Primjena algoritamske diferencijacije u određivanju rubova mnogostrukosti za model kemijske kinetike alfa-pinena

Marko Imbrišak

Fizički odsjek, PMF, Bijenička c. 32, 10 000 Zagreb

Aljkavi modeli

- najčešće nemamo na raspolaganju dovoljno podataka da bismo mogli razlučiti sve stupnjeve slobode modela
- **aljkavi modeli** - širok raspon osjetljivosti na promjene parametara
- Možemo li eliminirati slabo određene stupnjeve slobode, ali zadržati kvalitetu opisa promatranog sustava?
- Model s manjim brojem parametara općenito će biti pogodniji za numeričke proračune, a dat će nam i bolji uvid u danu problematiku.

Aproksimacijska metoda mnogostrukosti s rubom

- razdvajanje *stiff* i *soft* parametara modela
- temelji se na pronalaženju putanja u prostoru parametara kojeg snabdijevamo Fisherovom metrikom
- zahtijeva prvu i drugu numeričku derivaciju po parametrima sustava
  - kompliciran postupak ako trebamo derivirati rješenja diferencijalnih jednadžbi

Preciznije rješavanje ODJ

- Algoritamska diferencijacija
- Generalizirana Eulerova metoda
- Fisherova metrika

Algoritamska diferencijacija

- Dekomponiramo složenu funkciju $f : \mathbb{R}^M \to \mathbb{R}^N$ u niz funkcija $\mathbf{a_i} : \mathbb{R}^{N_{i-1}} \to \mathbb{R}^{N_i}$, $i \in \{1, \cdots, k\}$

$$f = \bigcirc_{i=1}^{k} a_i = a_k \circ \cdots \circ a_1 \tag{1}$$

- Proračun Jacobijana

$$\frac{\partial f^\alpha}{\partial x^\beta} = \frac{\partial f^\alpha}{\partial a_k^{\alpha_k}} \prod_{i=2}^{k} \frac{\partial a_i^{\alpha_i}}{\partial a_{i-1}^{\alpha_{i-1}}} \frac{\partial a_1^{\alpha_1}}{\partial x^\beta} \tag{2}$$

- proračun unaprijed $N_1 \times M$, $N_2 \times (N_1 \times M)$, ...
- proračun unatrag $N \times N_k$, $(N \times N_k) \times N_{k-1}$,... **zahtijeva manji broj operacija za** $M > N$

Eulerova metoda

$$\frac{dy^\alpha}{dt} = f^\alpha(\{y^\beta\}_{\beta=1}^N, t) \tag{3}$$

- Eulerov algoritam dijeli vremenski interval $[t_0, T]$ na diskretne dijelove dužine Δt
- računa vrijednost funkcije y^α za svaki pomak Δt

$$y_i^\alpha = y_{i-1} + \Delta t \frac{dy^\alpha}{dt}(t_{i-1}) = y_{i-1} + \Delta t f^\alpha(t_{i-1}) \tag{4}$$

- početni uvjet $y_0^\alpha = y^\alpha(t = t_0)$

Generalizacija Eulerove metode

- Eulerovu metodu generaliziramo računanjem N derivacija funkcije f

$$y_i^\alpha = y_{i-1} + \Delta t f^\alpha(t_{i-1}) + \sum_{k=1}^{N} \frac{1}{k!}(\Delta t)^k \frac{d^k f^\alpha}{dt^k}(t_{i-1}) \tag{5}$$

- Derivacije funkcije f izračunate algoritamskom diferencijacijom
- Omogućava upotrebu dužih $\Delta t \rightarrow$ olakšava računanje u slučajevima kada je izvrjednjavanje funkcije f dugotrajno

Fisherova metrika

- N_p parametara p^α
- Prostor parametara općenito nije ravan
- N_d mjerenja, $\mathcal{O}_i^{exp}$, izmjerenih opservabli $\mathcal{O}_i$

$$\chi^2 = \sum_i^{N_d} \frac{(\mathcal{O}_i(p) - \mathcal{O}_i^{exp})^2}{\Delta\mathcal{O}_i^2} \tag{6}$$

- Ukupna nepouzdanost
  $\Delta\mathcal{O}_i^2 = (\Delta\mathcal{O}_i^{exp})^2 + (\Delta\mathcal{O}_i^{num})^2 + (\Delta\mathcal{O}_i^{the})^2$

Fisherova metrika

- Razvijamo χ^2 do drugog reda

$$\chi^2(p) - \chi^2(p_0) = \partial_\alpha \chi^2(p_0)(p^\alpha - p_0^\alpha) + \tag{7}$$
$$\frac{1}{2}\partial_{\alpha\beta}\chi^2(p_0)(p^\alpha - p_0^\alpha)(p^\beta - p_0^\beta) + \ldots, \tag{8}$$

- Dobivamo Hessijan

$$g_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\partial_{\alpha\beta}\chi^2(p_0) \tag{9}$$

- Uvodimo rezidual $f_i(p) = \frac{\mathcal{O}_i(p) - \mathcal{O}_i^{exp}}{\Delta\mathcal{O}_i}$ i pojednostavljujemo

$$g_{\alpha\beta} = \sum_i^{N_d} \partial_\alpha f_i \partial_\beta f_i \tag{10}$$

Fisherova metrika i MBAM metoda

- MBAM metoda uključuje rješavanje geodezijske jednadžbe

$$\frac{d^2 p^\alpha}{d\tau^2} + \Gamma^\alpha_{\beta\gamma} \frac{dp^\beta}{d\tau} \frac{dp^\gamma}{d\tau} = 0 \tag{11}$$

- Christoffelovi simboli

$$\Gamma^\beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} g^{\alpha\beta} \left(\partial_\nu g_{\mu\alpha} + \partial_\mu g_{\nu\alpha} - \partial_\alpha g_{\mu\nu} \right). \tag{12}$$

- Pojednostavljenje za Fisherovu metriku

$$\Gamma^\beta_{\mu\nu} = \sum_i^{N_d} g^{\alpha\beta} \partial_\alpha f_i \partial_{\mu\nu} f_i \tag{13}$$

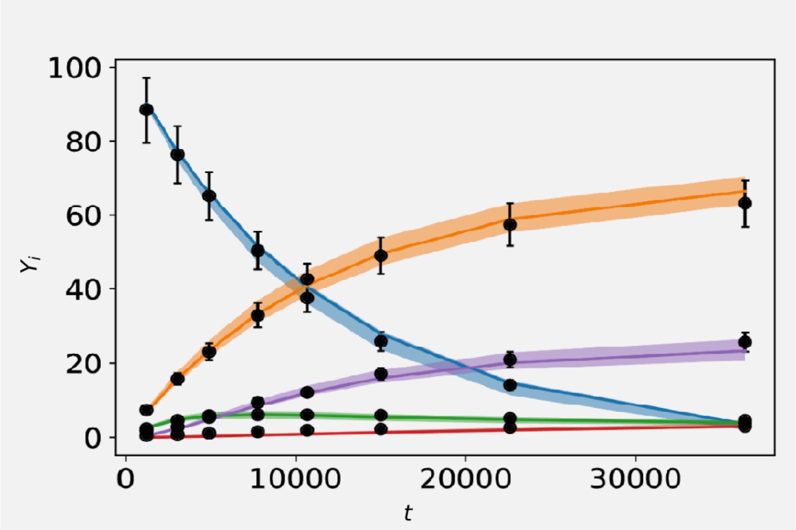
Testni model: Kemijska kinematika α-pinena

- Molekula α-pinena se termalno izomerizira u dipenten i alo-ocimen, α i β-pironen te dimer α-pinena

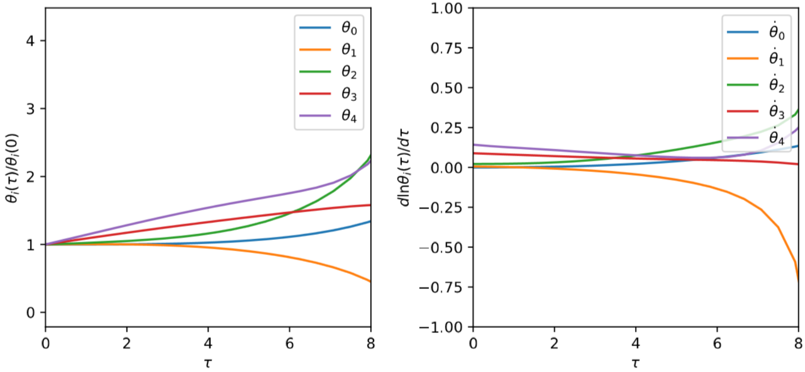
$$\frac{dy_1}{dt} = (\theta_1 + \theta_2)y_1 \tag{14}$$
$$\frac{dy_2}{dt} = \theta_1 y_1 \tag{15}$$
$$\frac{dy_3}{dt} = \theta_2 y_1 - (\theta_3 + \theta_4)y_3 + \theta_5 y_5 \tag{16}$$
$$\frac{dy_4}{dt} = \theta_3 y_3 \tag{17}$$
$$\frac{dy_5}{dt} = \theta_4 y_3 - \theta_5 y_5. \tag{18}$$

- Sustav $(Y_0 - Y_4)$ proširujemo prvim $(Y_5 - Y_{29})$ i drugim derivacijama $(Y_{30} - Y_{104})$ po parametrima i derivacijama po parametrima $d\theta_i/dt$ zbog MCMC algoritma

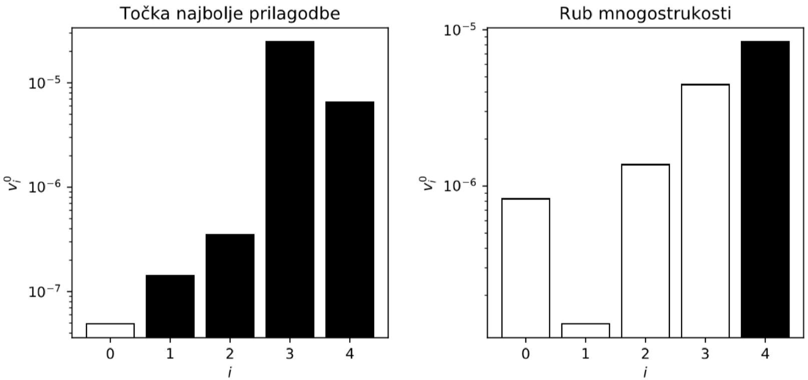
Rješenja modela kemijske kinetike α-pinena



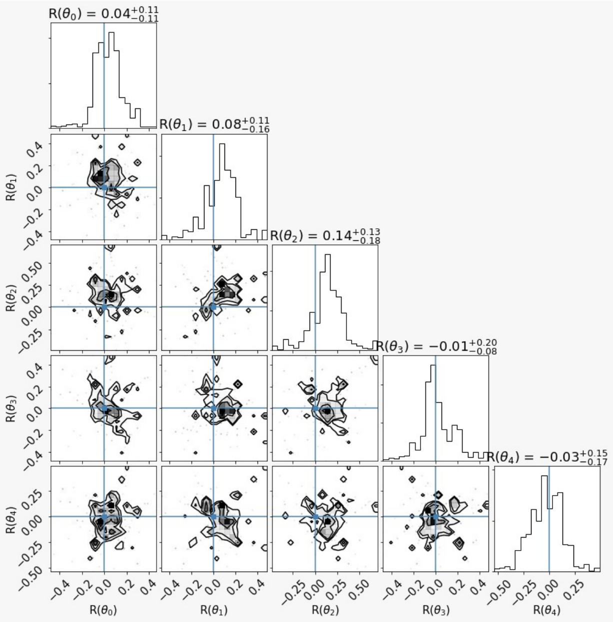
Rješenje geodezijske jednadžbe



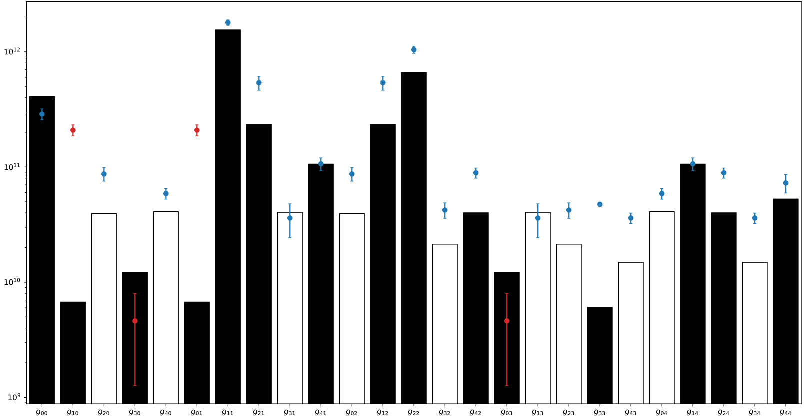
Rješenje geodezijske jednadžbe



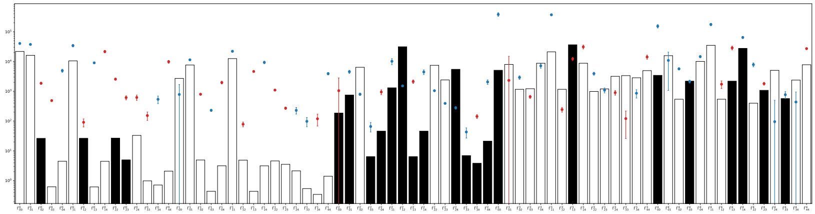
Ocjena pogreške određivanja parametara MCMC metodom



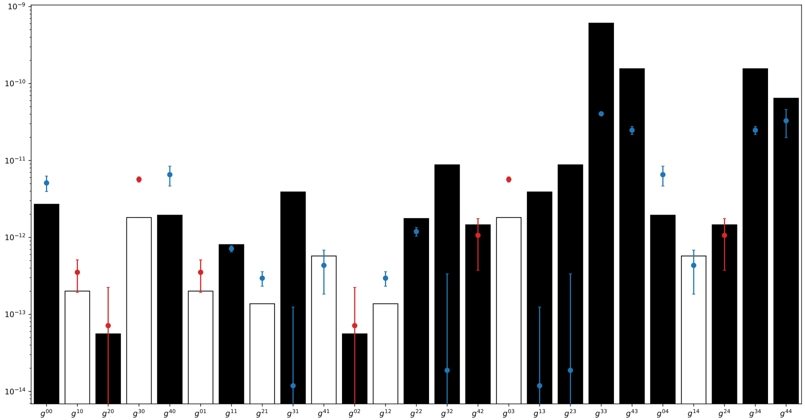
Ocjena pogreške određivanja metrike MCMC metodom



Ocjena pogreške određivanja Christoffelovih simbola MCMC metodom



Ocjena pogreške određivanja inverza metrike MCMC metodom



Zaključak

- Razvili smo računalnu implementaciju algoritamske diferencijacije na generalizirani Eulerov integrator
- Metodu smo testirali smo na 5-demenzionalnom modelu kemijske kinematike α-pinena
- Metoda ne pokazuje sistematska odstupanja u određenim vrijednostima parametara
- Odstupanja u predznaku Christoffelovih simbola pripisujemo osjetljivosti inverza metrike na perturbacije
- Kvalitativno isto ponašanje svojstvenog vektora koji odgovara najmanjoj svojstvenoj vrijednosti na rubu mnogostrukosti kao i obična *odeint* metoda.