автомобильный бензин; VI — керосин и реактивное топливо; VII — дизельное топливо; VIII — печное топливо; IX — котельное топливо; X — метилтретбутиловый эфир.

[Брагинский О. Б., Шлихтер Э. Б. Мировая нефтепереработка. Экологическое измерение, *Academia*, 2002, 261]



Упрощенная схема синтеза углеводородов из метанола

E. C. Tan et al., "Conceptual process design and economics for the production of high-octane gasoline blendstock via indirect liquefaction of biomass through methanol/dimethyl ether intermediates," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 10, no. 1, pp. 17–35, Oct. 2015, doi: 10.1002/bbb.1611

Оценки сложности задач химической кинетики

- **Вычислительно-емкие задачи моделирования кинетики химических реакций:**

- **Различные временные масштабы («жесткость»)**

- **Химическая кинетика в распределённых пространственных моделях:**

- **Пространственная неоднородность (температуры, давления, концентраций)**
 - **реакции в потоке газа или жидкости**
 - **реакции в конденсированной фазе (горение твердого топлива)**
- **Сложные химико-технологические схемы**

- **Задачи «обратного» моделирования**

- **Редукция химических моделей**
- **Идентификация параметров**

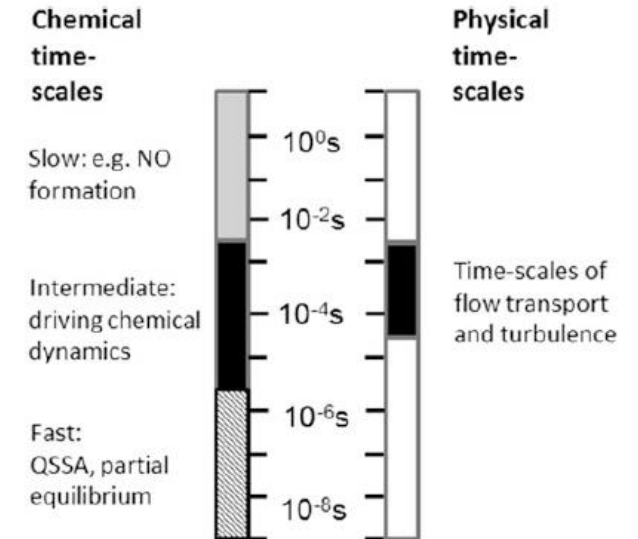


Схема временных масштабов, описывающих реакции в потоке

U. Maas and S. B. Pope, "Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space," *Combustion and Flame*, vol. 88, no. 3-4, pp. 239–264, Mar. 1992, doi: 10.1016/0010-2180(92)90034-m.

Детальные механизмы химической кинетики

Подбираются для достаточно точного описания определённых процессов (т.е. соответствия имеющимся экспериментальным и теоретическим данным) в широком диапазоне параметров

• GRI-Mech 3.0

- Топливо: H₂, CH₄
- Окислитель: Воздух
- Количество веществ: 53
- Количество реакций: 325
- Применимость: 0D, 1D

сжигание природного газа, включая образование NO

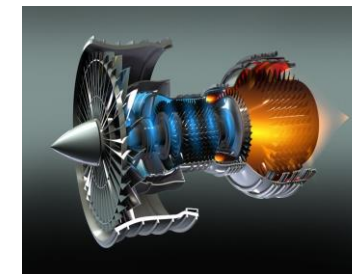
Gregory P. Smith, David M. Golden, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin
http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/

• JetSurF 2.0

- Топливо: Керосин
- Окислитель: Воздух
- Количество веществ: 348
- Количество реакций: 2163
- Применимость: 0D, 1D

сжигание суррогатов топлива для реактивных двигателей

H. Wang, E. Dames, B. Sirjean, D. A. Sheen, R. Tango, A. Violi, J. Y. W. Lai, F. N. Egolfopoulos, D. F. Davidson, R. K. Hanson, C. T. Bowman, C. K. Law, W. Tsang, N. P. Cernansky, D. L. Miller, R. P. Lindstedt, A high-temperature chemical kinetic model of n-alkane (up to n-dodecane), cyclohexane, and methyl-, ethyl-, n-propyl and n-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures, JetSurF version 2.0, September 19, 2010 (<http://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/JetSurF2.0/index.html>).

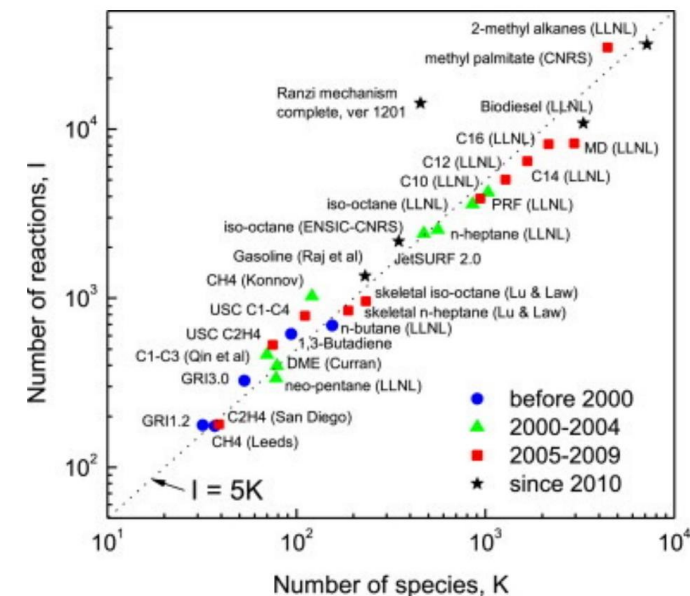


• Curran

- Топливо: n-гептан и изо-октан
- Количество веществ: 1034
- Количество реакций: 8453
- Применимость: 0D

окисление первичных эталонных топлив, изооктана и n-гептана, для бензина.

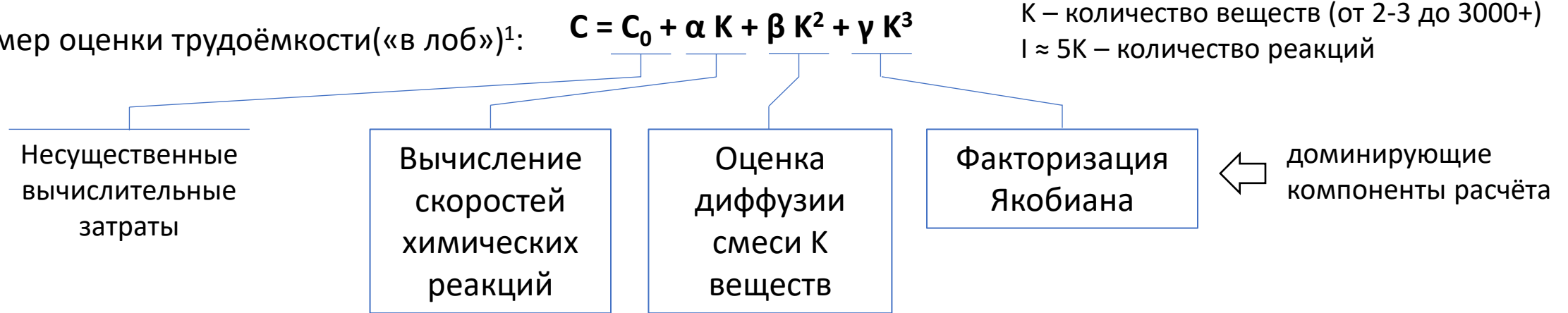
Curran, H. J., P. Gaffuri, W. J. Pitz, and C. K. Westbrook, "A Comprehensive Modeling Study of iso-Octane Oxidation," *Combustion and Flame* 129:253-280 (2002). [\[file\]](#)



Оценка трудоемкости

- Вычислительные затраты зависят от конкретной задачи и определяются свойствами моделируемой среды, типами решателей, общей схемой решения, пространственным и временным разрешением.

- Пример оценки трудоёмкости («в лоб»)¹: $C = C_0 + \alpha K + \beta K^2 + \gamma K^3$
 - K – количество веществ (от 2-3 до 3000+)
 - $I \approx 5K$ – количество реакций



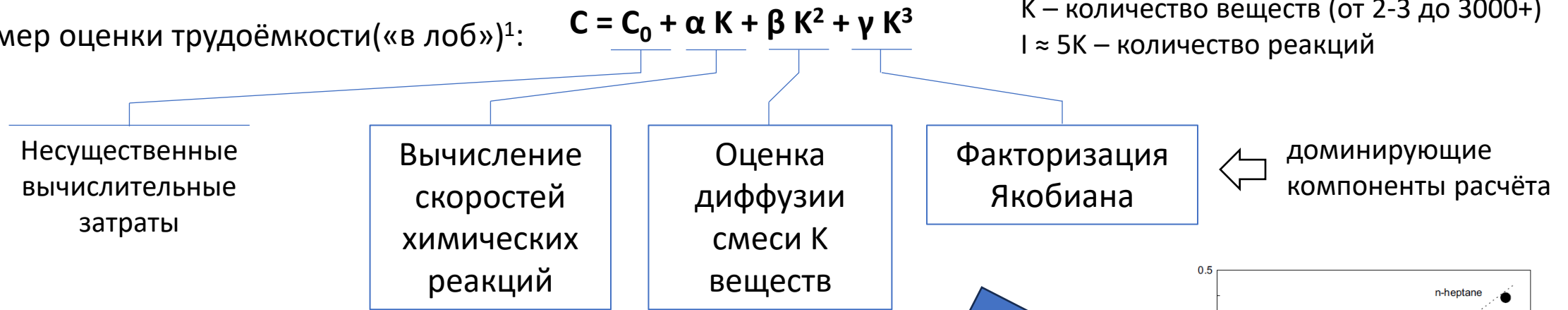
- Коэффициенты α , β , γ зависят от
 - количества ячеек сетки (N_{mesh}) – например, 10^9
 - количества шагов интегрирования по времени (N_{time}) – например, 10^6

- Примерное соотношение: $\alpha \approx 10 \beta$, $\beta \approx 10 \gamma$

Оценка трудоемкости

- Вычислительные затраты зависят от конкретной задачи и определяются свойствами моделируемой среды, типами решателей, общей схемой решения, пространственным и временным разрешением.

- Пример оценки трудоёмкости («в лоб»)¹: $C = C_0 + \alpha K + \beta K^2 + \gamma K^3$
 - K – количество веществ (от 2-3 до 3000+)
 - $I \approx 5K$ – количество реакций



- Коэффициенты α , β , γ зависят от
 - количества ячеек сетки (N_{mesh}) – например, 10^9
 - количества шагов интегрирования по времени (N_{time}) – например, 10^6

- Примерное соотношение: $\alpha \approx 10 \beta$, $\beta \approx 10 \gamma$

«Правильная»
организация
вычислений

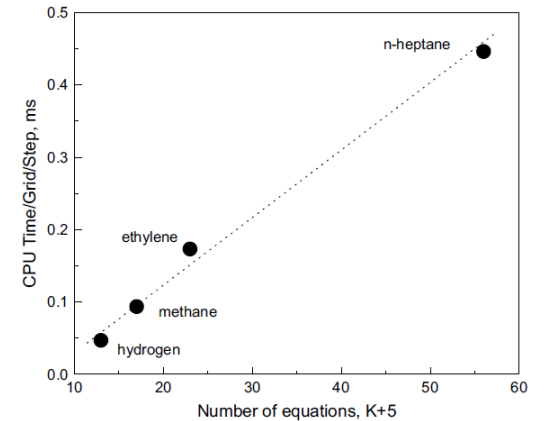


Fig. 32. Average CPU time for 3-D DNS as a function of mechanism size, measured with Sandia's S3D code.

Sandia's DNS код, S3D, интегрирует сжимаемые уравнения Навье-Стокса с явным решателем Рунге-Кутты 4го порядка

Опыт ИВМиМГ СО РАН

Разработка решателей для ОДУ
(группа Ю.М. Лаевского)

разработка библиотеки программ
ODEsolver, предназначенный для решения
дифференциальных и дифференциально-
разностных систем уравнений с
начальными данными.

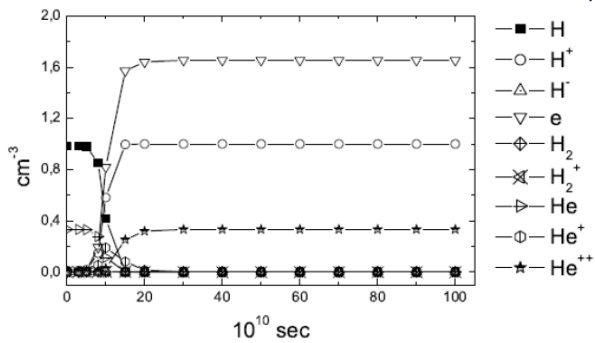


моделирование кинетики
химических реакций

Моделирование астрохимии
(И.М. Куликов, И.Г. Черных)

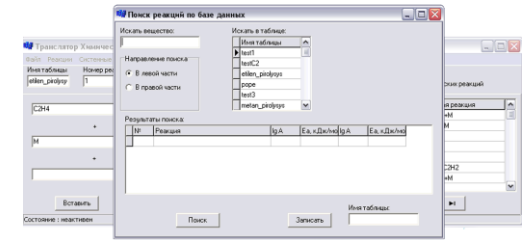
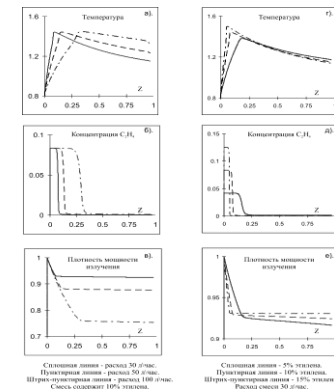
Table C1 - continued

Reaction	Rate coef.
$H + e \rightarrow H + 2e$	$k_{11} = \exp(-2.366 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{12} = \exp(-2.827 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{13} = \exp(-1.623 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{14} = \exp(-3.365 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{15} = \exp(-1.178 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{16} = \exp(-1.608 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{17} = \exp(-1.066 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{18} = \exp(-2.813 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{19} = \exp(-2.30 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{20} = \exp(-1.421 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{21} = \exp(-1.644 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{22} = \exp(-1.432 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{23} = \exp(-2.012 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{24} = \exp(-1.663 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{25} = \exp(-2.585 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{26} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{27} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{28} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{29} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{30} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{31} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{32} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{33} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{34} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{35} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{36} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{37} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{38} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{39} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{40} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{41} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{42} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{43} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{44} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{45} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{46} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{47} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{48} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{49} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{50} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{51} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{52} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{53} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{54} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{55} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{56} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{57} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{58} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{59} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{60} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{61} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{62} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{63} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{64} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{65} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{66} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{67} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{68} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{69} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{70} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{71} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{72} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{73} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{74} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{75} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{76} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{77} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{78} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{79} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{80} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{81} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{82} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{83} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{84} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{85} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{86} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{87} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{88} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{89} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{90} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{91} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{92} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{93} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{94} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{95} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{96} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{97} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{98} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{99} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$
$H + e \rightarrow H + e + \gamma$	$k_{100} = \exp(-2.455 \times 10^4/T)$



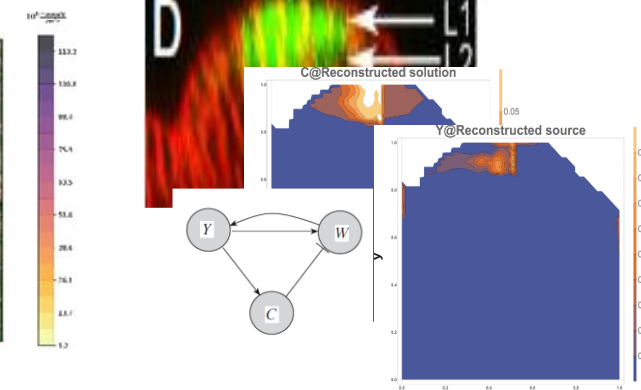
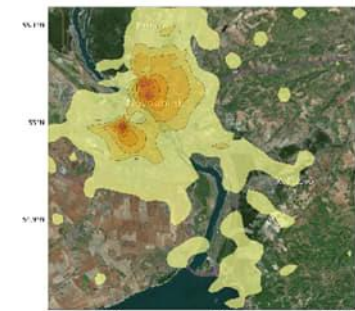
Hydrogen and Helium kinetics

Система моделирования кинетики химических
реакций ChemPack (И.Г. Черных + ИК СО РАН)



Моделирование пиролиза легких
углеводородов в пакете CHEMPACK
(ИВМиМГ СО РАН)

Идентификация источников и параметров в
задачах химии атмосферы и биологии развития
(группа А.В. Пененко)



Способы моделирования кинетики химических реакций

Моделирование с помощью ОДУ

- Любая сложная реакция может быть представлена в виде сочетания обратимых, параллельных и последовательных реакций.
- Рассмотрим двухстадийную реакцию первого порядка: $A \xrightarrow{k_1} B, B \xrightarrow{k_2} C,$
- Согласно закону действующих масс: $\frac{d}{dt} y_A = -k_1 y_A, \frac{d}{dt} y_B = k_1 y_A - k_2 y_B, \frac{d}{dt} y_C = k_2 y_B,$

Моделирование с помощью ОДУ

- Любая сложная реакция может быть представлена в виде сочетания обратимых, параллельных и последовательных реакций.

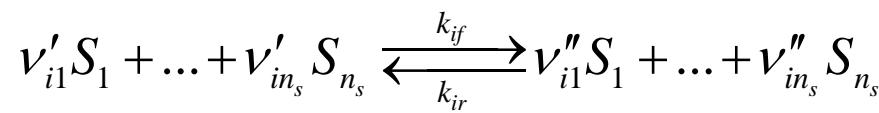
- Рассмотрим двухстадийную реакцию первого порядка: $A \xrightarrow{k_1} B, B \xrightarrow{k_2} C,$

- Согласно закону действующих масс: $\frac{d}{dt} y_A = -k_1 y_A, \frac{d}{dt} y_B = k_1 y_A - k_2 y_B, \frac{d}{dt} y_C = k_2 y_B,$

константа скорости реакции

$$k = AT^n \exp(-E / RT)$$

Расширенное уравнение Аррениуса от Давления от Солнечной радиации



$$\frac{dy_k}{dt} = \sum_{i=1}^{N_r} (v''_{ik} - v'_{ik}) \left(k_{if} \prod_{j=1}^{n_s} y_j^{v'_{ij}} - k_{ir} \prod_{j=1}^{n_s} y_j^{v''_{ij}} \right)$$

стехиометрический коэффициент

скорость реакции

Моделирование с помощью ОДУ

- Любая сложная реакция может быть представлена в виде сочетания обратимых, параллельных и последовательных реакций.

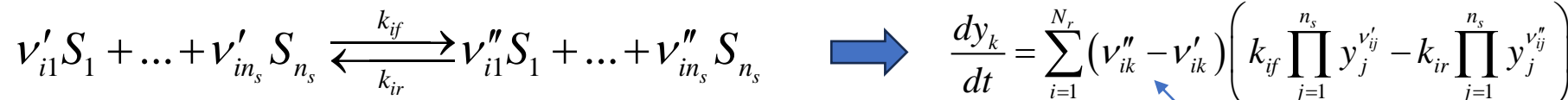
- Рассмотрим двухстадийную реакцию первого порядка: $A \xrightarrow{k_1} B, B \xrightarrow{k_2} C,$

- Согласно закону действующих масс: $\frac{d}{dt} y_A = -k_1 y_A, \frac{d}{dt} y_B = k_1 y_A - k_2 y_B, \frac{d}{dt} y_C = k_2 y_B,$

константа скорости реакции

$$k = AT^n \exp(-E / RT)$$

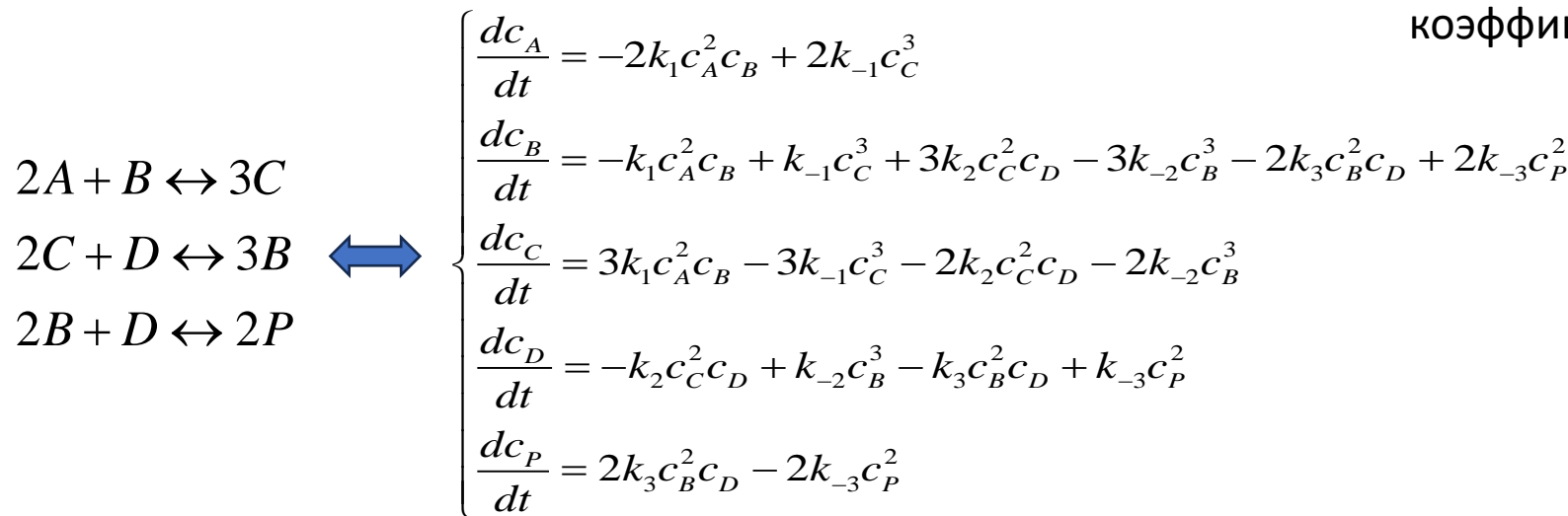
Расширенное уравнение Аррениуса от Давления от Солнечной радиации



стехиометрический коэффициент

скорость реакции

- Пример гипотетической модели, состоящей из 6 стадий:



$$\frac{dy}{dt} = f(t, y, p), t > 0$$

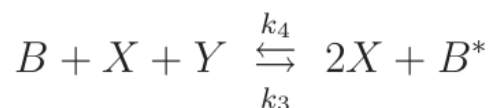
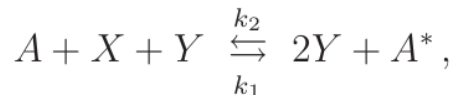
$$y|_{t=0} = y^0$$

Сколько веществ, столько и уравнений

Стохастическое моделирование кинетики химических реакций

- **Стохастические дифференциальные уравнения (СДУ)** – содержат слагаемое, описывающее белый шум (флуктуации).

Пример СДУ для химической реакции ¹



$$d\tilde{x}_t = [\alpha - \tilde{x}_t + \lambda \tilde{x}_t(1 - \tilde{x}_t)] dt + \sigma \tilde{x}_t(1 - \tilde{x}_t) d\tilde{w}_t$$

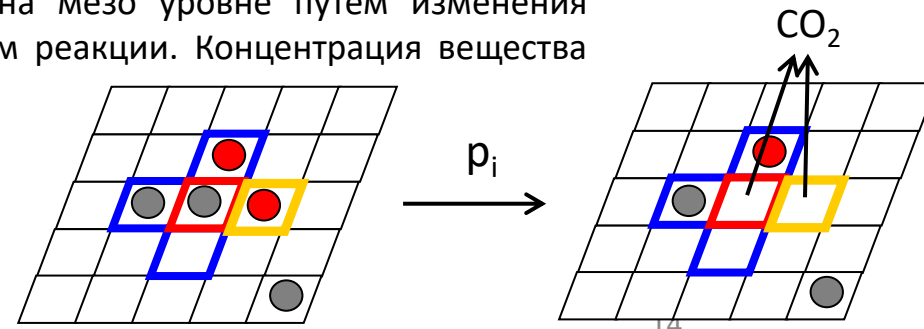
$$\lambda = \frac{k_3 N(B) + k_4 N(B^*) - k_1 N(A) - k_2 N(A^*)}{k_2 N(A^*) + k_4 N(B^*)}, \quad \alpha = \frac{k_2 N(A^*)}{k_2 N(A^*) + k_4 N(B^*)}, \quad \alpha \in [0, 1]$$

¹ Фам Минь Туан, Ю.П. Вирченко Анализ стохастической модели химической кинетики бинарной автокаталитической реакции // Научные Ведомости. Серия: Математика. Физика. 2013. №12 (155). Вып. 31 С. 130 – 146

- **Клеточный автомат (КА)** – дискретная модель процесса, состоящая из множества клеток, находящихся в одном из заданных состояний, обозначающих реагенты и продукты реакции. Эволюция моделируется на мезо уровне путём изменения состояний клеток по вероятностным правилам перехода, соответствующим уравнениям реакции. Концентрация вещества вычисляется как среднее количество клеток с нужным состоянием.

⁴ О.Л. Бандман Клеточно-автоматные модели пространственной динамики // Системная информатика. Вып. 10, 2005, с. 57 - 113

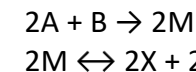
- - модельный атом кислорода,
- - модельная молекула CO.



- **Цепь Маркова** – последовательность случайных событий (реакций), вероятность наступления каждого из которых зависит от состояния системы (концентраций реагентов) в данный момент и не зависит от предыдущих состояний.

На каждом шаге моделирования t вычисляются матрица перехода $P(t)$ и вектор состояний $S(t+1) = S(t) \cdot P(t)$. Элементы матрицы перехода зависят от скоростей химических реакций (k) и концентраций реагентов (C).

Пример цепи Маркова для 2-х стадийной реакции ²



Вероятности перехода:

$$p_{12}(t) = k_{12} [C_A(t)]^2 [C_B(t)] \Delta t,$$

$$p_{23}(t) = k_{23} \Delta t,$$

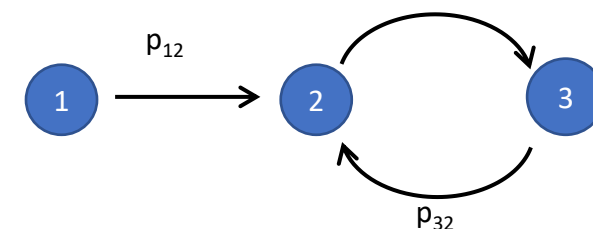
$$p_{32}(t) = k_{32} [C_X(t)] [C_Y(t)] \Delta t.$$

Состояния системы:

1: в системе вещества А и В,

2: в системе вещество М,

3: в системе продукты реакции X и Y.



² Бобков С.П., Бобкова Е.С., Мизонов В.Е., Каткова А.П. Применение дискретных цепей Маркова для моделирования химической кинетики // Современные наукоёмкие технологии. Региональное приложение. 2012. №3 (31). С. 75 – 81

Моделирование химической кинетики с использованием искусственных нейронных сетей

Компоненты, которые считаются из законов сохранения

$$\frac{\partial X_k}{\partial t} = \sum_{r=1}^{N_R} \nu_{rk} \omega_r (T, X_1, \dots, X_{N_C}), \quad k \notin S,$$

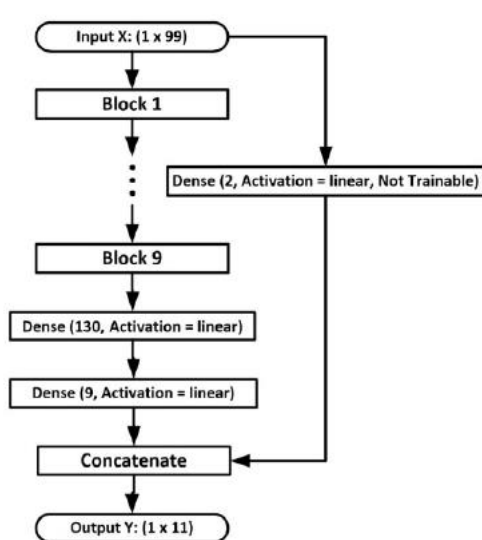
$$X_j = X_{j0} + \sum_{k \notin S} \lambda_{jk} (X_k - X_{k0}), \quad j \in S,$$

$$E(T, X_1, \dots, X_{N_C}) = R_G T \sum_{k=1}^{N_C} (\hat{H}_k(T) - 1) X_k = E_0.$$

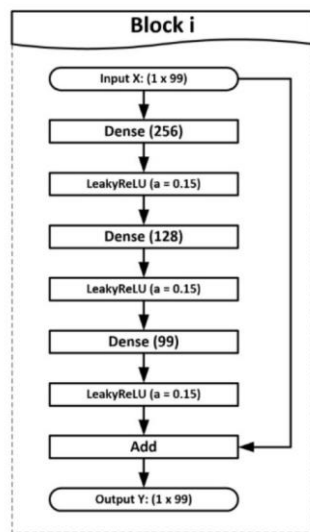
Система уравнений химической кинетики

Решение с помощью нейросетей:

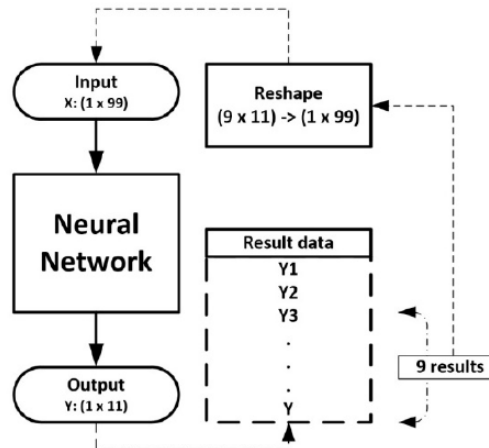
- замена численного интегрирования жесткой системы обыкновенных дифференциальных уравнений нейросетевым алгоритмом
- обучение нейросети на основе предварительно подготовленных синтетических данных, полученных путем численного решения системы дифференциальных уравнений
- замена дорогостоящих вычислительных методов численного моделирования при сохранении количественно точных результатов



Архитектура сети



Структура блока



Нейросетевой алгоритм

Моделирование химической кинетики с использованием искусственных нейронных сетей

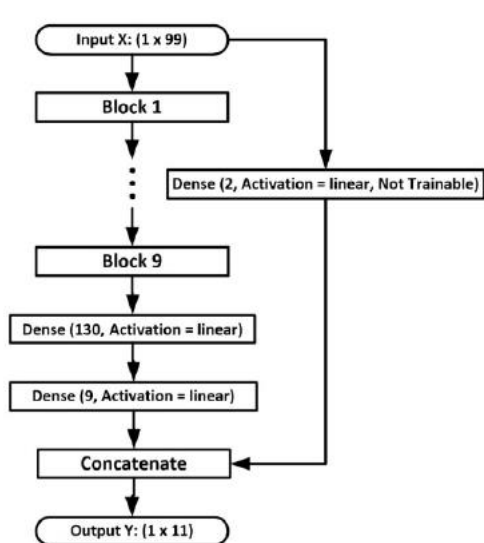
Компоненты, которые считаются из законов сохранения

$$\frac{\partial X_k}{\partial t} = \sum_{r=1}^{N_R} \nu_{rk} \omega_r (T, X_1, \dots, X_{N_C}), \quad k \notin S,$$

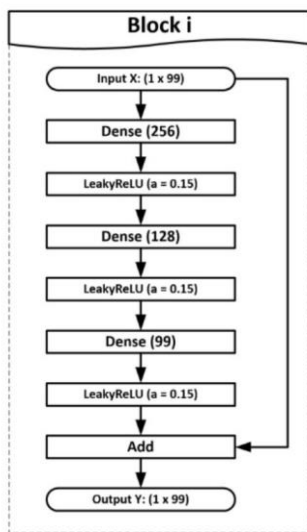
$$X_j = X_{j0} + \sum_{k \notin S} \lambda_{jk} (X_k - X_{k0}), \quad j \in S,$$

$$E(T, X_1, \dots, X_{N_C}) = R_G T \sum_{k=1}^{N_C} (\hat{H}_k(T) - 1) X_k = E_0.$$

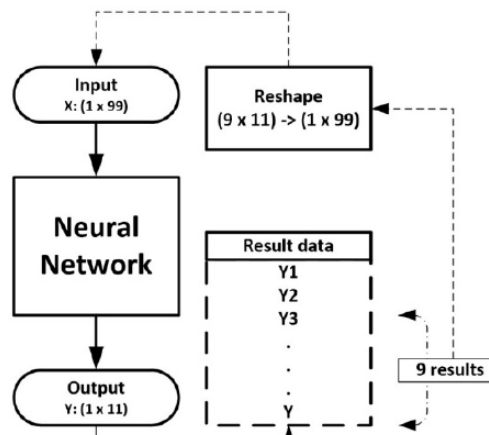
Система уравнений химической кинетики



Архитектура сети



Структура блока



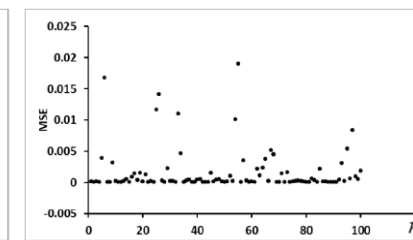
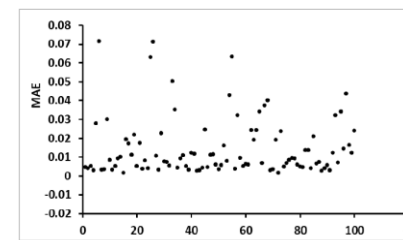
Нейросетевой алгоритм

Решение с помощью нейросетей:

- замена численного интегрирования жесткой системы обыкновенных дифференциальных уравнений нейросетевым алгоритмом
- обучение нейросети на основе предварительно подготовленных синтетических данных, полученных путем численного решения системы дифференциальных уравнений
- замена дорогостоящих вычислительных методов численного моделирования при сохранении количественно точных результатов

Подсистема GriMech 3.0 для горения на воздухе водорода без реакций окисления азота и взаимодействия между азотом и водородом (20 различных реакций, 10 веществ+температура)

	Training sample	Validation sample	Test sample
X	(2,000,000; 99)	X (200,000; 99)	X (400,000; 99)
Y	(2,000,000; 11)	Y (200,000; 11)	Y (400,000; 11)

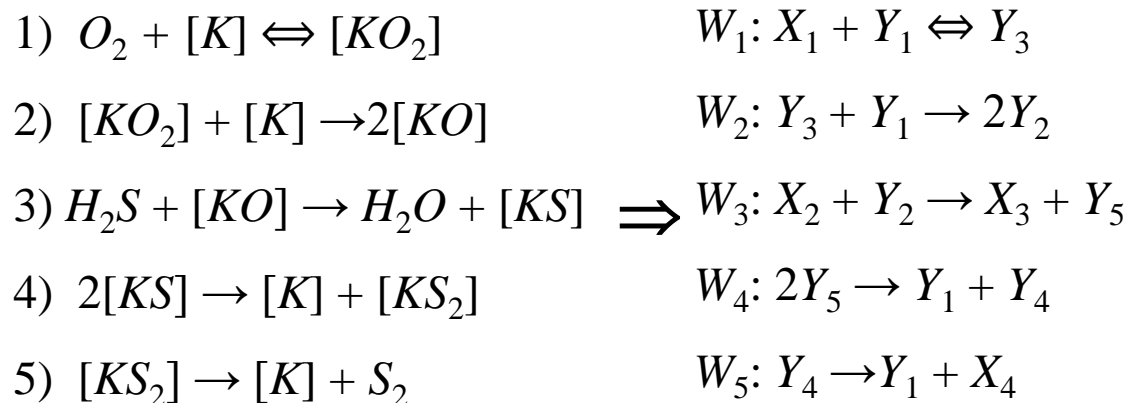


$$\langle \overline{MAE} \rangle = 0.015, \quad \langle \overline{MSE} \rangle = 0.0016.$$

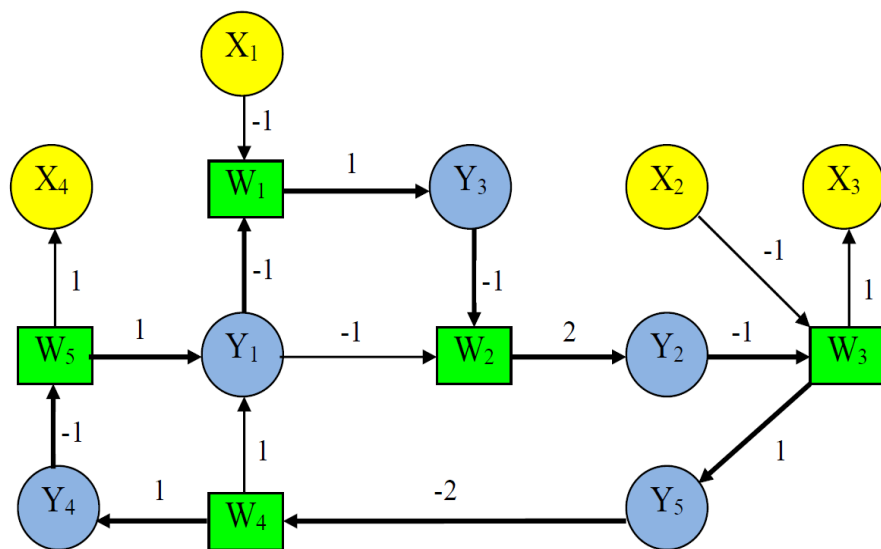
Графовые представления химических механизмов

Граф Вольперта механизма реакции

Пример. Окисление сероводорода с учетом диссоциативной адсорбции кислорода



$\{W_1, W_2, W_3, W_4, W_5\}$ – стадии механизма
 $\{X_1, X_2, X_3, X_4\} = \{O_2, H_2S, H_2O, S_2\}$,
 исходные вещества и продукты реакции
 $\{Y_1, Y_2, Y_3, Y_4, Y_5\} = \{K, KO, KO_2, KS_2, KS\}$
 промежуточные вещества.



Матрица стехиометрических коэффициентов

	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅
W ₁	-1	0	0	0	-1	0	1	0	0
W ₂	0	0	0	0	-1	2	-1	0	0
W ₃	0	-1	1	0	0	-1	0	0	1
W ₄	0	0	0	0	1	0	0	1	-2
W ₅	0	0	0	1	1	0	0	-1	0

Решение жестких ОДУ

Жесткость

Определение Задача Коши называется жесткой на интервале, $0 < t < t_0$, если $\text{Re} \lambda_i < 0$, $i = 1, \dots, d$,

где λ_i – собственные числа матрицы Якоби $\partial f / \partial t(t, y(t))$, и

$$S(t) = \max_{i=1, \dots, d} |\text{Re} \lambda_i(t)| / \min_{i=1, \dots, d} |\text{Re} \lambda_i(t)| \gg 1.$$

А что если положительная?

А как же мнимая часть?

Функцию $S(t)$ называют локальным коэффициентом жесткости (Ламберт [Lambert, 1973]).

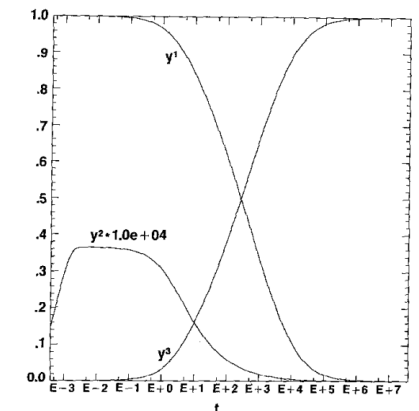
Пример 1 [Robertson, 1966].

$$\frac{dy_1}{dx} = -0.04y_1 + 10^4 y_2 y_3,$$

$$\frac{dy_2}{dx} = 0.04y_1 - 3 \cdot 10^7 y_2^2 - 10^4 y_2 y_3,$$

$$\frac{dy_3}{dx} = 3 \cdot 10^7 y_2^2,$$

$$y_1(0) = 1, \quad y_2(0) = y_3(0) = 0.$$



Жесткость

Определение Задача Коши называется жесткой на интервале, $0 < t < t_0$, если $\text{Re} \lambda_i < 0$, $i = 1, \dots, d$,

где λ_i – собственные числа матрицы Якоби $\partial f / \partial t(t, y(t))$, и

$$S(t) = \max_{i=1, \dots, d} |\text{Re} \lambda_i(t)| / \min_{i=1, \dots, d} |\text{Re} \lambda_i(t)| \gg 1.$$

А что если положительная?
А как же мнимая часть?

Функцию $S(t)$ называют локальным коэффициентом жесткости (Ламберт [Lambert, 1973]).



Р.П. Федоренко. О регулярных жестких системах обыкновенных дифференциальных уравнений. Доклады АН СССР, т.273 (1983), №6, сс.1318–1322.

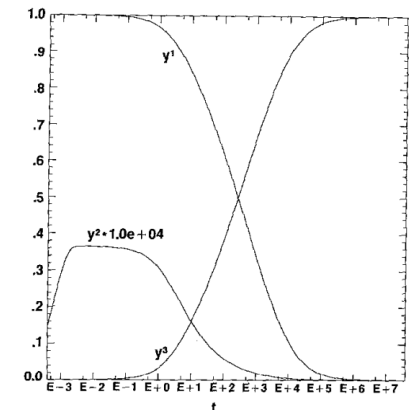
Определение 4.2. Задача Коши называется жесткой в точке t , если при каждом t спектр матрицы Якоби делится на жесткую и мягкую части, т.е. $q(t) \geq 1$, $r(t) \geq 1$ и $q(t) + r(t) = d$.

- жесткая часть спектра матрицы Якоби $\Lambda_i(t)$, $i = 1, \dots, q(t)$: $\text{Re} \Lambda_i(t) \leq -L(t)$,
- $|\text{Im} \Lambda_i(t)| \leq |\text{Re} \Lambda_i(t)|$,
- мягкая часть спектра $\lambda_i(t)$, $i = 1, \dots, r(t)$: $|\lambda_i(t)| \leq l(t) \ll L(t)$.

В этом определении локальным коэффициентом жесткости является отношение $L(x)/l(x)$.

Пример 1 [Robertson, 1966].

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dx} &= -0.04y_1 + 10^4 y_2 y_3, \\ \frac{dy_2}{dx} &= 0.04y_1 - 3 \cdot 10^7 y_2^2 - 10^4 y_2 y_3, \\ \frac{dy_3}{dx} &= 3 \cdot 10^7 y_2^2, \\ y_1(0) &= 1, \quad y_2(0) = y_3(0) = 0. \end{aligned}$$



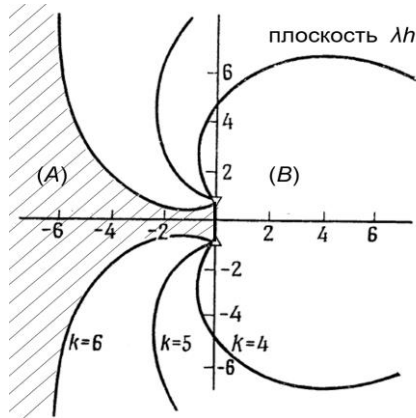
Многошаговые методы для решения жестких систем

Метод Гира (ФДН): аппроксимация производной dy/dt в точке t_{n+k} значениями $y_n, y_{n+1}, \dots, y_{n+k}$ (формулы дифференцирования назад)

$$\alpha_k y_{n+k} + \dots + \alpha_0 y_n = h f_{n+k}.$$

Метод для k=5:

$$\alpha_0 = -\frac{1}{5}, \quad \alpha_1 = \frac{25}{20}, \quad \alpha_2 = -\frac{10}{3}, \quad \alpha_3 = 5, \quad \alpha_4 = -5, \quad \alpha_5 = \frac{137}{60}.$$



Кривые, разделяющие область устойчивости (A) для методов Гира с $k = 4, 5, 6$ (заштрихованная для $k = 6$) и область неустойчивости (B).

Метод Энрайта:

$$y_{n+k} - y_{n+k-1} = h(\beta_k f_{n+k} + \dots + \beta_0 f_n) + h^2 \gamma_k g_k,$$

$$g_{n+k} = g(y_{n+k}), \quad \frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{\partial f}{\partial y} f \stackrel{\text{def}}{=} g(y),$$

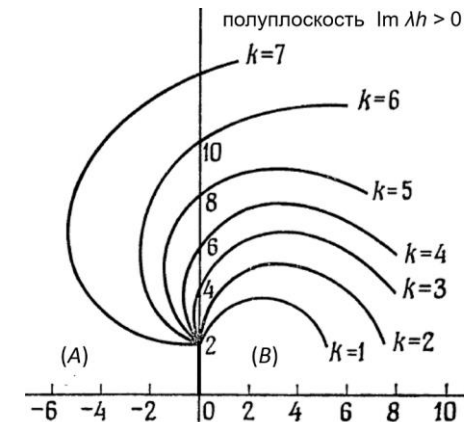
Метод для k=5:

$$\beta_0 = \frac{41}{25200}, \beta_1 = -\frac{529}{40320}, \beta_2 = \frac{373}{7560}, \beta_3 = -\frac{1271}{10080}, \beta_4 = \frac{2837}{5040}, \beta_5 = \frac{317731}{604800}, \gamma_5 = -\frac{863}{10080}.$$

Для исследования устойчивости методов рассматривают

$$\frac{dy}{dt} = \lambda y, \quad t > 0$$

Наблюдение: порядок увеличивается, область устойчивости уменьшается



Кривые, разделяющие область устойчивости (A) и область неустойчивости (B).

Недостатки: сложности со стратегией адаптивного выбора шага и хранение прошлых шагов

Одношаговые методы типа Рунге-Кутты

$$y(t_{n+1}) = y(t_n) + \int_{t_n}^{t_{n+1}} f(t, y(t)) dt$$



Одношаговый явный метод

$$y_{n+1} = y_n + h\Phi(t_n, y_n, h).$$

$$\Phi(t_n, y_n, h) = \sum_{i=1}^m p_i k_i,$$

m -стадийный РК-метод

$$k_1 = f(t_n, y_n), \quad k_i = f(t_n + h\alpha_i, y_n + h \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{i,j} k_j), \quad i = 2, \dots, m$$

Для сходимости РК-метода необходимо и достаточно выполнения равенства $p_1 + \dots + p_m = 1$.

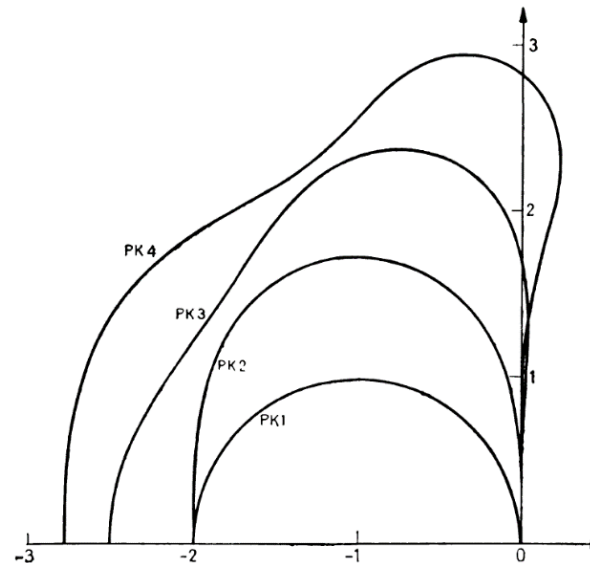
Для исследования свойств методов рассматривают

$$\frac{dy}{dt} = \lambda y, \quad t > 0$$



$$y_{n+1} = R(\lambda h)y_n, \quad n = 0, 1, \dots$$

$$\text{Условие устойчивости: } |R(\lambda h)| \leq 1,$$



Выбор шага

Область устойчивости

Неявные методы Рунге-Кутты: методы Радо и Лобатто

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^m p_i k_i, \quad k_i = f(t_n + h\alpha_i, y_n + h \sum_{j=1}^m \beta_{i,j} k_j), \quad i = 1, \dots, m,$$

$p_i, \alpha_i, \beta_{i,j}$ – числа, задающие неявный РК-метод. $\alpha_i = \sum_{j=1}^m \beta_{i,j}$, $i = 1, \dots, m$.



В основе конструирования неявных методов лежат различные квадратурные формулы, узлами которых являются величины $\alpha_1, \dots, \alpha_m$

Квадратуры Гаусса

нули смещенного полинома Лежандра степени m на отрезке $[0,1]$

$$\frac{d^m}{dx^m} [x^m (x-1)^m].$$

Теорема: Гауссовы РК-методы имеют максимально возможный порядок $p = 2m$.

Квадратуры Радо

нули полиномов вида

$$\text{I: } \frac{d^{m-1}}{dx^{m-1}} [x^m (x-1)^{m-1}],$$

$$\text{II: } \frac{d^{m-1}}{dx^{m-1}} [x^{m-1} (x-1)^m].$$

Теорема. Методы Радо IA и II имеют порядок $p = 2m - 1$.

Квадратуры Лобатто

нули полиномов вида

$$\text{III: } \frac{d^{m-2}}{dx^{m-2}} [x^{m-1} (x-1)^{m-1}].$$

Теорема. Методы Лобатто IIIA, IIIB и IIIC имеют порядок $p = 2m - 2$.

Неявные методы Рунге-Кутты: методы Розенброка

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^m p_i k_i, \quad k_i = f(t_n + h\alpha_i, y_n + h \sum_{j=1}^m \beta_{i,j} k_j), \quad i = 1, \dots, m,$$

$p_i, \alpha_i, \beta_{i,j}$ – числа, задающие неявный РК-метод. $\alpha_i = \sum_{j=1}^m \beta_{i,j}$, $i = 1, \dots, m$.



диагонально-неявные РК-методы: $\beta_{i,j} = 0, i < j$.

линеаризация правой части для решения

Метод Розенброка

$$(E - h\beta_{i,i}J_{n,i})k_i = f\left(y_n + h \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{i,j}k_j\right), \quad i = 1, \dots, m \quad J_{n,i} = \frac{\partial f}{\partial y}(Y_{n,i}) \quad Y_{n,i} = y_n + h \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{i,j}k_j$$

Метод типа Розенброка (ROW метод): $\beta_{i,i} = a, \quad i = 1, \dots, m$

$$(E - haJ_n)k_i = f\left(y_n + h \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{i,j}k_j\right) + hJ_n \sum_{j=1}^{i-1} \gamma_{i,j}k_j, \quad i = 1, \dots, m \quad J_n = \frac{\partial f}{\partial y}(y_n)$$

(m,k) методы Е.А. Новикова

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^m p_i k_i, \quad k_i = f(t_n + h\alpha_i, y_n + h \sum_{j=1}^m \beta_{i,j} k_j), \quad i = 1, \dots, m,$$

Одношаговые безытерационные методы, расширение методов Розенброка

m – количество обращений матрицы $D_n = E - h\alpha J_n$, J_n – матрица Якоби (количество стадий метода)

k – количество вычислений правой части, $k \leq m$

В отличие от РК методов и методов типа Розенброка условие $p_1 + \dots + p_m = 1$ не является условием согласования

($m, 1$)-методы

$$D_n k_1 = f(y_n),$$

$$D_n k_i = k_{i-1}, \quad 2 \leq i \leq m.$$

($m, 2$)-методы

$$D_n k_1 = f(y_n),$$

$$D_n k_2 = k_1,$$

$$D_n k_3 = f(y_n + h\beta_{3,1}k_1 + h\beta_{3,2}k_2) + \gamma_{3,2}k_2,$$

$$D_n k_i = k_{i-1} + \gamma_{3,2}k_2, \quad 4 \leq i \leq m.$$

Контроль погрешности

Идея: жесткость может меняться в процессе решения, и «хороший» алгоритм должен на это автоматически реагировать

Для метода порядка точности p

- Локальная ошибка $\delta_n = h^{p+1}g(t_n) + O(h^{p+2})$ где $g(t)$ – независящая от h функция
- Глобальная погрешность $\varepsilon_n = h^p z(x_n) + O(h^{p+1})$, где $z(x)$ – решение задачи Коши



Подход, основанный на экстраполяции Ричардсона [Richardson, 1911]: вычислении некоторым РК-методом порядка p при исходных данных y_n векторов y_{n+1} и y_{n+2} с шагом h , вычислении вектора z_{n+2} с шагом $2h$, и сравнении y_{n+2} и z_{n+2} .

$Y(t_n + 2h)$ – решение дифференциальной задачи с начальными данными y_n , соответствующими точке t_n .

$$Y(x_n + 2h) - y_{n+2} = \frac{y_{n+2} - z_{n+2}}{2^p - 1} + O(h^{p+2}), \quad \Rightarrow$$

$$Y_{n+2} = y_{n+2} + \frac{y_{n+2} - z_{n+2}}{2^p - 1}$$

аппроксимирует решение с порядком $p + 1$.

$$e = \left| \frac{y_{n+2} - z_{n+2}}{2^p - 1} \right|$$

$$\rho = (e/tol)^{1/(1+p)} - 1.$$

$\rho > 0$ Уменьшить шаг

$\rho < 0$ Увеличить шаг

Контроль погрешности

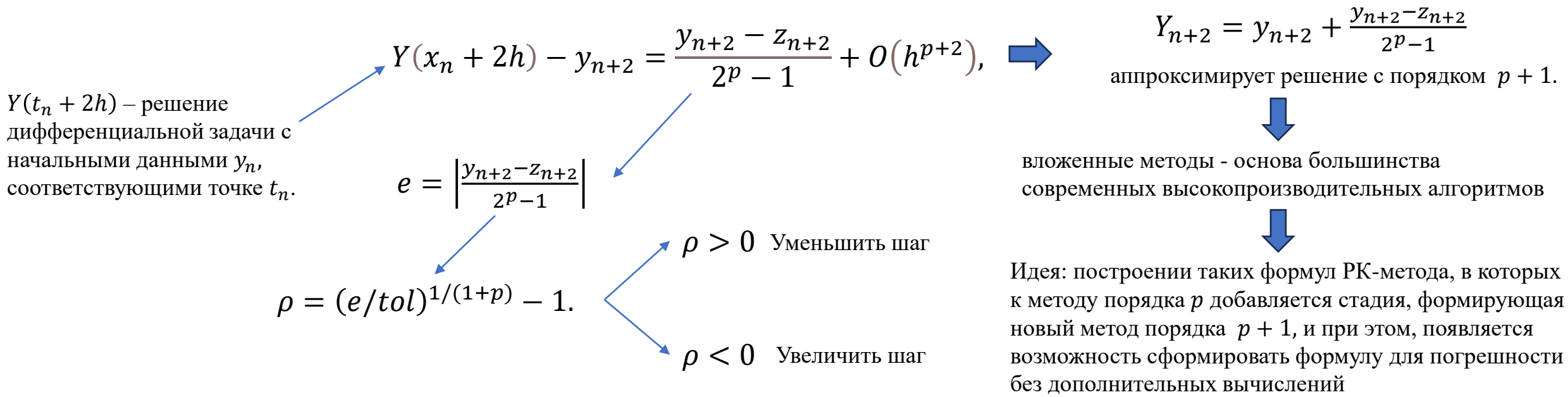
Идея: жесткость может меняться в процессе решения, и «хороший» алгоритм должен на это автоматически реагировать

Для метода порядка точности p

- Локальная ошибка $\delta_n = h^{p+1}g(t_n) + O(h^{p+2})$ где $g(t)$ – независящая от h функция
- Глобальная погрешность $\varepsilon_n = h^p z(x_n) + O(h^{p+1})$, где $z(x)$ – решение задачи Коши



Подход, основанный на экстраполяции Ричардсона [Richardson, 1911]: вычислении некоторым РК-методом порядка p при исходных данных y_n векторов y_{n+1} и y_{n+2} с шагом h , вычислении вектора z_{n+2} с шагом $2h$, и сравнении y_{n+2} и z_{n+2} .



Контроль устойчивости

- Для использования явных методов при решении жестких систем требуется организовать контроль устойчивости

- Обычно контроль устойчивости через Якобиан:
$$h \left\| \frac{\partial f}{\partial y}(y_n) \right\| \leq C$$
 Смысл использования явных методов – отказ от вычисления якобиана

- [Е.А. Новиков, 1984]: контроль устойчивости явной схемы без вычисления матрицы Якоби:

Пусть локальные погрешности методов порядка $p - 1$ и p имеют вид:

$$\delta_{n,p-1} = c_{p-1} h^p J_n^{p-1} f(y_n) + O(h^{p+2}), \quad \delta_{n,p} = c_p h^{p+1} J_n^p f(y_n) + O(h^{p+2}),$$

где J_n – матрица Якоби функции f . Тогда

$$\delta_{n,p} = \frac{c_p}{c_{p-1}} h J_n \delta_{n,p-1} + O(h^{p+2})$$

Для задачи размерности d приближение одной итерацией степенного метода:

$$h |\lambda_{n,\max}| \approx \left| \frac{c_{p-1}}{c_p} \right| \cdot \max_{1 \leq i \leq d} \frac{|(\delta_{n,p})_i|}{|(\delta_{n,p-1})_i|} \quad \Longrightarrow \quad \max_{1 \leq i \leq d} \frac{|(\delta_{n,p})_i|}{|(\delta_{n,p-1})_i|} \leq \left| \frac{c_p}{c_{p-1}} \right| \cdot C$$

- В работах Новикова с соавторами последнее неравенство записывается в терминах параметров и компонент стадий самой схемы.

В.А. Новиков, Е.А. Новиков. Контроль устойчивости явных одношаговых методов интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений. Докл. АН СССР, т.277 (1984), №5, сс.1058–1062.

Е.А. Новиков. Явные методы для жестких систем. Новосибирск: Наука, 1997.

А.Е. Новиков, Е.А. Новиков. Численное решение жестких задач с небольшой точностью. Матем. моделирование, т.22 (2010), №1, сс.46–56.

Исследование чувствительности и неопределённости, редукция и идентификация

Алгоритмы оценки локальной чувствительности – построение матрицы чувствительности

вычисляют локальные градиенты решения по отношению к бесконечно малым изменениям параметров

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

- Прямой метод $\frac{\partial [y_1(t), \dots, y_n(t)]}{\partial p_j}$

$$\frac{\partial Y_i}{\partial p_j}(T) \approx \frac{Y_i(T, p_j + \Delta p_j) - Y_i(T, p_j)}{\Delta p_j} \quad \text{«в лоб» (brute force)}$$

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

$$\frac{\partial y_i}{\partial p_j}$$

локальный коэффициент чувствительности первого порядка,

$$\frac{\partial^2 y_i}{\partial p_k \partial p_j}$$

локальный коэффициент чувствительности второго порядка,

$$\frac{p_j}{y_i} \frac{\partial y_i}{\partial p_j} = \frac{\partial \ln y_i}{\partial \ln p_j}$$

нормализованный коэффициент чувствительности первого порядка

$$p_j \frac{\partial y_i}{\partial p_j}$$

полуформализованные коэффициенты (на случай $y_i = 0$)

Алгоритмы оценки локальной чувствительности – построение матрицы чувствительности

вычисляют локальные градиенты решения по отношению к бесконечно малым изменениям параметров

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

- Прямой метод $\frac{\partial [y_1(t), \dots, y_n(t)]}{\partial p_j}$

$$\frac{\partial Y_i}{\partial p_j}(T) \approx \frac{Y_i(T, p_j + \Delta p_j) - Y_i(T, p_j)}{\Delta p_j} \quad \text{«в лоб» (brute force)}$$

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

↓ Уравнения для разных параметров отличаются только правой частью

- Метод функции Грина

$$\frac{\partial Y}{\partial p_k} = \int_0^t G(t, s) \frac{\partial f}{\partial p_k}(s) ds$$

$$\frac{d}{dt} G(t, s) = J(t)G(t, s), \quad t \geq s$$

$$G(s, s) = Id$$



Сопряжённая версия метода

$$G^*(s, t) = G(t, s)$$

$$\frac{d}{ds} G^*(s, t) = -J(s)G^*(s, t), \quad 0 \leq s \leq t$$

$$G^*(t, t) = Id$$

- Сопряжённые оценки чувствительности $\frac{\partial y_j(T)}{\partial [p_1, \dots, p_m]}$

$$g = g(y(T, p)) \Rightarrow \begin{cases} \frac{d\lambda}{dt} = -J^T(t, y; p)\lambda \\ \lambda(T) = \frac{\partial g}{\partial y}(T) \end{cases}$$

$$\delta g = \langle \lambda(0), \delta y^0 \rangle + \int_0^T \langle f_p^T(t, y; p)\lambda, \delta p \rangle dt$$



$\lambda(0)$ Чувствительность к начальным данным



$\frac{\partial g}{\partial p_i} = \int_0^T \langle \lambda(t), f_{p_i}(t, y; p) \rangle dt$. Чувствительность к параметрам

$\frac{\partial y_i}{\partial p_j}$	локальный коэффициент чувствительности первого порядка,
$\frac{\partial^2 y_i}{\partial p_k \partial p_j}$	локальный коэффициент чувствительности второго порядка,
$\frac{p_j}{y_i} \frac{\partial y_i}{\partial p_j} = \frac{\partial \ln y_i}{\partial \ln p_j}$	нормализованный коэффициент чувствительности первого порядка
$p_j \frac{\partial y_i}{\partial p_j}$	полуформализованные коэффициенты (на случай) $y_i = 0$

Оценка неопределенности и чувствительности

- Задача методов анализа чувствительности и неопределенности – определить влияние входных параметров модели на результаты моделирования (выходные параметры моделей)
 - **Анализ чувствительности** показывает взаимосвязи между значениями входных параметров математической модели и ее решениями.
 - **Анализ неопределенности** показывает нам, как недостаток знаний о входных данных модели приводит к прогнозной неопределенности ключевых выходных данных модели.

Оценка неопределенности и чувствительности

- Задача методов анализа чувствительности и неопределенности – определить влияние входных параметров модели на результаты моделирования (выходные параметры моделей)
 - **Анализ чувствительности** показывает взаимосвязи между значениями входных параметров математической модели и ее решениями.
 - **Анализ неопределенности** показывает нам, как недостаток знаний о входных данных модели приводит к прогнозной неопределенности ключевых выходных данных модели.

• Локальные методы

- Локальные оценки чувствительности вычисляют локальные градиенты решения по отношению к бесконечно малым изменениям параметров (S – матрица чувствительности)
- Локальные оценки неопределенности: Пусть Σ_p – матрица ковариации параметров, тогда матрица ковариации результатов:

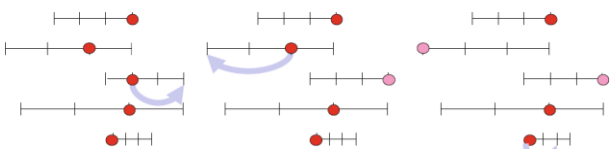
$$\Sigma_y = S^T \Sigma_p S$$

• Глобальные методы

- Задача **глобального анализа неопределенности** определить совместную плотность распределения вероятности результатов моделирования зная совместную плотность параметров
- Задача **глобального анализа чувствительности** – определить вклад неопределенности каждого параметра в общую неопределённость результата («распределить ответственность»)

Глобальные методы оценки неопределенности и чувствительности

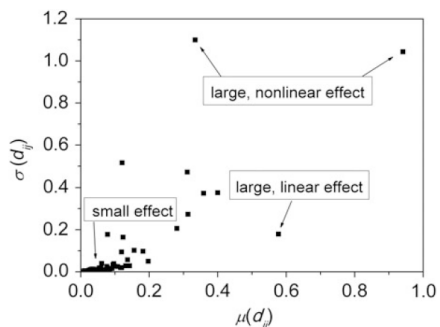
Метод отсеивания Морриса (Morris screening)
[Morris1991, Saltelli2008]



Параметры по очереди
случайно возмущаются

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

Считается статистика $\mu(d_{ij})$ $\sigma(d_{ij})$



Выборочные методы

Оценка индексов глобальной чувствительности по Соболю: анализ разбиения дисперсии (ANOVA), декомпозиция дисперсии выходов модели на части, которые могут быть связаны со входами (параметрами)

$$Y_i = f_i(p_1, \dots, p_m) \quad P(p_1, \dots, p_m) = \prod_{j=1}^m \xi_j(p_j)$$



$$E(Y_i) = \int f(p_1, \dots, p_m) \prod_{j=1}^m \xi_j(p_j) dp_j \quad V(Y_i) = \int f^2(p_1, \dots, p_m) \prod_{j=1}^m \xi_j(p_j) dp_j - E^2(Y_i)$$



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

Интегралы
вычисляется
методами
Монте-Карло

индекс чувствительности **первого порядка** показывает долю общей дисперсии, которая уменьшается, когда значение параметра удерживается на фиксированном уровне, и, следовательно, является мерой влияния неопределенности в параметре.

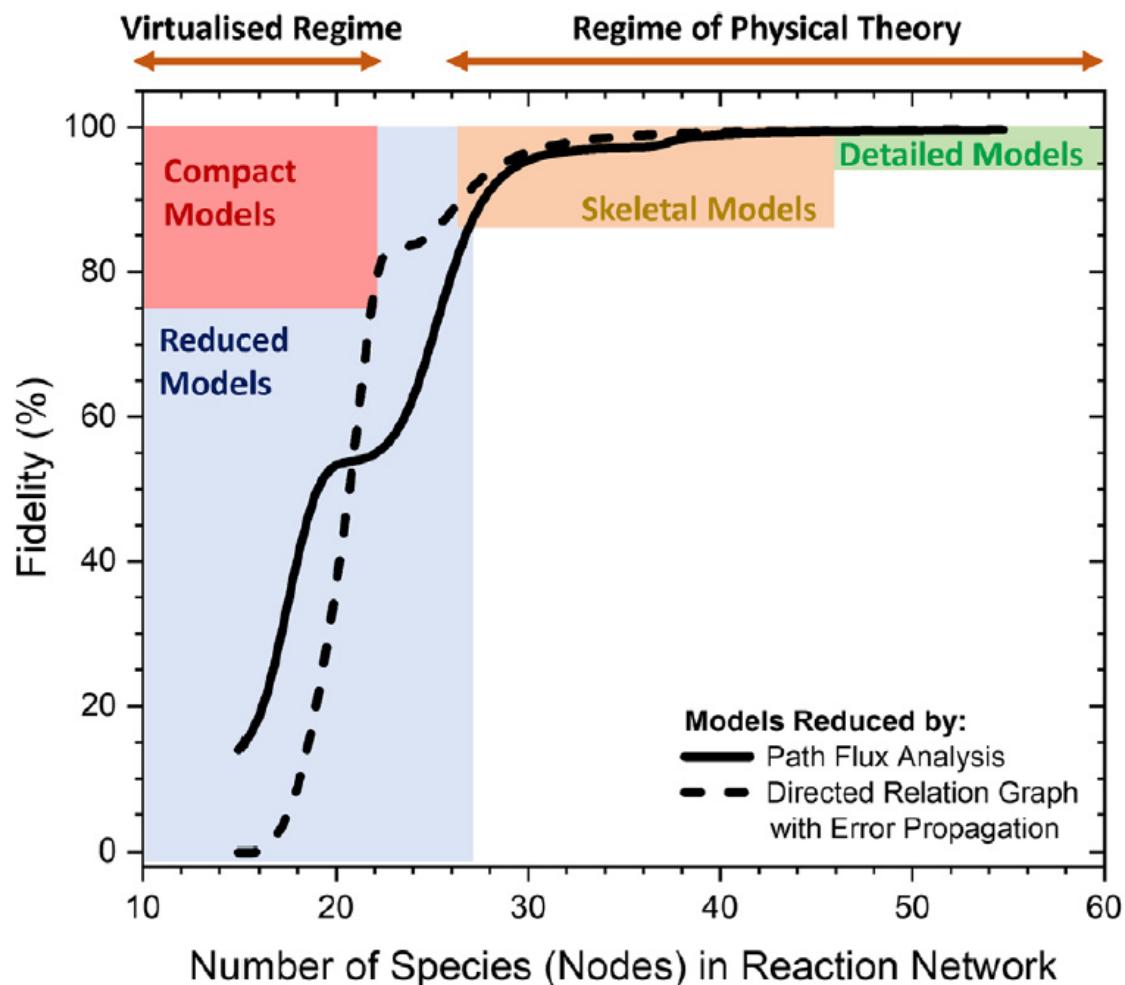
$$S_{kj(i)} = \frac{V(E(Y_i | x_k, x_j)) - V(E(Y_i | x_k)) - V(E(Y_i | x_j))}{V(Y_i)}$$

индекс чувствительности **второго порядка** показывает долю общей дисперсии, которая уменьшается при фиксированных двух параметрах, т.е. характеризует взаимодействие соответствующих параметров.

Fourier Amplitude Sensitivity Test

Методы поверхности отклика

Редукция моделей химической кинетики



Зависимость точности от количества учитываемых реагирующих веществ для системы горения метана/воздуха. Кривыми показаны результаты различных алгоритмов редукции

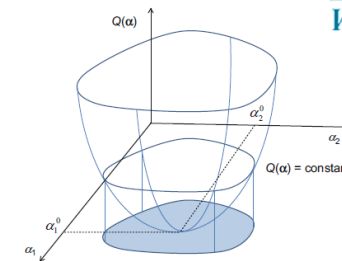
M. Kelly, M. Fortune, G. Bourque, and S. Dooley, "Machine learned compact kinetic models for methane combustion," *Combustion and Flame*, vol. 253, p. 112755, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.combustflame.2023.112755.

- Модели «имеющие вид химических механизмов»:
 - Детальные модели химической кинетики
 - Скелетные модели – подмножества детальных механизмов из которых исключаются вещества и реакции «мало» влияющие на целевые переменные (т.е. концентрации продуктов, времена воспламенения и т.д.)
 - Компактные модели (минимальные и оптимизированные)
- Редуцированные модели (анализ временных масштабов)
- Численные модели, основанные на подстройке (repro-modelling)
 - Нейросетевые
 - Полиномиальные аппроксимации

Редукция обычно производится в типовых постановках

Редукция на основе анализа матрицы чувствительности к константам скоростей элементарных реакций

$$\Phi(\alpha) = \sum_{j=1}^{N_m} \sum_{l=1}^{N_c} \left(\frac{y_l(t^j; \alpha) - y_l(t^j; \alpha^0)}{y_l(t^j; \alpha^0)} \right)$$



$$\alpha = \ln p$$



$$\Phi(\alpha) \approx \bar{Q}(\alpha) = (\alpha - \alpha^0)^T \tilde{S}^T \tilde{S} (\alpha - \alpha^0)$$

$$\tilde{S} = \begin{bmatrix} \tilde{S}_1 \\ \vdots \\ \tilde{S}_q \end{bmatrix} \quad \tilde{S}_i = \begin{bmatrix} \frac{\partial \ln y_1(t^i; k)}{\partial \ln k_1} & \dots & \frac{\partial \ln y_1(t^i; k)}{\partial \ln k_p} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \ln y_{N_c}(t^i; k)}{\partial \ln k_1} & \dots & \frac{\partial \ln y_{N_c}(t^i; k)}{\partial \ln k_p} \end{bmatrix}$$



$$\tilde{S}^T \tilde{S} = U \Lambda U^T \quad \Delta \Psi = U^T \Delta \alpha$$



$$\bar{Q}(\Psi) = \sum_{i=1}^p \lambda_i \|\Delta \Psi_i\|^2$$

Совместное изменение параметров (скоростей реакций), соответствующих большим компонентам собственных векторов дают больший вклад в изменение концентраций и таким образом формируют наиболее «влиятельную» часть механизма.



- Обнуление константы скорости реакции эквивалентно исключению реакции из системы (методы оптимизации и целочисленного программирования)
- Требуется рассчитать матрицу чувствительности во всех анализируемых моментах времени реакции
- При анализе можно учитывать чувствительность к константам скоростей не всех реакций, а лишь некоторым образом выбранной части т.н. «целевых» веществ (напр. продуктов и реагентов).
- Анализ главных компонент матрицы чувствительности (Principal Components Analysis of Sensitivity matrix, PCAS) [S. Vajda, P. Valko, and T. Turányi, "Principal component analysis of kinetic models," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 17, no. 1, pp. 55–81, Jan. 1985, doi: 10.1002/kin.550170107]
- Для редукции можно использовать индексы чувствительности из глобальных методов
 - Вычисляется индекс чувствительности целевой переменной к скорости данной реакции
 - Важность вещества вычисляется как общая важность реакций в которое оно входит

Редукция на основе анализа скоростей производства веществ в реакциях (Rate of Production Analysis)

- Необходимо знать скорости всех реакций во все анализируемые моменты времени.

- Для применения этих методов достаточно иметь только численное решение кинетической задачи.

- Выбирается набор т.н. целевых веществ, которые в зависимости от выбранного алгоритма упрощения, будут учитываться при расчете скоростей производства или являться стартовым набором для построения упрощенного механизма

- Примеры алгоритмов:

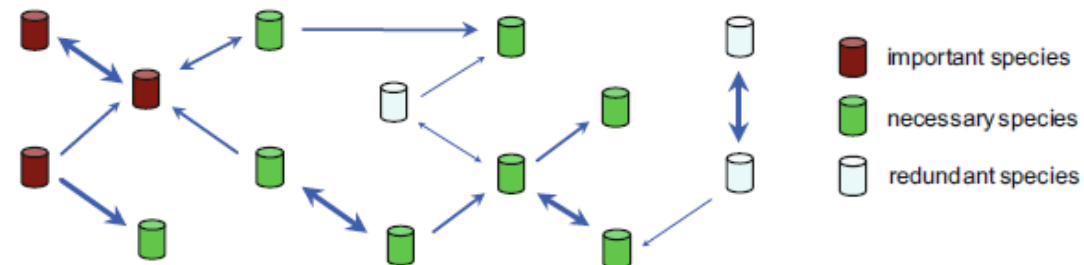
- Анализ скоростей реакций [Н. Wang and M. Frenklach, 1991]
- Метод анализа графа прямых связей (Direct Relation Graph, DRG)
- Анализ пути потока (Path Flux Analysis, PFA)
- PCAF (аналог PCAS, где в целевой функции вместо траекторий – правые части на траекториях)
- Алгоритмы на основе анализа вклада реакции в производство энтропии (вычисляемой через скорости реакций).

$$|R_i| < \varepsilon_R |R_{ref}|$$

$$|R_i \Delta H_i| < \varepsilon_Q \dot{Q}_{max}$$

- Сравнение скорости реакции с эталоном
- Сравнение энергетических характеристик реакции с эталоном.

Анализ скоростей реакций



Общая идея Графовых алгоритмов DRG, PFA

$$R_{i \rightarrow j}^{(Lu)} = \frac{\sum_{\alpha \in R(i,j)} |v_{i\alpha} r_\alpha|}{\sum_{\alpha \in R(i)} |v_{i\alpha} r_\alpha|}$$

DRG: {

- $R(i)$ реакции с веществом i
- $R(i, j)$ реакции с i и j
- $v_{i\alpha}$ стехиометрический коэффициент i в реакции α
- r_α общая скорость реакции

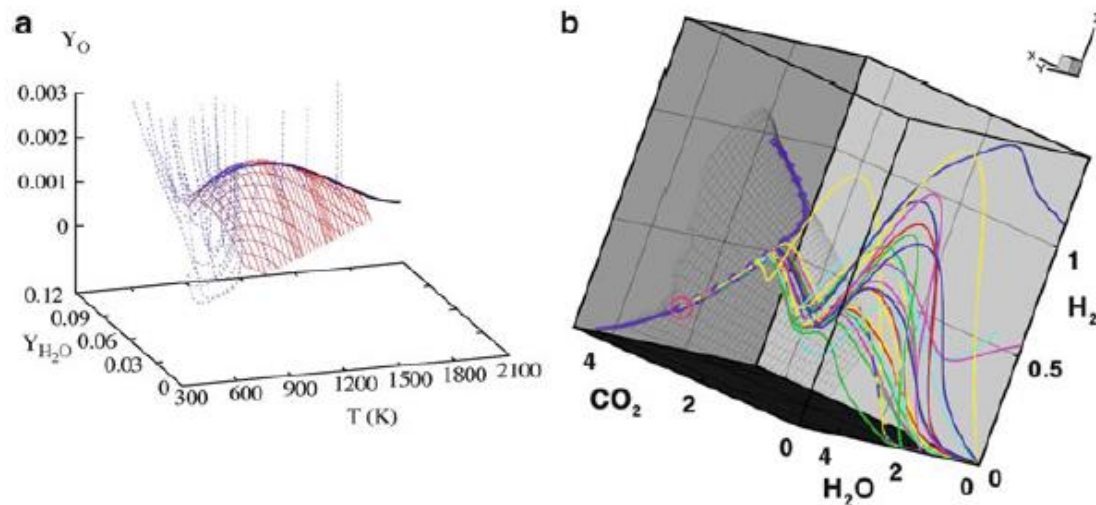
$$I_i^{(DRG)} = \begin{cases} 1, & \text{если } i - \text{целевое} \\ \max_{j \in S} \left(\min \left(R_{j \rightarrow i}, I_j^{(DRG)} \right) \right), & \text{иначе} \end{cases}$$

Метод определяет коэффициент важности для i как наименьшую связь на любом пути к целевому веществу.

Редукция на основе анализа характерных временных масштабов процессов

Идея: использовать разницу скорости процессов, протекающих в химико-кинетической модели,

- Аналитические подходы:
 - Частичное равновесие: скорость «быстрой» реакции «зануляется» и соотношения используются как алгебраические.
 - Метод квазистационарного приближения: некоторые вещества выбираются в качестве «радикалов» и их производные по времени «зануляются».
- Алгоритмы на основе анализа матрицы Якоби кинетической системы дифференциальных уравнений
 - Алгоритмы вычислительного сингулярного возмущения (Computational singular perturbation, CSP) – вычисляются индексы участия реакции в быстрых и медленных компонентах скорости продукции каждого важного вещества.
 - Модификация Tangential Stretching Rate – оценивает вклад каждой реакции в масштаб на котором происходит основная передача энергии системы.
 - Алгоритмы G-scheme (оценивает индекс участия реакции в инвариантном, медленном, активном и быстром подпространстве касательного пространства).



(a) 2D и 1D многообразия для примера водородного пламени. Начиная с любой точки фазового пространства, траектории (пунктирные линии) быстро приближаются к двумерному многообразию (сетчатая поверхность), а затем к одномерному многообразию (жирная линия) и движутся вдоль него к точке равновесия.

(b) Схлопывание траекторий реакций на двумерном внутреннем низкоразмерном многообразии или ILDM (черная сетка) для изооктановой воздушной системы, в проекции пространства состояний на концентрации CO_2 H_2O H_2 . 1D ILDM (фиолетовые символы), 0D ILDM (равновесие, красный круг). Цветные линии представляют собой однородные расчеты реактора для различных видов топлива.

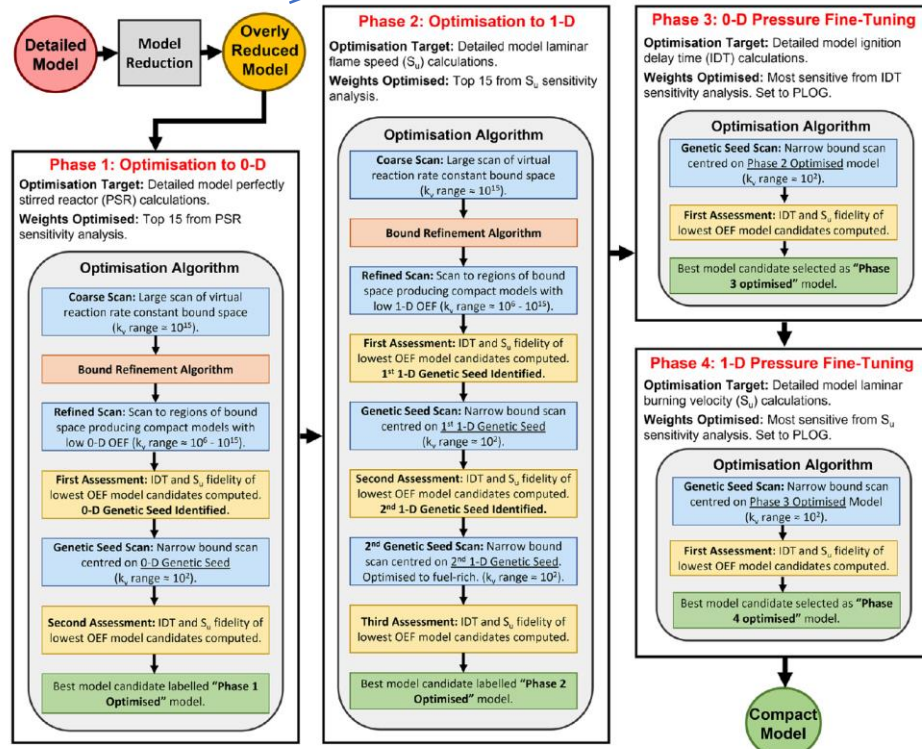
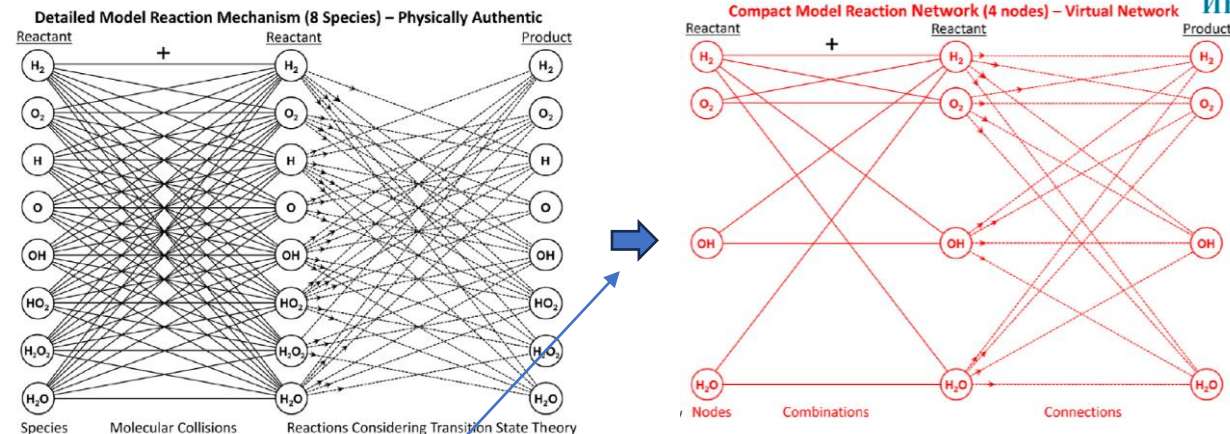
Построение компактных моделей

Компактная = минимальная и оптимизированная

Идея: Отклонение от физических значений параметров ради редукции

Какие параметры можно модифицировать для получения компактных моделей

1. Механизм реакции (или реакционная сеть): элементы, химические соединения и реакции.
2. Компонент кинетики реакции: параметры постоянной скорости реакции Аррениуса.
3. Deskriptory molekulyarnoy termodinamiki dlya kazhdogo veshchestva, s pomoshchyu kotorykh mozno rasschitat' izmenyayushcheye termodinamicheskoye sostoyaniye reaguuyushchego gaza i reaktsionnyye ravnovesiya.
4. Deskriptory molekulyarnogo perenosa dlya kazhdogo vida, kotorye opisyvayut perenos massy i energiyi pri izmenyayushchemy sostoyanii gaza.



M. Kelly, M. Fortune, G. Bourque, and S. Dooley, "Machine learned compact kinetic models for methane combustion," *Combustion and Flame*, vol. 253, p. 112755, Jul. 2023, doi: 10.1016/j.combustflame.2023.112755.

Интегральные алгоритмы редукции

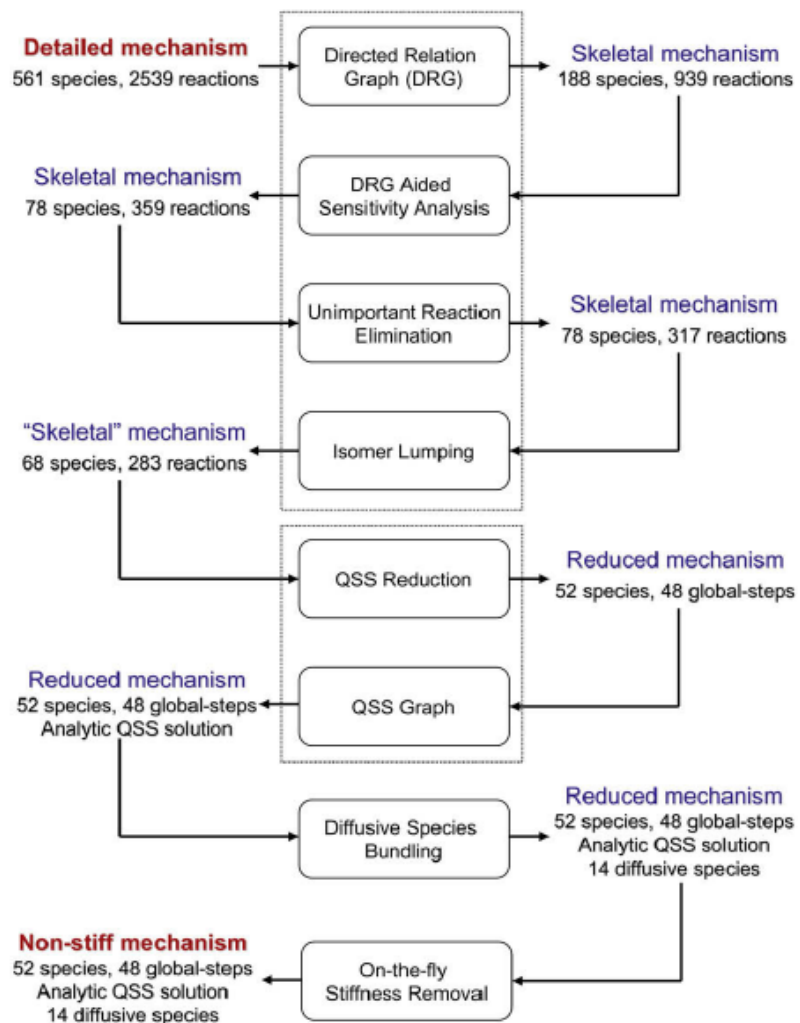


Fig. 28. Flow chart of the integrated reduction procedure for an n-heptane mechanism.

Tianfeng Lu, Chung K. Law, **Toward accommodating realistic fuel chemistry in large-scale computations**, Progress in Energy and Combustion Science, Volume 35, Issue 2, 2009, Pages 192-215, <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2008.10.002>.

Dynamic Adaptive Chemistry, DAC («редукция на лету»)

Исходная трудоемкость $C = C_0 + \alpha N_m N_t K_0^a$, $a \in \{1, 2, 3\}$

Кол-во веществ

Число ячеек в пространстве и времени

$$C = C_0 + \alpha \left(\sum_{j=1}^{N_m} \sum_{i=1}^{N_t} K_{i,j}^a + N_t N_m K_0 \cdot I \right), \quad a \in \{1, 2, 3\}$$

В каждой ячейке в пространстве и времени свое количество активных веществ

«Плата» за проведение редукции на каждом шаге графовым алгоритмом типа DRG

$$C = C_0 + \alpha \sum_{j=1}^{N_m} \sum_{i=1}^{N_t} K_{i,j}^a + \alpha (\xi_m N_m) (\xi_t N_t) K_0 \cdot I,$$

Clustered DAC

При интегрировании использовать кластеризованные группы

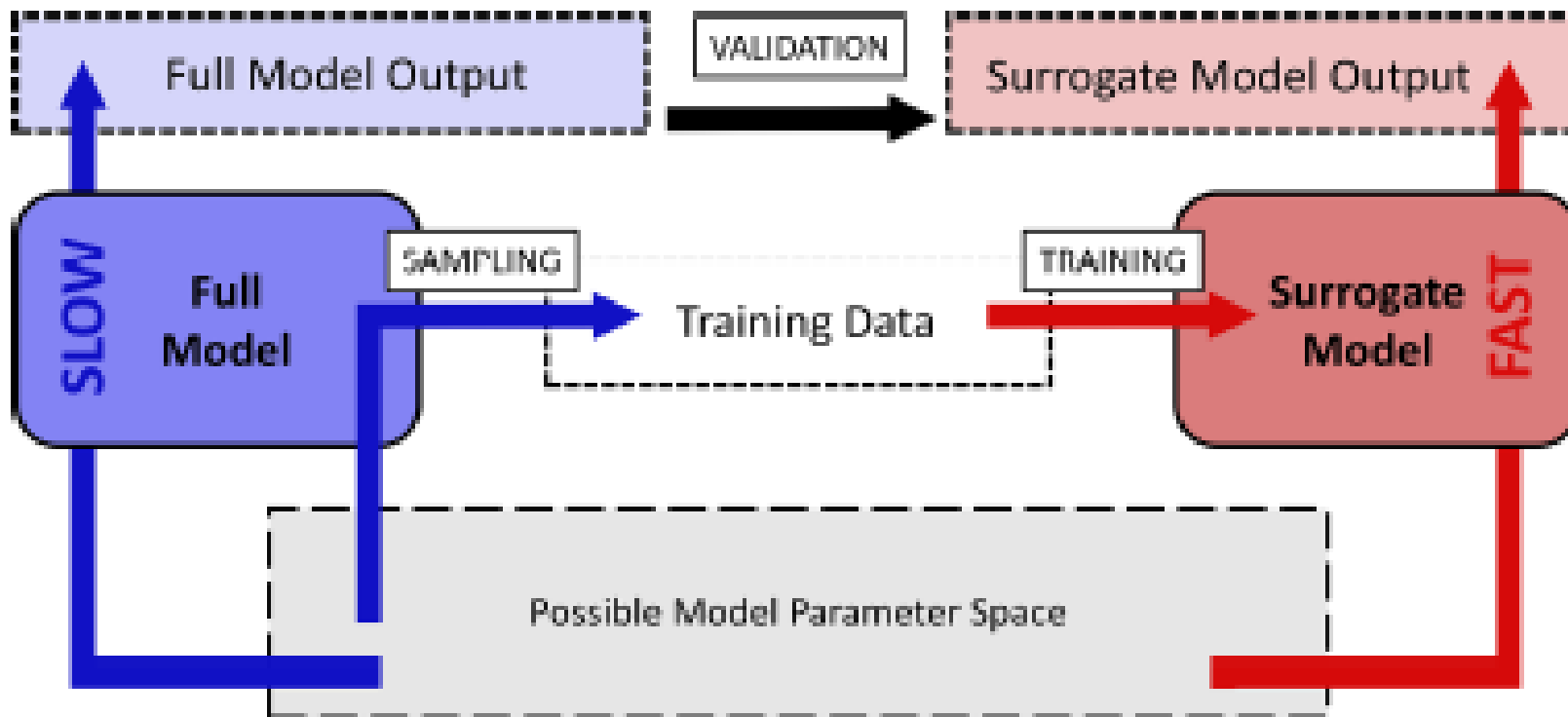
Использовать сходство ячеек по условиям в пространстве и времени (через кластеризацию)

$$C = C_0 + \alpha \sum_{j=1}^{\xi_m N_m} \sum_{i=1}^{\xi_t N_t} K_{i,j}^a + \alpha (\xi_m N_m) (\xi_t N_t) K_0 \cdot I,$$

D. Zhou, K. L. Tay, H. Li, and W. Yang, "Computational acceleration of multi-dimensional reactive flow modelling using diesel/biodiesel/jet-fuel surrogate mechanisms via a clustered dynamic adaptive chemistry method," Combustion and Flame, vol. 196, pp. 197–209, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.combustflame.2018.06.008.

D. Mira, E. J. Pérez-Sánchez, R. Borrell, and G. Houzeaux, "HPC-enabling technologies for high-fidelity combustion simulations," Proceedings of the Combustion Institute, vol. 39, no. 4, pp. 5091–5125, 2023, doi: 10.1016/j.proci.2022.07.222.

Построение суррогатных моделей



- Нейросети (например, MLP)
- Полиномиальные аппроксимации (полиномиальный хаос, ортогональные полиномы и т.д.)
-

T. Berkemeier, M. Krüger, A. Feinberg, M. Müller, U. Pöschl, and U. K. Krieger, “Accelerating models for multiphase chemical kinetics through machine learning with polynomial chaos expansion and neural networks,” *Geoscientific Model Development*, vol. 16, no. 7, pp. 2037–2054, Apr. 2023, doi: 10.5194/gmd-16-2037-2023.

Алгоритмы идентификации параметров

Где используются:

- Ключевые параметры модели (например, константы скоростей реакций) или ее структура неизвестны или известны неточно, но имеется дополнительная информация о динамике системы.
- Оптимизация параметров например, для составных механизмов или подбор параметров для редуцированных (компактных) моделей, где в качестве данных измерений выступает траектория детальной модели (оптимизация констант скорости реакций)

Алгоритмы идентификации параметров

Где используются:

- Ключевые параметры модели (например, константы скоростей реакций) или ее структура неизвестны или известны неточно, но имеется дополнительная информация о динамике системы.
- Оптимизация параметров например, для составных механизмов или подбор параметров для редуцированных (компактных) моделей, где в качестве данных измерений выступает траектория детальной модели (оптимизация констант скорости реакций)

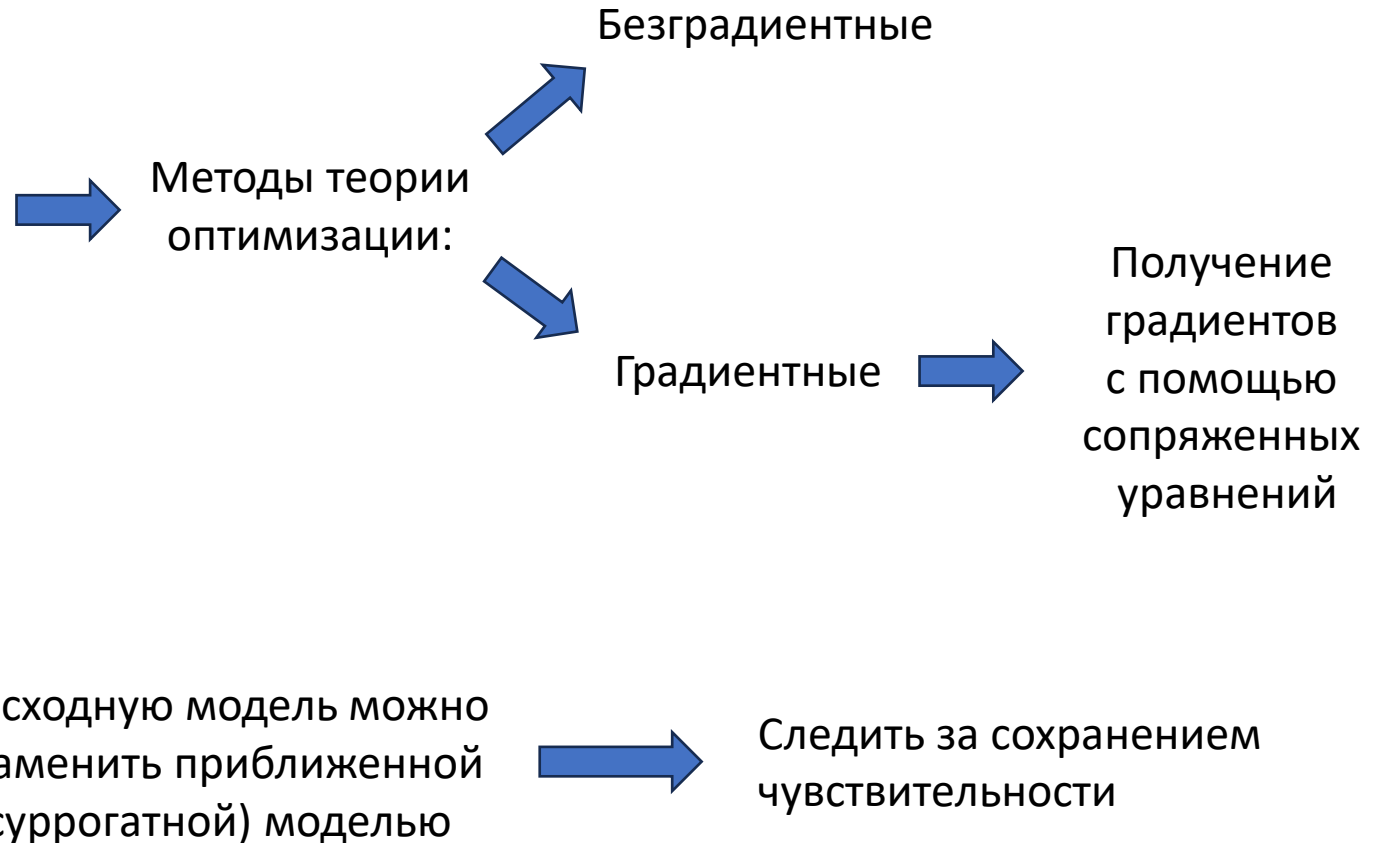
Обычно формулируются как задачи минимизации невязки между смоделированным и измеренным

$$\Phi(p) = \sum_{i \in I_{meas}} \sum_{j \in J_{meas}} \left(\frac{\hat{y}_j(t^i) - y_j(t^i; p)}{\sigma_j^i} \right)^2 \rightarrow \min_{p \in Q}$$

На ограничениях модели химической кинетики

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y, p), t > 0$$

$$y|_{t=0} = y^0$$



Алгоритмы на основе квазилинеаризации

$$\Phi(p) = \sum_{i=1}^N [\hat{y}(t_i) - H(t_i)y(t_i)]^T Q(t_i) [\hat{y}(t_i) - H(t_i)y(t_i)] \rightarrow \min$$

$$\frac{d y(t)}{dt} = f(y(t), p) \quad y(t_0) = y_0$$

Заменим модель её линеаризацией
в окрестности некоторой траектории

$$\frac{d y^{(j+1)}(t)}{dt} = f[y^{(j)}(t), p^{(j)}] + \left(\frac{\partial f^T}{\partial y}\right)^T [y^{(j+1)}(t) - y^{(j)}(t)] + \left(\frac{\partial f^T}{\partial p}\right)^T [p^{(j+1)} - p^{(j)}]$$

$$y^{(j+1)}(t) = g(t) + S(t)p^{(j+1)}$$

$$\frac{d g(t)}{dt} = f[y^{(j)}(t), p^{(j)}] + \left(\frac{\partial f^T}{\partial y}\right)^T [g(t) - y^{(j)}(t)] - \left(\frac{\partial f^T}{\partial p}\right)^T p^{(j)}$$

$$\frac{d S(t)}{dt} = J(t)S(t) + \left(\frac{\partial f^T}{\partial p}\right)^T$$

R. E. Bellman and R. E. Kalaba,
"Quasilinearization and Nonlinear
Boundary-Value Problems,"
American Elsevier, New York,
1965.

$$\left[\sum_{i=1}^N S^T(t_i) H^T(t_i) Q(t_i) H(t_i) S(t_i) \right] p^{(j+1)} = \sum_{i=1}^N S^T(t_i) H^T(t_i) Q(t_i) [\hat{y}(t_i) - g(t_i)]$$

Алгоритмы на основе квазилинеаризации

M. Hwang and J. H. Seinfeld, "A new algorithm for the estimation of parameters in ordinary differential equations," *AIChE Journal*, vol. 18, no. 1, pp. 90–93, Jan. 1972, doi: 10.1002/aic.690180117.

$$\Phi(p) = \sum_{i=1}^N [\hat{y}(t_i) - H(t_i)y(t_i)]^T Q(t_i) [\hat{y}(t_i) - H(t_i)y(t_i)] \rightarrow \min$$

$$\frac{d y(t)}{dt} = f(y(t), p) \quad y(t_0) = y_0$$

Заменим модель её линейризацией в окрестности некоторой траектории

$$\frac{d y^{(j+1)}(t)}{dt} = f[y^{(j)}(t), p^{(j)}] + \left(\frac{\partial f^T}{\partial y}\right)^T [y^{(j+1)}(t) - y^{(j)}(t)] + \left(\frac{\partial f^T}{\partial p}\right)^T [p^{(j+1)} - p^{(j)}]$$

$$H(t)y^{(j+1)}(t) = H(t)y^{(j)}(t) + H(t)S(p^{(j+1)} - p^{(j)})$$

$$\frac{dS(t)}{dt} = J(t)S(t) + \left(\frac{\partial f^T}{\partial p}\right)^T$$

$$y^{(j+1)}(t) = g(t) + S(t)p^{(j+1)}$$

$$\left[\sum_{j=1}^M S^T(t^j) H^T(t^j) Q(t^j) H(t^j) S(t^j) \right] (p^{(j+1)} - p^{(j)}) = \sum_{j=1}^M S^T(t^j) H^T(t^j) Q(t^j) (\hat{y}(t^j) - H(t^j)y^{(j)})$$

$$\frac{d g(t)}{dt} = f[y^{(j)}(t), p^{(j)}] + \left(\frac{\partial f^T}{\partial y}\right)^T [g(t) - y^{(j)}(t)] - \left(\frac{\partial f^T}{\partial p}\right)^T p^{(j)}$$

$$\frac{dS(t)}{dt} = J(t)S(t) + \left(\frac{\partial f^T}{\partial p}\right)^T$$

R. E. Bellman and R. E. Kalaba, "Quasilinearization and Nonlinear Boundary-Value Problems," American Elsevier, New York, 1965.

$$\left[\sum_{i=1}^N S^T(t_i) H^T(t_i) Q(t_i) H(t_i) S(t_i) \right] p^{(j+1)} = \sum_{i=1}^N S^T(t_i) H^T(t_i) Q(t_i) [\hat{y}(t_i) - g(t_i)]$$

Алгоритмы на основе квазилинеаризации

$$\Phi(p) = \sum_{i=1}^N [\hat{y}(t_i) - H(t_i)y(t_i)]^T Q(t_i) [\hat{y}(t_i) - H(t_i)y(t_i)] \rightarrow \min$$

$$\frac{d y(t)}{dt} = f(y(t), p) \quad y(t_0) = y_0$$

Заменим модель её линейризацией в окрестности некоторой траектории

$$\frac{d y^{(j+1)}(t)}{dt} = f[y^{(j)}(t), p^{(j)}] + \left(\frac{\partial f^T}{\partial y}\right)^T [y^{(j+1)}(t) - y^{(j)}(t)] + \left(\frac{\partial f^T}{\partial p}\right)^T [p^{(j+1)} - p^{(j)}]$$

$$y^{(j+1)}(t) = g(t) + S(t)p^{(j+1)}$$

$$\frac{d g(t)}{dt} = f[y^{(j)}(t), p^{(j)}] + \left(\frac{\partial f^T}{\partial y}\right)^T [g(t) - y^{(j)}(t)] - \left(\frac{\partial f^T}{\partial p}\right)^T p^{(j)}$$

$$\frac{d S(t)}{dt} = J(t)S(t) + \left(\frac{\partial f^T}{\partial p}\right)^T$$

$$H(t)y^{(j+1)}(t) = H(t)y^{(j)}(t) + H(t)S(p^{(j+1)} - p^{(j)})$$

$$\frac{d S(t)}{dt} = J(t)S(t) + \left(\frac{\partial f^T}{\partial p}\right)^T$$

$$\left[\sum_{j=1}^M S^T(t^j) H^T(t^j) Q(t^j) H(t^j) S(t^j) \right] (p^{(j+1)} - p^{(j)}) = \sum_{j=1}^M S^T(t^j) H^T(t^j) Q(t^j) (\hat{y}(t^j) - H(t^j)y^{(j)})$$

$$g(t) = y^{(j)}(t) - S(t)p^{(j)}(t)$$

$$\left[\sum_{i=1}^N S^T(t_i) H^T(t_i) Q(t_i) H(t_i) S(t_i) \right] p^{(j+1)} = \sum_{i=1}^N S^T(t_i) H^T(t_i) Q(t_i) [\hat{y}(t_i) - g(t_i)]$$

M. Hwang and J. H. Seinfeld, "A new algorithm for the estimation of parameters in ordinary differential equations," *AIChE Journal*, vol. 18, no. 1, pp. 90–93, Jan. 1972, doi: 10.1002/aic.690180117.

N. Kalogerakis and R. Luus, "Simplification of quasilinearization method for parameter estimation," *AIChE Journal*, vol. 29, no. 5, pp. 858–864, Sep. 1983, doi: 10.1002/aic.690290523.

R. E. Bellman and R. E. Kalaba, "Quasilinearization and Nonlinear Boundary-Value Problems," American Elsevier, New York, 1965.

Алгоритмы идентификации параметров на основе нейросетей

Идея: использовать нейросеть для вычисления производных по времени

«Одновременный подход»

Решение ОДУ методом коллокации на основе нейросети

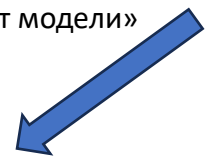
$$\sum_i \sum_j \left\{ \frac{dy_j^{ANN}(t_i)}{dt} - f_j(y^{ANN}(t_i), p, t_i) \right\}^2 \rightarrow \min_{N, \sigma, w, v, b}$$

$$\frac{dz_j^{ANN}}{dt} = N_j + t \frac{dN_j}{dt}$$

$$z_j^{ANN} = z_j^0 + tN_j$$

$$N = \sum_m v_m \sigma_m, \quad \sigma_m = \frac{1}{1 + e^{-a_m}}, \quad a_m = \sum_l w_{ml} x_l + b_m$$

«От модели»



$$\sum_{i \in I} \sum_{j \in J} \{ \hat{y}_j(t^i) - y_j(t^i; p) \}^2 \rightarrow \min_p$$

$$\frac{dy_j(t)}{dt} = f_j(y(t), p, t), \quad j \in J, t \in [0, T]$$

$$y_j(0) = y_j^0, \quad j \in J$$



$$\sum_{i \in I} \sum_{j \in J} \{ \hat{y}_j(t^i) - y_j^{ANN}(t_i) \}^2 + \sum_i \sum_j \left\{ \frac{dy_j^{ANN}(t_i)}{dt} - f_j(y^{ANN}(t_i), p, t_i) \right\}^2 \rightarrow \min_{N, \sigma, w, v, b}$$

Нейросеть «связывает» данные, производную и правую часть

Алгоритмы идентификации параметров на основе нейросетей

Идея: использовать нейросеть для вычисления производных по времени

«Одновременный подход»

Решение ОДУ методом коллокации на основе нейросети

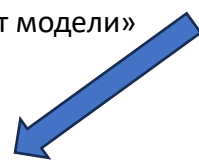
$$\sum_i \sum_j \left\{ \frac{dy_j^{ANN}(t_i)}{dt} - f_j(y^{ANN}(t_i), p, t_i) \right\}^2 \rightarrow \min_{N, \sigma, w, v, b}$$

$$\frac{dz_j^{ANN}}{dt} = N_j + t \frac{dN_j}{dt}$$

$$z_j^{ANN} = z_j^0 + tN_j$$

$$N = \sum_m v_m \sigma_m, \quad \sigma_m = \frac{1}{1 + e^{-a_m}}, \quad a_m = \sum_l w_{ml} x_l + b_m$$

«От модели»

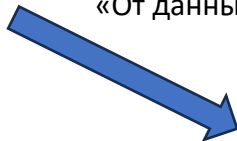


$$\sum_{i \in I} \sum_{j \in J} \{ \hat{y}_j(t^i) - y_j(t^i; p) \}^2 \rightarrow \min_p$$

$$\frac{dy_j(t)}{dt} = f_j(y(t), p, t), \quad j \in J, t \in [0, T]$$

$$y_j(0) = y_j^0, \quad j \in J$$

«От данных»



«Алгоритм декомпозиции»

Продолжение точечных данных измерений на основе нейросети до дифференцируемой функции

$$\sum_{i \in I} \sum_{j \in J} \{ \hat{y}_j(t^i) - y_j^{ANN}(t^i) \}^2 \rightarrow \min_{w_1, w_2, b_1, b_2}$$

Вместо нейросети в этих алгоритмах можно использовать другие дифференцируемые аппроксимации

$$y^{ANN}(t) = w_2 h(t) + b_2$$

$$h(t) = \tanh(a(t))$$

$$a(t) = w_1 x(t) + b_1$$



$$\sum_{i \in I} \sum_{j \in J} \{ \hat{y}_j(t^i) - y_j^{ANN}(t^i) \}^2 + \sum_i \sum_j \left\{ \frac{dy_j^{ANN}(t_i)}{dt} - f_j(y^{ANN}(t_i), p, t_i) \right\}^2 \rightarrow \min_{N, \sigma, w, v, b}$$

Нейросеть «связывает» данные, производную и правую часть

$$\sum_{k \in K} \sum_{j \in J} \left\{ \frac{dy_j^{ANN}(t_k)}{dt} - f_j(y^{ANN}(t_k), p, t_k) \right\}^2 \rightarrow \min_p$$

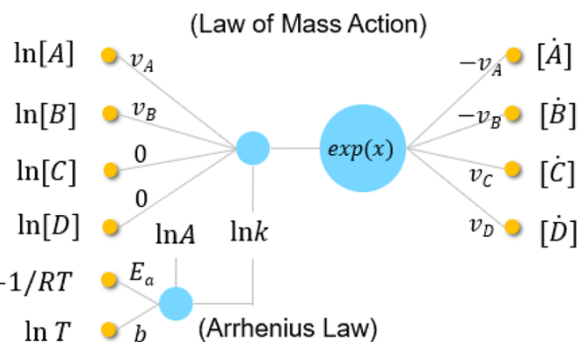
Параметры находятся из алгебраических соотношений

V. Dua and P. Dua, "A Simultaneous Approach for Parameter Estimation of a System of Ordinary Differential Equations, Using Artificial Neural Network Approximation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 4, pp. 1809–1814, Sep. 2011, doi: 10.1021/ie200617d.

V. Dua, "An Artificial Neural Network approximation based decomposition approach for parameter estimation of system of ordinary differential equations," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 35, no. 3, pp. 545–553, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.compchemeng.2010.06.005.

Алгоритмы идентификации параметров на основе нейросетей

(a) A Neuron for A Single-step Reaction

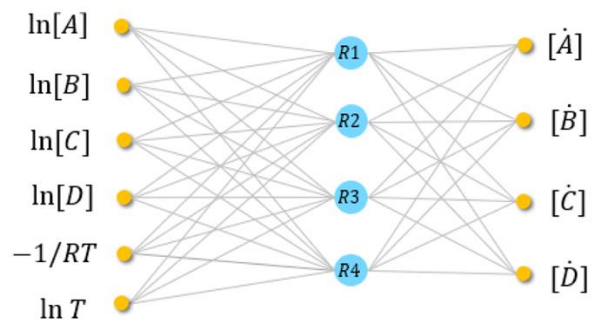


конструируется нейрон, в который зашиты закон действующих масс и закон Аррениуса

Идея: «защить» химию в конструкцию нейрона и использовать стандартные технологии обучения



(b) A CRNN Network for Multi-step Reactions



Из нейронов собирается нейросеть-правая часть ОДУ



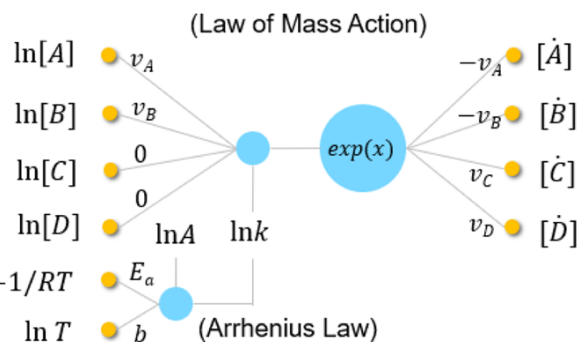
$$Y' = CRNN(Y)$$

W. Ji and S. Deng, "Autonomous Discovery of Unknown Reaction Pathways from Data by Chemical Reaction Neural Network," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 125, no. 4, pp. 1082–1092, Jan. 2021, doi: 10.1021/acs.jpca.0c09316.

Q. Li, H. Chen, B. C. Koenig, and S. Deng, "Bayesian chemical reaction neural network for autonomous kinetic uncertainty quantification," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 25, no. 5, pp. 3707–3717, 2023, doi: 10.1039/d2cp05083h.

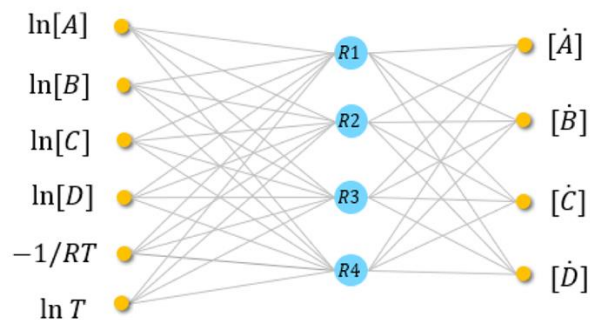
Алгоритмы идентификации параметров на основе нейросетей

(a) A Neuron for A Single-step Reaction



конструируется нейрон, в который зашиты закон действующих масс и закон Аррениуса

(b) A CRNN Network for Multi-step Reactions

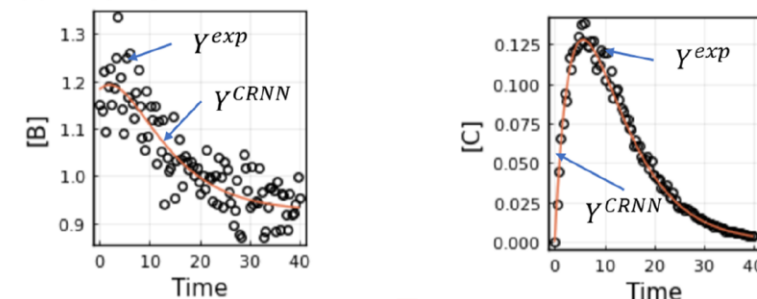


Из нейронов собирается нейросеть-правая часть ОДУ

$$Y' = CRNN(Y)$$

Идея: «защить» химию в конструкцию нейрона и использовать стандартные технологии обучения

(a) Noisy experimental measurements



minimize

$$Loss = MAE(Y^{CRNN}(t), Y^{exp}(t))$$

$$Y^{CRNN} = ODESolve(CRNN(Y), Y_0)$$

(b) Learned CRNN weights

	A	B	C	D	E	k	A	B	C	D	E
R1	0	1	0.002	1.002	0	0.303	0	-1	-0.002	-1.002	1
R2	2.017	0	0	0	0	0.1	-2.017	1.016	0.004	0	0.001
R3	0	0	1	0	0.002	0.13	0.001	0.004	-1	1.005	-0.002
R4	0.999	0.001	0	0	0	0.201	-0.999	-0.001	0.989	0.001	0.001

Weight Pruning & Translation

(c) Interpreted reactions

Ground Truth		Learned CRNN	
Equation	Rate	Equation	Rate
$B + D \rightarrow E$	0.3	$1.001B + 1.002D \rightarrow 1.001E$	0.301
$2A \rightarrow B$	0.1	$2.009A \rightarrow 1.013B$	0.099
$C \rightarrow D$	0.13	$C \rightarrow D$	0.13
$A \rightarrow C$	0.2	$1.001A \rightarrow 0.997C$	0.201

W. Ji and S. Deng, "Autonomous Discovery of Unknown Reaction Pathways from Data by Chemical Reaction Neural Network," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 125, no. 4, pp. 1082–1092, Jan. 2021, doi: 10.1021/acs.jpca.0c09316.

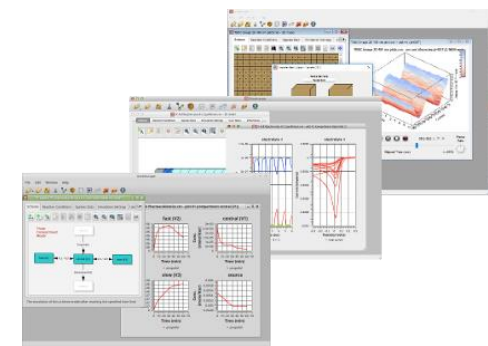
Q. Li, H. Chen, B. C. Koenig, and S. Deng, "Bayesian chemical reaction neural network for autonomous kinetic uncertainty quantification," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 25, no. 5, pp. 3707–3717, 2023, doi: 10.1039/d2cp05083h.

Программная реализация

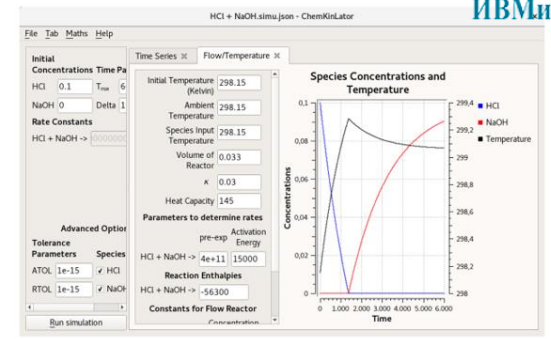
Анализ существующих программных комплексов по моделированию химической кинетики

1 класс = Базовые функции ввода/вывода систем химических реакций, трансляции реакций в систему ОДУ, решение систем ОДУ

- Kinetiscope
- Chemkinlator
- AcuChem



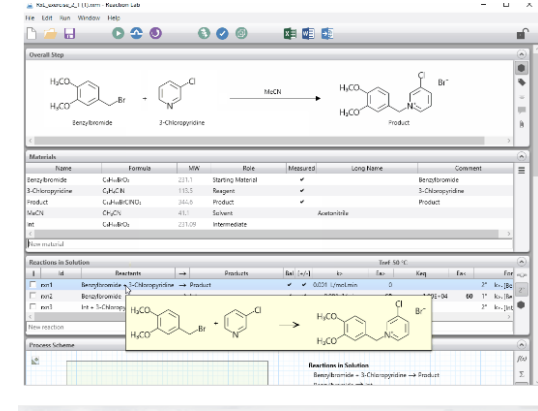
Kinetiscope



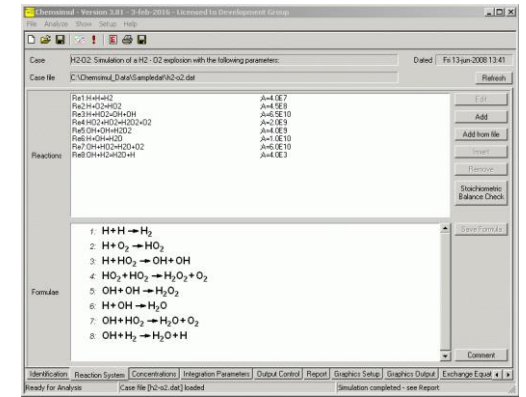
Chemkinlator

2 класс = 1 класс + решение типовых кинетических задач

- Kintecus
- Reaction Lab
- Chemsimul
- KinSim
- ReactionMechanismSimulator



Reaction Lab

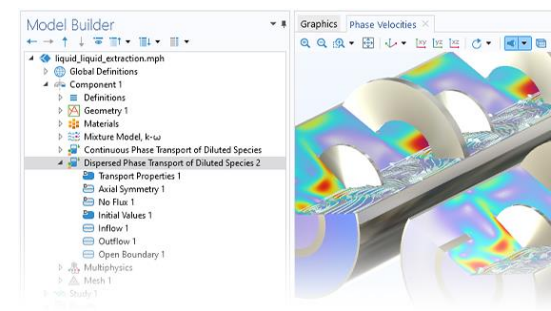


Chemsimul

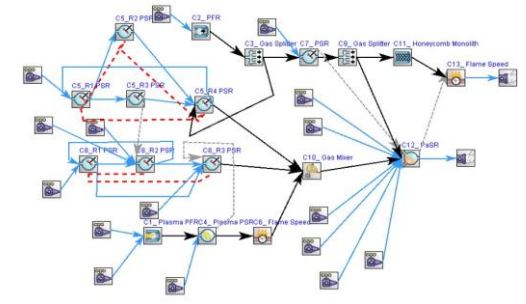
- FACSIMILE
- ReactLab Kinetics
- Kintech Lab software packages
- CKS
- ChemMathS

3 класс = 2 класс + интеграция с мощным CFD пакетом

- COMSOL
- Chemkin



COMSOL



Химико-технологическая схема в ANSYS Chemkin

Библиотеки решения систем ОДУ, включающие функции для решения жестких и средней жесткости систем для моделирования процессов химической кинетики.

- **Специализированные библиотеки**

- **ODEPACK** (A.C. Hindmarsh,) [Hindmarsh,1983].
- **LSODE** (A.C. Hindmarsh,) [Radhakrishnan, Hindmarsh,1993].
- **LSODA** (A.C. Hindmarsh, L.R. Petzold) [Hindmarsh, Petzold,1995] **Методы Гира (ФДН)**
- **DASSL** (L.R. Petzold) [Petzold,1983]
- **VODE** (P.N. Brown, G.D. Byrne, A.C. Hindmarsh) [Brown et all,1989].
- **RADAU5** (E. Hairer, G. Wanner) [Savcenco,2009]. **Методы Радо (РК)**

- **Библиотеки решения систем ОДУ в (математических) пакетах широкого профиля**

- ANSYS, MatLab, Maple, Mathcad, Mathematica, Trilinos, FreeMat, GNU Octave, jLab, NAG Library, Scilab, TK Solver, IMSL Numerical Libraries, PETSc, GSL, SLATEC

ANSYS



- **Средства решения систем ОДУ языков программирования Python, Julia, Java, FORTRAN, C/C++, R**



Концепция и архитектура библиотеки моделирования кинетики химических реакций

Концепция

- Библиотека обеспечивает решение задач ХК трех типов:
 - Заданы концентрации, условия протекания реакции. Для построения модели используется база химреакций.
 - Задана система химических уравнений. Строится система ОДУ или применяются альтернативные методы.
 - Задана технологическая схема (в т.ч. на основе шаблонов схем из базы схем). Решается как частично упорядоченное множество задач второго типа.
- Задачи типа 1, 2 могут решаться в точке/ячейке пространства моделирования для сочетания с CFD-моделями
- Для каждого типа задач предоставляется формальный язык описания задачи и программный интерфейс для вызова решателей из программ на языках C/C++
- Библиотека включает эффективные математические методы
 - Базовые решатели систем ОДУ
 - Гибридные алгоритмы совмещающие базовые решатели и алгоритмы на основе методов машинного обучения
- Реализация методов для параллельных вычислительных систем
- Возможность проводить редукцию и идентификацию моделей
- Открытая архитектура: возможность добавления в перспективе новых
 - форматов ввода/вывода данных
 - решателей ОДУ и альтернативных решателей: методы и реализации методов, оптимизированные для различных компьютерных архитектур
 - Фактов в базу хим. реакций
 - технологических схем, шаблонов технических схем в базу схем

Архитектура

Слои функциональности



Выводы

- Задачи моделирования хим. кинетики возникают в широком спектре актуальных приложений.
- Основным способом моделирования хим. кинетики являются решение ОДУ. В свете разработки новых вычислительных технологий (в том числе и для гибридных архитектур) интерес представляют также стохастические методы моделирования и методы на основе машинного обучения.
- Для эффективного решения задач моделирования хим. кинетики разработаны алгоритмы решения ОДУ осуществляющие контроль погрешности и устойчивости, автоматически выбирающие шаги и осуществляющие переключение между разными методами в зависимости от жесткости.
- Для решения задач хим. кинетики с 100-ми и 1000-ми реагирующих веществ в составе распределённых моделей разрабатываются и применяются алгоритмы редукции, в том числе и динамические.
- Для уточнения неизвестных или неопределённых параметров разрабатываются и применяются алгоритмы идентификации.
- Разработка отечественного программного обеспечения для моделирования хим. кинетики, способного эффективно работать в составе распределённых моделей является стратегически важной задачей.