

Прогнозирование поуровневых коэффициентов скорости диссоциации при помощи алгоритмов машинного обучения*

З. М. Максудова, А. С. Савельев, Е. В. Кустова

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Для цитирования: Максудова З. М., Савельев А. С., Кустова Е. В. Прогнозирование поуровневых коэффициентов скорости диссоциации при помощи алгоритмов машинного обучения // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2024. Т. 11 (69). Вып. 4. С. 782–793. <https://doi.org/10.21638/spbu01.2024.413>

В работе изучена возможность применения алгоритмов машинного обучения с целью оптимизации расчета поуровневых коэффициентов скорости диссоциации при моделировании неравновесных течений воздуха. За основу взята строгая, но вычислительно сложная теоретическая модель коэффициентов скорости реакций, учитывающая электронное и колебательное возбуждение всех участников реакции (продуктов и реагентов). Для прогнозирования поуровневых коэффициентов скорости диссоциации компонентов воздуха рассмотрены несколько алгоритмов: регрессия k-Nearest Neighbours (k-NN) и Decision Tree (DT), а также нейросети, проанализирована их точность и эффективность. Показано, что использование регрессии (k-NN и DT) в данной задаче нецелесообразно; нейросетевые алгоритмы имеют явные преимущества по сравнению с классическими регрессионными по времени и масштабируемости. Проведена валидация нейросетевого подхода на примере решения задачи о колебательно-химической релаксации за ударной волной; показано удовлетворительное согласие с экспериментом и практически полное совпадение результатов с решением, полученным теоретическими методами, без использования машинного обучения. Изложенный в работе подход к представлению и обработке данных легко масштабируем на сложные модели учета возбуждения внутренних степеней свободы молекул и, например, при учете электронного возбуждения молекулы позволяет достичь ускорения на 1–2 порядка без существенных потерь точности.

Ключевые слова: коэффициенты скорости химической реакции, поуровневая кинетика, оптимизация численных расчетов, нелинейная регрессия, машинное обучение, нейронные сети.

1. Введение. Изучение и расчет параметров высокотемпературных неравновесных течений газов имеет большое значение для аэрокосмических исследований. Так, например, для проектирования систем теплозащиты спускаемых аппаратов важно точно предсказывать скорости химических реакций диссоциации, рекомбинации, обмена, происходящих вблизи его поверхности. Применение молекулярной динамики, квантово-механических и квазиклассических траекторных расчетов (Quasi-Classical Trajectory — QCT) [1–5] обеспечивает наиболее точные данные, но эти подходы не

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00241).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2024

могут быть непосредственно интегрированы в расчетные гидродинамические коды, поскольку прямой расчет поуровневых скоростей реакций, зависящих от температуры и всех возможных колебательных состояний реагентов и продуктов, требует большого количества времени и вычислительных ресурсов. Поэтому на практике широко распространены теоретические модели коэффициентов скорости реакций [6–9]. Современные модели [8, 9] отличаются высокой точностью и хорошим согласием с данными QST, однако содержат ресурсоемкие вычислительные части, которые серьезно замедляют расчеты и ограничивают класс решаемых задач. В связи с этим появляется задача получения коэффициентов скорости реакций более быстрыми и экономичными способами.

Методы машинного обучения и нейронных сетей являются мощным инструментом для предсказания, обобщения и ускорения различного рода расчетов, которые ранее чаще всего имели теоретический характер. Первые попытки применить машинное обучение к решению задач поуровневой кинетики сделаны в работах [10–14] для расчета скоростей колебательной релаксации и коэффициентов переноса. В настоящей работе методы машинного обучения использованы для приближенного вычисления и ускорения расчета коэффициентов скорости диссоциации в воздухе, с возможным дальнейшим масштабированием полученных программных модулей для прогнозирования скоростей физико-химических процессов на произвольные реакции и температуры.

2. Теоретическая модель. Изучению коэффициентов скорости химических реакций в поуровневом приближении посвящено значительное число работ [1–5]. Большинство из них учитывает только состояния распадающейся или обменивающейся молекулы, не рассматривая при этом состояния остальных партнеров по столкновению и продуктов реакции. В работе Алиата [7] представлена теоретическая модель обменных реакций, учитывающая колебательно-электронное возбуждение молекулы-реагента. К сожалению, данная модель не получила широкого распространения из-за имевшейся в тексте опечатки, которая была обнаружена и исправлена в [15]. В последующих исследованиях на основе модели [8] была получена обобщенная формула для вычисления коэффициентов скорости химических реакций в поуровневом приближении с возможностью учета колебательного и электронного возбуждения любого числа реагентов и продуктов реакции [9], также было показано, что формулы Маррона – Тринора и Алиата являются частными предельными случаями данной формулы.

Согласно работе [9], обобщенная формула для вычисления коэффициентов скорости реакций диссоциации и обмена $k_{V_r \rightarrow V_p}^{\text{ex,diss}}$ с учетом колебательного и электронного возбуждения всех участников реакции представляется в виде произведения термически равновесного коэффициента скорости реакции $k^{\text{eq}}(T)$ и неравновесного фактора $\mathcal{Z}(T, V_r, V_p)$:

$$k_{V_r \rightarrow V_p}^{\text{ex,diss}} = k^{\text{eq}}(T) \mathcal{Z}(T, V_r, V_p), \quad (1)$$

$$\mathcal{Z}(T, V_r, V_p) = B(T) \exp \left(- \frac{\Delta \varepsilon_{V_r \rightarrow V_p} \cdot \Theta(\Delta \varepsilon_{V_r \rightarrow V_p})}{k} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right), \quad (2)$$

$$\Delta \varepsilon_{V_r \rightarrow V_p} = \varepsilon_a + \varepsilon_p - \varepsilon_r, \quad (3)$$

где k – постоянная Больцмана; V_r, V_p – внутренние состояния реагентов и продуктов реакции (в модели учитываются как молекулы, так и атомы в произвольных

возбужденных состояниях); ε_r , ε_p — соответствующие энергии; $\Theta(x)$ — функция Хевисайда; ε_a — энергия активации реакции; T — температура; U — параметр модели, имеющий размерность температуры, термически равновесный коэффициент скорости реакции $k^{\text{eq}}(T)$ определяется по закону Аррениуса [9]; B — нормирующий множитель:

$$B(T) = \left(\sum_{V_r^*, V_p^*} \left[\exp \left(-\frac{\Delta\varepsilon_{V_r^* \rightarrow V_p^*} \cdot \Theta \left(\Delta\varepsilon_{V_r^* \rightarrow V_p^*} \right)}{k} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right) \prod_{l=1}^{M_r} n_{V_r^*, l}^{\text{eq}} \right] \right)^{-1}, \quad (4)$$

M_r — число реагентов; $n_{V_r^*, l}^{\text{eq}}$ — приведенное равновесное распределение Больцмана l -го реагента при температуре T .

Как видно из представленной формулы, при вычислении нормирующего множителя необходимо суммировать экспоненты от энергии и температуры по всему набору энергетических состояний участников реакции. Если учитывать только колебательное возбуждение диссоциирующей двухатомной молекулы, число суммируемых экспонент будет составлять несколько десятков, однако при рассмотрении многоатомных молекул и учете колебательного и электронного возбуждения всех участников реакции (реагентов и продуктов), рассматривать придется уже полное декартово произведение колебательно-электронных состояний, что даст нам сотни тысяч и миллионы слагаемых. По этой причине большой практический интерес представляет ускорение расчета нормирующего множителя B (или неравновесного фактора \mathcal{Z}) с помощью методов машинного обучения (Machine Learning, ML).

Первым шагом решения этой задачи, имеющим цель тестирования различных ML-алгоритмов, является исследование простого предельного случая — реакции диссоциации с учетом колебательного возбуждения только распадающейся молекулы. В работе [9] показано, что формула (2) в таком случае сводится к хорошо известной формуле Маррона — Тринора [6]:

$$\mathcal{Z}_i(T, U) = \frac{Z^{\text{vibr}}(T)}{Z^{\text{vibr}}(-U)} \exp \left(\frac{\varepsilon_i}{k} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right), \quad Z^{\text{vibr}}(T) = \sum_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_i}{kT} \right), \quad (5)$$

где ε_i — энергия i -го колебательного уровня; $Z^{\text{vibr}}(T)$ — равновесная колебательная статистическая сумма; $Z^{\text{vibr}}(-U)$ получаем при подстановке параметра $-U$ вместо температуры. Очевидно, что данная модель не обладает большой вычислительной сложностью. Однако она успешно может быть использована для тестирования ML-алгоритмов, поскольку отражает основные особенности поведения поуровневых коэффициентов скорости реакций в зависимости от температуры.

3. Идея применения моделей ML в задаче расчета коэффициентов.

При моделировании сложных смесей с большим числом различных молекул количество коэффициентов скорости диссоциации для каждой расчетной ячейки составляет сотни, а в случае сложных молекул — десятки тысяч. Для каждой температуры требуется считать полный набор коэффициентов, что влечет за собой необходимость в суммировании экспонент по всем состояниям. В случае выбора другой модели энергетического спектра (например, использования ангармонического осциллятора вместо гармонического, изменения числа уровней) или изменения значений параметров модели необходимо пересчитывать все коэффициенты. Поэтому представляется полезным получить способ прогнозирования коэффициентов скорости диссоциации

с достаточной точностью без проведения непосредственных вычислений для всех возможных значений температуры.

Представленную проблему можно свести к задаче нейронных сетей или нелинейной регрессии. В одномерном случае в качестве входных данных предлагается использовать температуру реакции, тип реакции (O_2+O , O_2+O_2 , N_2+N , N_2+O , N_2+N_2 , $NO+N$ или $NO+O$), а также значения нулевого колебательного уровня энергии молекул O_2 , NO , N_2 (рис. 1). Использование нулевого уровня колебательной энергии ε_0 вместо всех значений энергии предпочтительно для обучения алгоритмов ML, поскольку из-за попарной корреляции энергий ε_i градиент при обучении нейронной сети может зануляться, тем самым есть шанс получить значения весов, которые не отражают реальной зависимости в данных.

В случае учета электронно-колебательных состояний молекул и возбуждения продуктов реакции размерность данных увеличивается соответственно числу участников реакции, для которых учитываем электронное состояние.

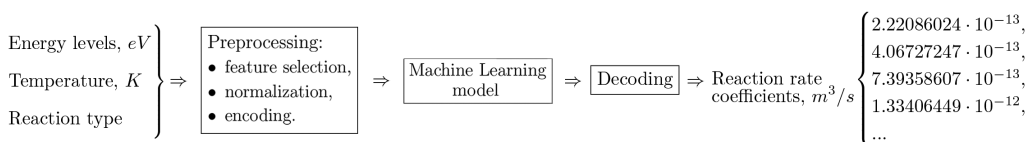


Рис. 1. Схема модели ML в случае учета всех колебательных уровней одного реагента.

Для подбора гиперпараметров и повышения надежности моделей нелинейной регрессии из библиотеки `sklearn` [16] был использован метод кросс-валидации, удерживающий данные вне процесса обучения. Рекомендуемыми моделями являются:

- **k-Nearest Neighbours (k-NN)** с параметром количества соседей $k = 3$ — алгоритм, основанный на предположении о том, что близким объектам в признаковом пространстве соответствуют похожие выходные метки. Расчет и идея модели достаточно простые, однако затрачиваемое на предсказание время увеличивается в соответствии с размером обучаемых данных.

- **Decision Tree (DT)** с параметрами $max_depth = 5$, $min_samples_leaf = 3$, $splitter = "random"$, $max_features = "auto"$ — алгоритм, представляющий собой древесную структуру и не требующий предварительной нормализации данных.

При применении нейросетевого подхода использовалась библиотека `pytorch` [17], с помощью которой была реализована однослойная архитектура Feedforward Neural Network (FNN), представленная на рис. 2, а, со 100 нейронами в скрытом слое. Как было отмечено ранее, в случае учета колебательно-электронного возбуждения увеличивается размерность исследуемых данных: имеется уникальное значение энергии для каждого электронного и каждого колебательного состояния выбранной молекулы. В таком случае можно распрямить данные (преобразование Flatten) или использовать Multi-Head-подход [18], который сохраняет идеи одномерного случая, но на последнем слое использует несколько выводов, соответствующих электронным состояниям молекулы (см. рис. 2, б).

4. Сбор данных и выбор метрик. Для генерации набора данных для обучения был подготовлен скрипт на языке Python 3.9, считающий набор поуровневых коэффициентов скорости диссоциации в зависимости от заданных параметров: температура газа, тип реакции по набору входящих в нее реагентов, а также спектр

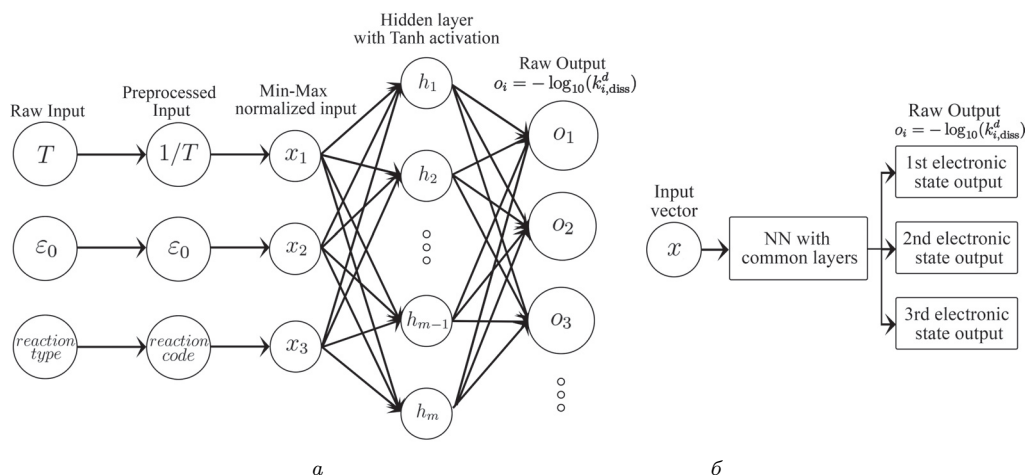


Рис. 2. Схемы нейросетевых моделей, учитывающие специфику данных: *a* — FNN-сеть с одномерными данными на выходе; *б* — Multi-Head.

колебательной энергии для молекул O_2 , NO, N_2 . Данные были получены в соответствии с точной теоретической моделью (1)–(2). На данном этапе скрипт учитывает возбуждение одного участника реакции, однако он масштабируем для использования в других смесях при наличии соответствующих данных (энергии колебательных уровней, энергии диссоциации и пр.). Температуры рассматривались в диапазоне от 1000 до 10000 К (правую границу можно увеличить, например, до 15000 К без потери качества моделей), всего было получено $100^{(n-1)}$ векторов с последующим разделением этой совокупности на обучающие и тестовые выборки, где n — количество параметров, которое зависит от сложности теоретической модели (например, в случае учета только колебательного возбуждения $n = 3$).

Генерация данных для учета электронного возбуждения молекул была проведена в соответствии с моделью ангармонического осциллятора на основе работы [19].

Процесс подготовки данных для модели, как правило, требует предобработки (исключением является DT) — в нашем случае это min-max масштабирование входных векторов и логарифмирование целевых векторов. Последнее связано с тем, что физические значения коэффициентов скорости диссоциации меняются в диапазоне $10^{-70} - 10^{-14}$ M^3/c . Работа моделей ML с настолько малыми величинами может быть подвержена проблеме неправильной настройки весов алгоритмом и приводит к высоким значениям ошибки. Отдельной предобработки требовал тип реакции: поскольку он является категориальным признаком, а не числовым, каждый тип реакции в воздухе был представлен в виде вектора-эмбединга [20] (здесь также могут подойти представления из 0 и 1 по принципу One-Hot Encoding [21]).

Работая с величинами малых и быстро изменяющихся порядков, следует рассматривать процентные метрики для оценки качества аппроксимации, поэтому была выбрана средняя абсолютная процентная ошибка:

$$MAPE = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_i - \tilde{y}_i}{y_i} \right|, \quad (6)$$

где y_i — теоретически посчитанное значение; \tilde{y}_i — предсказанное моделью значение.

5. Оценка ошибки и временных затрат предсказания. На рис. 3 представлен график относительной ошибки предсказанных моделью FNN значений. В целом можно отметить, что при температурах выше 2000 К построенная модель демонстрирует хорошее согласие с расчетными данными. Похожую картину можно видеть и в случае учета электронного возбуждения (рис. 4). Увеличение ошибки при низких значениях температуры и на нижних колебательных уровнях связано с физическим резким изменением порядка размерности коэффициентов скорости реакций; вопрос был подробно рассмотрен в работе [9]. Для уменьшения ошибки при низких температурах (ниже 2000 К) можно обучать отдельную регрессионную модель. Тем не менее при решении большинства прикладных задач построенная модель должна обеспечивать хорошую точность, поскольку ошибка в 10–15 % в исчезающе малых коэффициентах скорости реакций при $T < 2000$ К не оказывает влияния на макропараметры неравновесного течения.

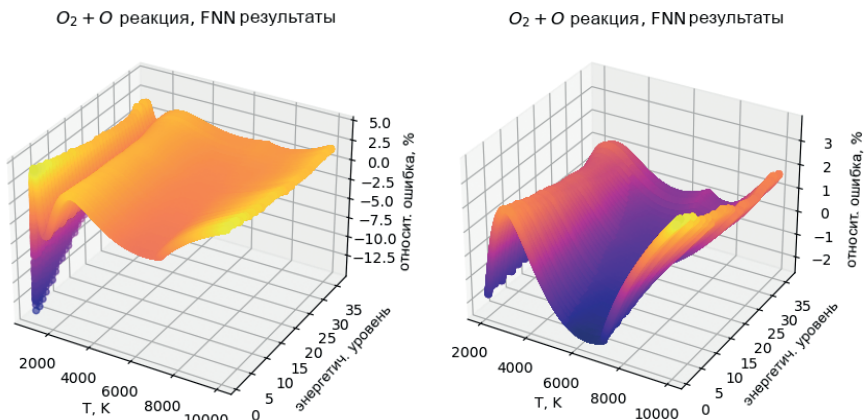


Рис. 3. Относительная ошибка предсказаний FNN с учетом (слева) и без учета (справа) температур ниже 2000 К в случае колебательного возбуждения.

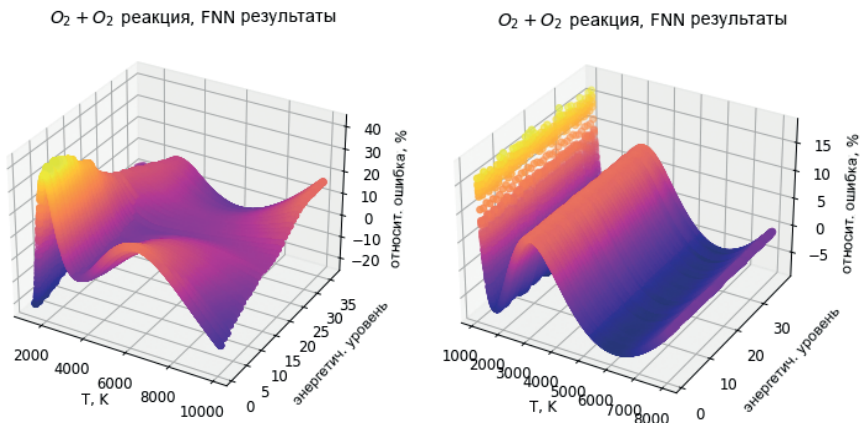


Рис. 4. Относительная ошибка предсказаний FNN для электронного состояния 1 (слева) и электронного состояния 2 (справа) в случае электронно-колебательного возбуждения.

Таблица 1. Сравнение средней тестовой эффективности вычислений коэффициентов в случае колебательного возбуждения одной молекулы

Модель	Время, мс	Ускорение, раз	$\log_{10}(k_{\text{diss}})$ MAPE, %	k_{diss} MAPE, %
Теоретическая	0.184	—	—	—
k-NN	0.349	0.53	0.001	0.015
DT	0.057	3.20	1.259	20.487
FNN	0.070	2.63	0.002	4.453

Таблица 2. Сравнение средней тестовой эффективности вычислений коэффициентов в случае электронно-колебательного возбуждения одной молекулы

Модель	Время, мс	Ускорение, раз	$\log_{10}(k_{\text{diss}})$ MAPE, %	k_{diss} MAPE, %
Теоретическая	1.155	—	—	—
k-NN (Flatten)	0.346	3.33	0.001	0.093
DT (Flatten)	0.060	19.16	2.676	47.562
FNN (Flatten)	0.072	16.04	0.041	11.831
FNN (Multi-Head)	0.130	8.88	0.016	6.893

В табл. 1 и 2 представлены оценки точности и вычислительной эффективности моделей: указано среднее общесистемное время исполнения (на машине с архитектурой процессора x64 CPU Intel Core i7-9750H в однопоточном режиме) блока кода на языке Python 3.9 для получения одного искомого вектора. Видно, что алгоритм k-NN и нейронная сеть FNN дают хорошую точность прогнозирования коэффициентов. Проблему неточности алгоритма DT могло бы решить ансамблирование базовых моделей (Random Forest, Gradient Boosting [16]), однако это нецелесообразно, поскольку существенно увеличивает время вычислений. При применении k-NN-регрессии время расчета увеличивается в зависимости от количества сгенерированных для обучения данных; поэтому, если целью стоит «ускорение» вычислений, то в данной задаче лучше использовать FNN, что подтверждается результатами в таблице. В целом можно сделать вывод, что для простой модели расчета коэффициентов скорости диссоциации (5), когда учитывается лишь колебательное возбуждение одного участника реакции, применение алгоритмов ML не дает существенного увеличения в скорости (табл. 1) и не рекомендуется.

При учете электронного возбуждения диссоциирующей молекулы (табл. 2) удастся добиться ускорения на 1–2 порядка без существенных потерь точности, что говорит о целесообразности применения ML-алгоритмов при решении двумерных и трехмерных задач неравновесной газовой динамики. Как было отмечено ранее, в подходе к обработке данных Flatten предсказывается один вектор, состоящий из «выпрямленной» матрицы, в которой на пересечении i -й строки и j -го столбца находится коэффициент скорости диссоциации соответствующего колебательно и электронного состояния молекулы. В таком подходе теряется непрерывность предсказываемого вектора, за счет чего ошибка оказывается больше, чем в Multi-Head-подходе, где на последнем слое для каждого электронного состояния имеется отдельный выход из FNN. Поэтому для задачи прогнозирования коэффициентов с учетом электронного возбуждения реагентов рекомендуется использовать Multi-Head-подход.

Следует отметить, что изложенный в работе нейросетевой подход к представлению и обработке данных легко масштабируется на случай колебательно-электронного возбуждения всех участников реакции и на случай смесей многоатомных молекул,

когда количество необходимых для моделирования коэффициентов скорости реакций для каждой расчетной ячейки составляет десятки тысяч. Использование нейросетевого подхода при моделировании неравновесных течений таких смесей представляется особенно перспективным.

6. Валидация при моделировании. Коэффициенты скорости химических реакций представляют интерес прежде всего при описании течений смесей газов в приближении поуровневой кинетики, когда возникает необходимость решения системы уравнений для макропараметров. Для валидации предложенного подхода рассмотрим течение за фронтом ударной волны в поуровневом приближении [22].

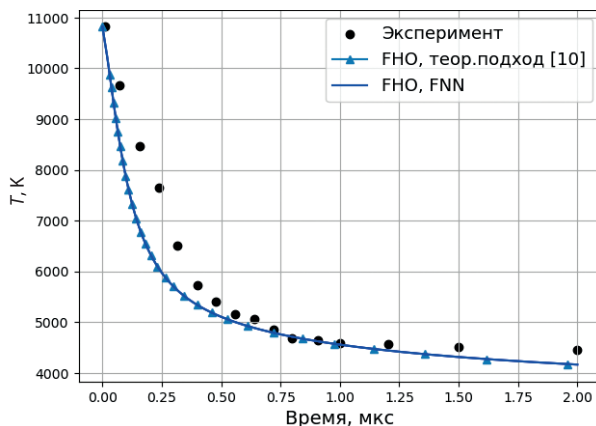


Рис. 5. Профиль температуры за фронтом ударной волны. O_2/O , $p_\infty = 0.8$ Торр, $M_\infty = 13.46$, $T_\infty = 299$ К.

Полученные при помощи нейросетевого подхода коэффициенты были интегрированы в код для моделирования релаксационной зоны за ударной волной в смесях O_2/O и N_2/N . На рис. 5 представлен профиль температуры газа за фронтом ударной волны в смеси O_2/O в условиях эксперимента [23, 24]. Условия в набегающем потоке: $p_\infty = 0.8$ Торр, $M_\infty = 13.46$, $T_\infty = 299$ К. Коэффициенты скорости колебательной релаксации вычислялись на основе теории нагруженного гармонического осциллятора [25], теоретические коэффициенты скорости диссоциации — по модели [9]. Результаты, полученные с помощью нейросетевого подхода, практически совпали с теоретическими результатами [9] (МАРЕ составляет 0.28 %). Также следует отметить удовлетворительное согласие температуры с экспериментом.

7. Заключение. В результате исследования установлено, что использование методов машинного обучения позволяет получить значения поуровневых коэффициентов скорости химических реакций с высокой степенью точности без проведения непосредственных расчетов по трудозатратным теоретическим формулам в рабочем коде. Такой подход масштабируется по мере увеличения сложности постановки (как это показано в случае учета электронно-колебательного возбуждения реагентов), что позволяет существенно сократить временные затраты на проведение расчетов. В то же время такой результат достигается путем проведения серьезной предварительной работы и требует разработки больших массивов предварительных данных, описывающих все варианты использования формулы (вместо одной универсальной модели мы вынуждены создавать десятки новых). Если автоматизировать этот про-

цесс с помощью нейронных сетей, можно получить эффективный в вычислительном смысле инструмент для проведения систематических расчетов схожего типа и предварительных оценок для результатов моделирования течений в поуровневом приближении.

Литература

1. Esposito F., Armenise I., Capitta G., Capitelli M. O–O₂ state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations. *Chemical Physics* **351** (1), 91–98 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.04.004>
2. Armenise I., Esposito F. Dissociation-recombination models in hypersonic boundary layer O₂/O flows. *Chemical Physics* **398**, 104–110 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.06.028>
3. Pogosbekyan M. Yu., Sergievskaya A. L. The way to simulate oxygen dissociation reaction under thermally non-equilibrium conditions: Models, trajectory calculations, experiment. *Khim. Fiz.* **37** (4), 20–31 (2018). <https://doi.org/10.7868/S0207401X18040039>
4. Grover M. S., Schwartzentruber T. E. Internal energy relaxation and dissociation in molecular oxygen using direct molecular simulation. *Proc. 47th AIAA Thermophysical Conf.* Denver, CO, AIAA paper no. 2017–3488 (2017). <https://doi.org/10.2514/6.2017-3488>
5. Baluckram V. T., Andrienko D. A. First-principle simulation of vibrational activation and dissociation in oxygen shock flows. *AIAA Paper 2021–0447. AIAA Scitech 2021 Forum* (2021). <https://doi.org/10.2514/6.2021-0447>
6. Marrone P. V., Treanor C. E. Chemical Relaxation with Preferential Dissociation from Excited Vibrational Levels. *Phys. Fluids*. **6** (9), 1215–1221 (1963). <https://doi.org/10.1063/1.1706888>
7. Aliat A. State-to-state dissociation-recombination and chemical exchange rate coefficients in excited diatomic gas flows. *Physica A* **387**, 4163–4182 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.physa.2008.02.004>
8. Arsentiev I., Loukhovitski B., Starik A. Application of state-to-state approach in estimation of thermally nonequilibrium reaction rate constants in mode approximation. *Chem. Phys.* **398**, 73–80 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.06.011>
9. Kustova E., Savelev A. Generalised model for state-resolved chemical reaction rate coefficients in high-temperature air. *Journal of Physics: Conference Series* **1959** (1), 12–33 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1959/1/012033>
10. Бушмакова М. А., Кустова Е. В. Моделирование скорости колебательной релаксации с помощью методов машинного обучения. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **9** (67), вып. 1, 113–125 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.111>
11. Гориховский В. И., Кустова Е. В. Нейросетевой подход к описанию колебательной кинетики углекислого газа. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **9** (67), вып. 4, 665–678 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.409>
12. Campoli L., Kustova E., Maltseva P. Assessment of Machine Learning Methods for State-to-State Approach in Nonequilibrium Flow Simulations. *Mathematics* **10** (6), 928 (2022). <https://doi.org/10.3390/math10060928>
13. Istomin V. A., Kustova E. V., Lagutin S. M., Shalamov I. Yu. Evaluation of state-specific transport properties using machine learning methods. *Cybernetics and Physics* **12** (1), 34–41 (2023).
14. Исаков А. А., Гориховский В. И., Мельник М. Ю. Модели регрессии для расчета поуровневых коэффициентов скорости колебательных энергообменов. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **11** (69), вып. 2, 332–346 (2024). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2024.207>
15. Kustova E., Savelev A., Armenise I. State-resolved dissociation and exchange reactions in CO₂ flows. *J. Phys. Chem.* **123**, 10529–10542 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b08578>
16. Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A., Michel V. Scikit-learn: Machine learning in Python. *Journal of Machine Learning Research* 2825–2830 (2011). Доступно на: <https://github.com/scikit-learn> (дата обращения: 10.04.2024).
17. Paszke A., Gross S., Massa F., Lerer A., Bradbury J., Chanan G., Chintala S. PyTorch: An Imperative Style, High-Performance Deep Learning Library. *Advances in Neural Information Processing Systems* 8024–8035 (2019). <https://doi.org/10.48550/arXiv.1912.01703>
18. Zongren Zou, Karniadakis G. E. L-HYDRA. *Multi-Head Physics-Informed Neural Networks*. (2023). <https://doi.org/10.48550/arXiv.2301.02152>
19. Кларк Дж., Макчесни М. *Динамика реальных газов*, пер. с англ. Москва, Мир (1967).

20. Guo C., Berkhahn F. *Entity Embeddings of Categorical Variables*. (2016). <https://doi.org/10.48550/arXiv.1604.06737>
21. Zhu W., Qiu R., Fu Y. *Comparative Study on the Performance of Categorical Variable Encoders in Classification and Regression Tasks*. South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong (2024). <https://doi.org/10.48550/arXiv.2401.09682>
22. Нагнибеда Е. А., Кустова Е. В. *Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов*. Санкт-Петербург, Изд-во С.-Петерб. ун-та (2003).
23. Campoli L., Kunova O., Kustova E., Melnik M. Models validation and code profiling in state-to-state simulations of shock heated air flows. *Acta Astronautica* **175**, 493–509 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.008>
24. Ibragimova L.B., Sergievskaya A.L., Levashov V.Y., Shatalov O.P., Tunik Y.V., Zabelinskii I.E. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10 800 K. *J. Chem. Phys* **139** (3) (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4813070>
25. Adamovich I., Macheret S., Rich J., Treanor C. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model. *J. Thermophys*, 57–65 (1998). <https://doi.org/10.2514/2.6302>

Статья поступила в редакцию 24 апреля 2024 г.;
доработана 2 мая 2024 г.;
рекомендована к печати 23 мая 2024 г.

Контактная информация:

Максудова Зарина Маратовна — студент; <https://orcid.org/0009-0004-8681-5848>,
zarina.maksudova@yandex.ru

Савельев Алексей Сергеевич — канд. физ.-мат. наук; <https://orcid.org/0000-0002-6988-0558>,
aleksey.schumacher@gmail.com

Кустова Елена Владимировна — д-р физ.-мат. наук, проф.;
<https://orcid.org/0000-0001-5192-0390>, e.kustova@spbu.ru

Prediction of state-to-state dissociation rate coefficients using machine learning algorithms*

Z. M. Maksudova, A. S. Savelev, E. V. Kustova

St. Petersburg State University, 7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

For citation: Maksudova Z. M., Savelev A. S., Kustova E. V. Prediction of state-to-state dissociation rate coefficients using machine learning algorithms. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2024, vol. 11 (69), issue 4, pp. 782–793. <https://doi.org/10.21638/spbu01.2024.413> (In Russian)

We study the possibility of using machine learning algorithms to optimize the prediction of state-to-state (STS) dissociation rate coefficients in modeling nonequilibrium air flows. A rigorous but computationally complex theoretical model of reaction rate coefficients, which takes into account electronic and vibrational excitation of all reaction participants (products and reagents), is taken as a basis. Several algorithms have been considered for predicting the STS dissociation rate coefficients of air components: k-Nearest Neighbours (k-NN) and Decision Tree (DT) regression, as well as neural networks; their accuracy and efficiency have been analyzed. It is shown that the use of regression (k-NN and DT) is inappropriate for our problem; neural network algorithms have clear advantages over classical regression algorithms in terms of time and scalability. Validation of the neural network approach is carried out in simulations of vibrational-chemical relaxation behind a shock wave. Satisfactory agreement with experiment and almost complete coincidence of the results with the solution obtained by theoretical methods without the use of machine

*The research is supported by the Russian Science Foundation (project no. 23-19-00241).

learning are shown. The approach to data representation and processing proposed in the paper is easily scalable to more complex models accounting for the excitation of internal degrees of freedom. Thus, when accounting for the electronic excitation of a molecule, speedup of about 1–2 orders is achieved without significant loss of accuracy. As the result, this study has demonstrated that the use of neural network methods makes it possible to predict state-specific reaction rate coefficients with a high degree of accuracy without performing direct calculations using resource-intensive theoretical formulas directly in the working code. This approach scales as the complexity of the formulation increases (as shown in the case of accounting for the electron-vibrational excitation of the reagents), which allows us to reduce the time required to perform the calculations. At the same time, such a result is achieved through serious preliminary work and requires the development of large arrays of preliminary data. If we automate this process using neural networks, we can obtain a computationally efficient tool for systematic predictions of state-to-state reaction rate coefficients.

Keywords: chemical reaction rate, state-to-state kinetics, dissociation, nonlinear regression, machine learning, neural networks, optimization of numerical calculations.

References

1. Esposito F., Armenise I., Capitta G., Capitelli M. O–O₂ state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations. *Chemical Physics* **351** (1), 91–98 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.04.004>
2. Armenise I., Esposito F. Dissociation-recombination models in hypersonic boundary layer O₂/O flows. *Chemical Physics* **398**, 104–110 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.06.028>
3. Pogosbekyan M. Yu., Sergievskaya A. L. The way to simulate oxygen dissociation reaction under thermally non-equilibrium conditions: Models, trajectory calculations, experiment. *Khim. Fiz.* **37** (4), 20–31 (2018). <https://doi.org/10.7868/S0207401X18040039>
4. Grover M. S., Schwartzentruber T. E. Internal energy relaxation and dissociation in molecular oxygen using direct molecular simulation. *Proc. 47th AIAA Thermophysical Conf.* Denver, CO, AIAA paper no. 2017–3488 (2017). <https://doi.org/10.2514/6.2017-3488>
5. Baluckram V. T., Andrienko D. A. First-principle simulation of vibrational activation and dissociation in oxygen shock flows. *AIAA Paper 2021–0447. AIAA Scitech 2021 Forum* (2021). <https://doi.org/10.2514/6.2021-0447>
6. Marrone P. V., Treanor C. E. Chemical Relaxation with Preferential Dissociation from Excited Vibrational Levels. *Phys. Fluids.* **6** (9), 1215–1221 (1963). <https://doi.org/10.1063/1.1706888>
7. Aliat A. State-to-state dissociation-recombination and chemical exchange rate coefficients in excited diatomic gas flows. *Physica A* **387**, 4163–4182 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.physa.2008.02.004>
8. Arsentiev I., Loukhovitski B., Starik A. Application of state-to-state approach in estimation of thermally nonequilibrium reaction rate constants in mode approximation. *Chem. Phys.* **398**, 73–80 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.06.011>
9. Kustova E., Savelev A. Generalised model for state-resolved chemical reaction rate coefficients in high-temperature air. *Journal of Physics: Conference Series* **1959** (1), 12–33 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1959/1/012033>
10. Bushmakova M. A., Kustova E. V. Modeling vibrational relaxation rate using machine learning methods. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, **9** (67), iss. 1, 113–125 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.111> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University. Mathematics* **55**, 87–95 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1063454122010022>].
11. Gorikhovskii V. I., Kustova E. V. Neural network approach in modelling vibrational kinetics of carbon dioxide. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, **9** (67), iss. 4, 665–678 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.409> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University. Mathematics* **55**, 434–442 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1063454122040070>].
12. Campoli L., Kustova E., Maltseva P. Assessment of Machine Learning Methods for State-to-State Approach in Nonequilibrium Flow Simulations. *Mathematics* **10** (6), 928 (2022). <https://doi.org/10.3390/math10060928>

13. Istomin V. A., Kustova E. V., Lagutin S. M., Shalamov I. Yu. Evaluation of state-specific transport properties using machine learning methods. *Cybernetics and Physics* **12** (1), 34–41 (2023).
14. Isakov A. A., Gorikhovskii V. I., Melnik M. Yu. Regression models for calculating state-to-state coefficients of the rate of vibrational energy exchanges. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **11** (69), iss. 2, 332–346. <https://doi.org/10.21638/spbu01.2024.207> (In Russian)
15. Kustova E., Savelev A., Armenise I. State-resolved dissociation and exchange reactions in CO₂ flows. *J. Phys. Chem.* **123**, 10529–10542 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b08578>
16. Pedregosa F., Varoquaux G., Gramfort A., Michel V. Scikit-learn: Machine learning in Python. *Journal of Machine Learning Research* 2825–2830 (2011). Available at: <https://github.com/scikit-learn> (accessed: April 10, 2024).
17. Paszke A., Gross S., Massa F., Lerer A., Bradbury J., Chanan G., Chintala S. PyTorch: An Imperative Style, High-Performance Deep Learning Library. *Advances in Neural Information Processing Systems* 8024–8035 (2019). <https://doi.org/10.48550/arXiv.1912.01703>
18. Zongren Zou, Karniadakis G. E. *L-HYDRA. Multi-Head Physics-Informed Neural Networks*. (2023). <https://doi.org/10.48550/arXiv.2301.02152>
19. Clarke J. F., McChesney M. *Dynamics of real gases* London, Butterworths (1964) [Rus. ed.: Clarke J. F., McChesney M. *Dinamika real'nykh gazov*. Moscow, Mir Publ. (1967)].
20. Guo C., Berkahn F. *Entity Embeddings of Categorical Variables*. (2016). <https://doi.org/10.48550/arXiv.1604.06737>
21. Zhu W., Qiu R., Fu Y. *Comparative Study on the Performance of Categorical Variable Encoders in Classification and Regression Tasks* South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong (2024). <https://doi.org/10.48550/arXiv.2401.09682>
22. Nagnibeda E., Kustova E. *Nonequilibrium Reacting Gas Flows. Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes. Heat and Mass Transfer*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag (2009).
23. Campoli L., Kunova O., Kustova E., Melnik M. Models validation and code profiling in state-to-state simulations of shock heated air flows. *Acta Astronautica* **175**, 493–509 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.008>
24. Ibraguimova L. B., Sergievskaya A. L., Levashov V. Y., Shatalov O. P., Tunik Y. V., Zabelinskii I. E. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10 800 K. *J. Chem. Phys* **139** (3) (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4813070>
25. Adamovich I., Macheret S., Rich J., Treanor C. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model. *J. Thermophys* 57–65 (1998). <https://doi.org/10.2514/2.6302>

Received: April 24, 2024

Revised: May 2, 2024

Accepted: May 23, 2024

Authors' information:

Zarina M. Maksudova — <https://orcid.org/0009-0004-8681-5848>, zarina.maksudova@yandex.ru

Aleksei S. Savelev — <https://orcid.org/0000-0002-6988-0558>, aleksey.schumacher@gmail.com

Elena V. Kustova — <https://orcid.org/0000-0001-5192-0390>, e.kustova@spbu.ru