

Правительство Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Индекс УДК 532.5:544.3
Рег. № НИОКТР 121082600050-5

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
СПбГУ

С.В. Микушев
«19» *декабря* 2022 г.



ОТЧЁТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ В ЗАДАЧАХ НЕРАВНОВЕСНОЙ АЭРОМЕХАНИКИ
(промежуточный, этап 2)

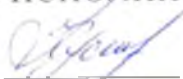
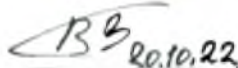




Руководитель НИР,
профессор,
доктор физико-математических наук


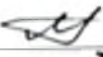

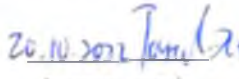

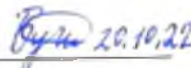
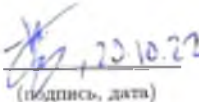

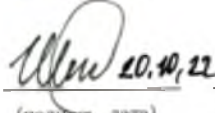

Е. В. Кустова

подпись, дата 24.11.2022

Санкт-Петербург 2022

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР, профессор, д.ф.-м.н.	 (подпись, дата) 20.10.22	Е.В. Кустова <hr/> Введение, Раздел 1-2, Заключение
доцент, к.ф.-м.н.	 (подпись, дата) 20.10.22	В.И. Богатко <hr/> Раздел 1
доцент, к.ф.-м.н.	 (подпись, дата) 20.10.22	Ю.Н. Ворошилова <hr/> Раздел 1
доцент, к.ф.-м.н.	 (подпись, дата) 20.10.22	Н.Г. Графеева <hr/> Раздел 2
доцент, к.ф.-м.н.	 (подпись, дата) 20.10.22	Е.Г. Михайлова <hr/> Раздел 2
с.п.с., к.ф.-м.н.	 (подпись, дата) 20.10.22	В.А. Истомин <hr/> Раздел 2
с.п.с., к.ф.-м.н.	 (подпись, дата) 20.10.22	О.В. Кунова <hr/> Раздел 1, 2
с.п.с., к.ф.-м.н.	 (подпись, дата) 20.10.22	М.А. Мехоношина <hr/> Раздел 1
инж.-иссл., к.ф.-м.н.	 (подпись, дата) 20.10.22	А.С. Савельев <hr/> Общая редакция. Результаты
инж.-иссл.	 (подпись, дата) 20.10.22	И.В. Алексеев <hr/> Раздел 2
инж.-иссл.	 (подпись, дата) 20.10.22	А.И. Бечина <hr/> Общая редакция. Результаты
инж.-иссл.	 (подпись, дата) 20.10.22	В.И. Гориховский <hr/> Раздел 2

инж.-иссл.	 (подпись, дата)	Ю.В. Добров Общая редакция. Раздел 1
инж.-иссл.	 20.10.22 (подпись, дата)	М.Ю. Мельник Раздел 1
инж.-иссл.	 20.10 (подпись, дата)	Л.А. Шакурова Раздел 1
инж.-иссл.	20.10.2022  (подпись, дата)	Т. Лэй Раздел 1
лаб.-иссл.	 20.10 (подпись, дата)	С.А. Баталов Раздел 2
лаб.-иссл.	 20.10.22 (подпись, дата)	М.А. Бушмакова Раздел 1
лаб.-иссл.	 20.10.22 (подпись, дата)	Д.С. Кравченко Раздел 1
лаб.-иссл.	 20.10.22 (подпись, дата)	С.М. Лагутин Раздел 1
лаб.-иссл.	 20.10.22 (подпись, дата)	И.Ю. Шаламов Раздел 2
лаб.-иссл.	 20.10.22 (подпись, дата)	С.А. Павлов Раздел 1

РЕФЕРАТ

Отчет 115 с., 37 рис., 11 табл.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ АЭРОДИНАМИКА, ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА И РЕЛАКСАЦИИ, ПОУРОВНЕВОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ, МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ, МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ, НЕЙРОННАЯ СЕТЬ, ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ГИДРОДИНАМИКА

Объектом исследования являются неравновесные течения реагирующих смесей газов со связанной колебательной релаксацией и химическими реакциями. Цель работы — проведение фундаментальных исследований, нацеленных на построение новых теоретических моделей неравновесных течений и разработку эффективных алгоритмов реализации этих моделей с помощью методов машинного обучения.

В настоящем отчете представлены работы, нацеленные на разработку и валидацию математических моделей неравновесных течений реагирующих смесей, анализ и разработку методов машинного обучения для решения задач неравновесной аэромеханики. Построены и протестированы гибридные модели для описания неравновесных течений реагирующей смеси газов; реализована точная модель нагруженного гармонического осциллятора применительно к межмодовым обменам колебательной энергией в углекислом газе. Проведена валидация моделей поуровневой кинетики кислорода за отраженными ударными волнами на основе экспериментов в ударной трубе. Построена модель процессов переноса в смеси углекислого газа и аргона. Проведено численное моделирование движения газа в ударной трубе и экспериментальное исследование динамики локального теплового потока на стенке ударной трубы. Разработана теоретическая модель поуровневых граничных условий на частично каталитической поверхности. Разработан программный модуль для работы с современными библиотеками машинного обучения, с его помощью построены регрессионные модели для расчета коэффициентов переноса. Рассмотрены различные стратегии повышения эффективности моделирования кинетики углекислого газа с помощью методов машинного обучения. Наиболее перспективным оказался нейросетевой подход к расчету скорости колебательной релаксации в гибридной многотемпературной модели. Построены регрессионные модели для предсказания полного вектора поуровневых коэффициентов скорости диссоциации в воздухе. Инновационный характер носит сочетание методов кинетической теории неравновесных процессов, вычислительной гидродинамики и машинного обучения для моделирования течений реагирующих газовых смесей.

Итогом этих фундаментальных разработок явилась регистрация 1 программы для ЭВМ, публикация 13 статей в рецензируемых изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Scopus и Web of Science (из них 6 статей — в журналах Q1/Q2), 5 статей в журналах, индексируемых в ядре РИНЦ, подача 1 статьи в издание, индексируемое в Scopus и Web of Science, 11 докладов на всероссийских и международных конференциях (из них 1 пленарный и два приглашенных), защита 3 выпускных квалификационных работ, представление к защите 3 диссертационных работ на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	8
ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ	10
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	11
1 Теоретические модели неравновесных течений их валидация путем сравнения с экспериментом	12
1.1 Гибридный подход моделирования колебательно-химической кинетики в смесях с углекислым газом	12
1.2 Гибридная многотемпературная модель для пространственно-однородной задачи в однокомпонентном CO_2	18
1.2.1 Пространственно-однородная релаксация в CO_2	18
1.2.2 Модели скоростей колебательной релаксации	19
1.2.2.1 Гибридный многотемпературный подход. Осредненные поуровневые релаксационные члены	20
1.2.2.2 Многотемпературная модель, основанная на теории Чепмена–Энскога	20
1.2.2.3 Модифицированная модель Ландау–Теллера	21
1.2.2.4 Модель Ландау–Теллера	22
1.2.2.5 Времена релаксации	22
1.2.3 Сравнение с экспериментальными временами релаксации	23
1.2.4 Оценка моделей для различных начальных условий	26
1.2.4.1 Двухтемпературная модель	26
1.2.4.2 Трехтемпературная модель	26
1.2.5 Выводы	28
1.3 Моделирование бинарной смеси O_2 – O за отраженной ударной волной в поуровневом приближении	29
1.3.1 Теоретическая модель	29
1.3.2 Результаты	32
1.3.3 Выводы	37
1.4 Моделирование процессов переноса в смеси CO_2 – Ar в трехтемпературном приближении	39
1.4.1 Уравнения для макропараметров	39
1.4.2 Поточковые члены, тензор напряжений, диффузия	40
1.4.3 Коэффициенты переноса	41
1.4.4 Интегральные скобки	42
1.4.4.1 Интегральные скобки $\Lambda_{rp}^{cd}, H_{00}^{cd}$	42
1.4.4.2 Интегральные скобки $\beta_{rr'pp'}^{cd}$	43
1.4.5 Системы уравнений для коэффициентов переноса	43
1.4.5.1 Система для коэффициентов теплопроводности и термодиффузии	43
1.4.5.2 Система для коэффициентов переноса	43

1.4.5.3	Система для коэффициентов сдвиговой вязкости	43
1.4.5.4	Система для коэффициентов объемной вязкости	44
1.4.6	Выводы	44
1.5	Эксперимент для валидации расчета тепловых потоков в ударной трубе .	45
1.5.1	Термоэлектрические преобразователи теплового потока	45
1.5.2	Обработка экспериментальных данных ГДТП	48
1.5.3	Тепловой поток на стенке ударной трубы	50
1.5.4	Выводы	52
1.6	Граничные условия скольжения в поуровневом приближении	53
1.6.1	Метод получения граничных условий	54
1.6.2	Условия в случае зеркально-диффузной модели рассеяния	57
1.6.2.1	Граничные условия для числовых заселенностей	57
1.6.2.2	Скорость скольжения	58
1.6.2.3	Скачок температуры	58
1.6.2.4	Запись условий через коэффициенты переноса	59
1.6.3	Выводы	60
1.7	Выводы раздела 1.	61
2	Разработка и анализ методов машинного обучения в приложении к построенным теоретическим моделям	62
2.1	Разработка программного модуля для использования методов машинного обучения в задачах неравновесной газодинамики	62
2.1.1	Структура программного модуля	63
2.1.1.1	Подготовка данных	63
2.1.1.2	Построение модели	64
2.1.1.3	Обучение модели	64
2.1.1.4	Анализ результатов обучения	65
2.1.2	Результаты	66
2.1.3	Выводы	69
2.2	Нейросетевой подход к описанию колебательной кинетики углекислого газа	70
2.2.1	Теоретическая модель	70
2.2.2	Нейросетевые подходы к оптимизации расчетов	72
2.2.3	Результаты и обсуждение	75
2.2.4	Выводы	80
2.3	Применение метода Random Forest в задаче о пространственно-однородной релаксации бинарной смеси	81
2.3.1	Постановка задачи о 0D релаксации	81
2.3.2	Методы расчёта релаксационных членов	82
2.3.3	Особенности реализации алгоритмов ML	83
2.3.4	Решение нульмерной задачи	85
2.3.5	Выводы	88

2.4	Методы машинного обучения для расчета поуровневых коэффициентов скорости диссоциации	89
2.4.1	Сбор и обработка данных	90
2.4.2	Результаты и будущие шаги	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		95
На втором этапе работы над проектом исследования проводились по следующим направлениям:		95
План работы на следующий год:		98
СПИСОК ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ		101
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ		106

ВВЕДЕНИЕ

При выполнении данного проекта предполагается решить следующие задачи:

- Разработка и валидация строгих теоретических моделей для описания сильнонеравновесных высокотемпературных течений реагирующих смесей газов.
- Адаптация методов машинного обучения для моделирования неравновесных вязких течений реагирующих газов в рамках детального приближения поуровневой кинетики и разработанных на его основе гибридных моделей;
- Применение машинного обучения для повышения эффективности расчета скорости неравновесных физико-химических процессов;
- Реализация с помощью машинного обучения строгих алгоритмов кинетической теории, разработанных для расчета всех коэффициентов переноса, зависящих от химических сортов и возбужденных внутренних состояний частиц, что позволит применять поуровневый подход к моделированию течений вязкого газа;
- Реализация разработанных алгоритмов в программных системах для моделирования неравновесных течений вязких газов;
- Численное моделирование задач неравновесной аэродинамики и физико-химической кинетики с помощью разработанных методов.

Задачи текущего этапа проекта:

- Построение и реализация теоретических моделей для описания неравновесных течений 5-компонентной воздушной смеси и смесей, содержащих углекислый газ. Усовершенствование кода для решения 0-мерной задачи о пространственно однородной релаксации путем реализации в нем новых теоретических моделей коэффициентов скорости обменов колебательной энергией и химических реакций. Реализация в коде моделей поуровневой кинетики CO_2 , а также сокращенных гибридных моделей, имеющих более высокую вычислительную эффективность. Получение для произвольных условий неравновесности векторов релаксационных членов в уравнениях кинетики. Разработка нового подхода для задания граничных условий скольжения для смесей газов в рамках модели поуровневой кинетики.
- Валидация моделей кинетики кислорода и углекислого газа на основе сравнения с экспериментом в ударных трубах, разработка собственных экспериментальных методик для измерения тепловых потоков.
- Анализ возможностей применения методов машинного обучения для повышения производительности разработанных и реализованных в коде теоретических моделей неравновесных течений.
- Обучение глубокой нейронной сети и регрессоров для построения аппроксимации релаксационных членов в уравнениях поуровневой кинетики. Проведение с этой целью

серийных расчетов параметров многокомпонентных смесей с помощью кодов для пространственно однородной задачи, генерация обучающей и валидационной выборок, достаточных для машинного обучения. Обучение нейронных сетей для расчета скорости релаксации углекислого газа с учетом внутримодовых и межмодовых обменов на основе гибридной модели.

- Сравнение результатов, полученных с использованием оригинальных теоретических моделей, нейронных сетей и регрессионных методов. Анализ эффективности предложенных методов машинного обучения.
- Расчет матриц коэффициентов переноса (теплопроводности, вязкости, диффузии, термодиффузии) многокомпонентных смесей для неравновесных условий, полученных в процессе решения 0-мерной задачи. Разработка нейросетевых методов расчета коэффициентов переноса.
- Разработка и реализация вычислительного модуля для использования машинного обучения в задачах неравновесной аэродинамики. Применение разработанного модуля для решения одномерной задачи о течении за ударной волной; тестирование алгоритмов, оценка точности; сравнение с экспериментом.

В отчете подробно обсуждаются исследования, проведенные на втором этапе проекта.

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР приняты следующие термины с соответствующими определениями

Вычислительная гидродинамика — подраздел механики сплошных сред, включающий совокупность физических, математических и численных методов, предназначенных для моделирования течений жидкости и газа.

Машинное обучение — набор математических, статистических и вычислительных методов для разработки алгоритмов, способных обучаться на основе поиска закономерностей в входных данных.

Неравновесная аэромеханика — раздел механики жидкости, газа и плазмы, изучающий течения газа при условии сильных отклонений от термического и химического равновесия.

Поуровневое приближение — модель неравновесных течений газовых смесей, основанная на решении связанной задачи динамики, теплопереноса и колебательно-химической кинетики для заселенностей каждого колебательного уровня молекул и плотностей атомарных компонентов.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГДТП — градиентный датчик теплового потока

СЛАУ — система линейных алгебраических уравнений

УВ — ударная волна

ЭДС — электродвижущая сила

АЛТР — датчик теплового потока, изготовленный из композитных материалов (Atomic Layer Thermopile)

CFD — вычислительная гидродинамика (Computational Fluid Dynamics)

ФНО — модель нагруженного гармонического осциллятора (Forced Harmonic Oscillator model)

k-NN — алгоритм k -ближайших соседей (k-Nearest Neighbors algorithm)

MAE — средняя абсолютная ошибка (Mean Absolute Error)

ML — машинное обучение (Machine Learning)

MSE — среднеквадратичная ошибка (Mean Squared Error)

QCT — квазиклассические траекторные расчеты (Quasi-classical Trajectory Simulations)

SSH — Модель Шварца-Славского-Герцфельда (Schwartz–Slavsky–Herzfeld model)

STS — поуровневый подход (State-To-State approach)

VT — колебательно-поступательные энергообмены (Vibrational-Translational energy exchanges)

MT — многотемпературные (Multitemperature)

RMT — упрощенные многотемпературные модели (Reduced Multitemperature models)

FMT — полные многотемпературные модели (Full Multitemperature models)

VV — обмен колебательной энергией между молекулами одного сорта (Vibrational-Vibrational energy exchanges)

VV' — обмен колебательной энергией между молекулами разных сортов

1 Теоретические модели неравновесных течений их валидация путем сравнения с экспериментом

Данный раздел посвящен развитию и усовершенствованию теоретических моделей, построенных на предыдущем этапе проекта. Рассмотрены детальные поуровневые и сокращенные гибридные модели колебательно-химической кинетики многокомпонентных смесей и однокомпонентного углекислого газа. Предложен строгий алгоритм расчета коэффициентов переноса и тепловых потоков в смеси, содержащей углекислый газ. Предложен новый метод постановки граничных условий в неравновесном течении реагирующего газа в приближении поуровневой колебательно-химической кинетики. Проведена валидация моделей путем сравнения с экспериментальными данными по временам релаксации, по распределению давления и колебательной температуры в неравновесном потоке за отраженной ударной волной. Разработана и реализована собственная экспериментальная методика для измерения тепловых потоков в ударной трубе.

1.1 Гибридный подход моделирования колебательно-химической кинетики в смесях с углекислым газом

Подробные результаты данного пункта отчёта представлены в статье [1].

Существуют модели различной степени сложности для описания взаимосвязанной колебательной и химической кинетики в неравновесных газовых потоках. Наиболее точной является поуровневая модель (STS) [2], которая включает уравнения для заселённостей колебательных состояний молекул, числовых плотностей атомарных компонент смеси и замыкается газодинамическими уравнениями сохранения. Для реализации данной модели необходимы данные о зависящих от колебательного уровня молекул коэффициентах скорости химических реакций и переходов колебательной энергии. Количество основных уравнений соответствует количеству возможных колебательных состояний молекул смеси. Так, для молекул CO_2 это 6-8 тысяч [3, 4] уравнений, что делает STS моделирование довольно ресурсоёмким. Для уменьшения вычислительной сложности в работах [5, 6, 7] было предложено несколько STS моделей, включающих ограниченную часть колебательных состояний CO_2 ; будучи гораздо более эффективными в вычислительном отношении, они применимы в основном в условиях низких температур и, следовательно, не являются универсальными.

Альтернативным подходом повышения вычислительной эффективности является применение многотемпературных моделей (MT) [8, 2], способных учитывать неравновесные эффекты при меньших вычислительных затратах. MT модели включают уравнения релаксации для колебательной энергии либо числа колебательных квантов молекул смеси вместо уравнений для заселённостей уровней; это существенно уменьшает общее количество уравнений. Однако традиционные многотемпературные модели [8] имеют некоторые ограничения: 1) они используют приближенные феноменологические модели для расчета скорости изменения колебательной энергии молекул и для связи колебательной релаксации с химическими реакциями [9, 8, 10]; 2) они не различают отдельные колебательные моды

в многоатомных газах. Как было показано в [11], моделирование скорости межмодового колебательного обмена энергией в многоатомных частицах с использованием уравнения Ландау–Теллера недостаточно обосновано; кроме того, использование одной колебательной температуры для 3-х мод в CO_2 приводит к значительной потере точности определения параметров смеси [4].

В [1] участниками проекта был предложен гибридный многотемпературный подход (FMT — full multitemperature model), который сочетает в себе преимущества STS моделирования с эффективностью MT моделей. Во-первых, он учитывает несколько механизмов релаксации и, таким образом, способен улавливать сильно неравновесные эффекты. Во-вторых, моделирование связи химической и колебательной кинетики (CVCV) в модели FMT является явным, в отличие от традиционных многотемпературных моделей.

Данный подход был использован для решения задачи о пространственно-однородной релаксации пятикомпонентной смеси CO_2 , CO , O_2 , O , C с учетом всех видов колебательного энергообмена, а также химических реакций диссоциации, рекомбинации и обмена. Молекулы CO_2 имеют три моды колебаний: симметричную, дважды вырожденную деформационную и асимметричную; соответствующие квантовые числа обозначаются i_1 , i_2 и i_3 . Для модели ангармонического осциллятора эти моды связаны [12], что приводит к существованию большого количества колебательных состояний. В нашем исследовании мы учитывали все колебательные состояния CO_2 , расположенные ниже порога диссоциации, что дает 7964 колебательных уровней. Для молекул CO и O_2 мы рассматриваем 69 и 36 колебательных состояний, соответственно. Для модели гармонического осциллятора число состояний уменьшается незначительно.

Система уравнений предложенного FMT подхода имеет следующий вид:

$$\frac{dn_c}{dt} = R_c^{\text{react}}, \quad c = \text{CO}_2, \text{CO}, \text{O}_2, \text{O}, \text{C}, \quad (1a)$$

$$\rho_{\text{CO}_2} \frac{dW_m}{dt} = R_w^m, \quad m = 1, 2, 3, \quad (1b)$$

$$\rho_c \frac{dW_c}{dt} = R_w^c, \quad c = \text{CO}, \text{O}_2, \quad (1c)$$

$$\rho E = \rho(E_{tr} + E_{rot} + E_{vibr} + E_f) = \text{const}. \quad (1d)$$

Здесь число колебательных квантов в каждой моде CO_2 и в двухатомных молекулах определяются следующим образом:

$$\rho_{\text{CO}_2} W_m(T, T_1, T_2, T_3) = \sum_{i_1, i_2, i_3} i_m n_{i_1, i_2, i_3}, \quad m = 1, 2, 3, \quad (2)$$

$$\rho_c W_c(T, T_V^c) = \sum_{i_c} i_c n_{c, i_c}, \quad c = \text{CO}, \text{O}_2. \quad (3)$$

Колебательное распределение молекул CO_2 представляет собой четырехтемпературное распределение Гринора по колебательным уровням [13]

$$n_{i_1, i_2, i_3}(T, T_1, T_2, T_3) = \frac{n_{\text{CO}_2} s_{i_1, i_2, i_3}}{Z^{\text{vibr}}(T, T_1, T_2, T_3)} \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i_1, i_2, i_3} - (i_1 \varepsilon_{1,0,0} + i_2 \varepsilon_{0,1,0} + i_3 \varepsilon_{0,0,1})}{k_B T} - \frac{i_1 \varepsilon_{1,0,0}}{k_B T_1} - \frac{i_2 \varepsilon_{0,1,0}}{k_B T_2} - \frac{i_3 \varepsilon_{0,0,1}}{k_B T_3}\right), \quad (4)$$

и двухтемпературное распределение для молекул CO и O₂

$$n_{ci}(T, T_V^c) = \frac{n_c s_{ci}}{Z_{\text{vibr}}^c(T, T_V^c)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{k_B T} - \frac{i\varepsilon_1^c}{k_B T_V^c}\right). \quad (5)$$

В уравнениях (1)-(5) n_c и ρ_c — числовая и массовая плотности компоненты сорта c , T — поступательно-вращательная температура смеси, T_{i_m} ($m = 1, 2, 3$) и T_V^c — колебательная температура трех мод молекулы CO₂ и двухатомных молекул сорта c , s_{i_1, i_2, i_3} и s_{ci} — статистический вес основного электронного состояния молекулы CO₂ и частиц сорта c , k_B — постоянная Больцмана, $\varepsilon_{i_1, i_2, i_3}$ и ε_i^c — колебательная энергия молекул CO₂ и двухатомных молекул сорта c на (i_1, i_2, i_3) и i колебательных состояниях, соответственно, Z_{vibr}^c — колебательная статистическая сумма молекул. В уравнении (1d) E , E_{tr} , E_{rot} , E_{vibr} , E_f — полная энергия, поступательная, вращательная и колебательная энергии на единицу массы и удельная энергия образования, соответственно.

В FMT модели правые части в уравнениях (1a)-(1c) рассчитываются путем осреднения поуровневых релаксационных членов:

$$\begin{aligned} R_{\text{CO}_2}^{\text{react}} &= \sum_{i_1, i_2, i_3} R_{i_1, i_2, i_3}^{\text{react}}, \\ R_c^{\text{react}} &= \sum_{i_c} R_{i_c}^{\text{react}}, \quad c = \text{CO}, \text{O}_2, \\ R_{\text{at}}^{\text{react}} &= R_{\text{at}}^{\text{react}}, \quad \text{at} = \text{O}, \text{C}, \\ R_w^m &= \sum_{i_1, i_2, i_3} i_m (R_{i_1, i_2, i_3}^{\text{vibr}} + R_{i_1, i_2, i_3}^{\text{react}}), \quad m = 1, 2, 3, \\ R_w^c &= \sum_{i_c} i_c (R_{i_c}^{\text{vibr}} + R_{i_c}^{\text{react}}), \quad c = \text{CO}, \text{O}_2. \end{aligned}$$

Система уравнений (1) была решена для различных начальных условий. В начальный момент времени предполагалось, что давление равно 100 Па, а смесь состоит из 99% CO₂, 0.5% CO, 0.5% O₂. Следующие температурные условия (ТС — test case) были рассмотрены:

- **ТС1:** $T = 12\,000$ К, $T_1 = T_2 = T_3 = T_V^{\text{CO}} = T_V^{\text{O}_2} = 6\,000$ К;
- **ТС2:** $T = 3\,000$ К, $T_1 = T_2 = T_3 = T_V^{\text{CO}} = T_V^{\text{O}_2} = 6\,000$ К;
- **ТС3:** $T = T_1 = T_2 = 3\,000$ К, $T_3 = T_V^{\text{CO}} = T_V^{\text{O}_2} = 6\,000$ К;
- **ТС4:** $T = 6\,000$ К, $T_1 = T_2 = T_3 = T_V^{\text{CO}} = T_V^{\text{O}_2} = 3\,000$ К;
- **ТС5:** $T = T_1 = T_2 = T_3 = T_V^{\text{CO}} = T_V^{\text{O}_2} = 3\,000$ К.

Для сравнения было выполнено моделирование с использованием моделей STS и двух упрощенных многотемпературных моделей (RMT — reduced multitemperature models). Кинетические схемы и модели описания скорости колебательной релаксации, коэффициентов скорости энергообменов и химических реакций, рассмотренные в каждой модели, представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Кинетические схемы.

Процесс	Уравнение реакции	STS	RMT I	RMT II	FMT
VT ₁	$\text{CO}_2(i_1, i_2, i_3) + \text{M} \leftrightarrow \text{CO}_2(i_1 \pm 1, i_2, i_3) + \text{M}$	SSH	-	-	STSa
VT ₂	$\text{CO}_2(i_1, i_2, i_3) + \text{M} \leftrightarrow \text{CO}_2(i_1, i_2 \pm 1, i_3) + \text{M}$		LT	LT	
VT ₃	$\text{CO}_2(i_1, i_2, i_3) + \text{M} \leftrightarrow \text{CO}_2(i_1, i_2, i_3 \pm 1) + \text{M}$		-	-	
VV ₁₋₂	$\text{CO}_2(i_1, i_2, i_3) + \text{M} \leftrightarrow \text{CO}_2(i_1 \pm 1, i_2 \mp 2, i_3) + \text{M}$		-	-	
VV ₂₋₃	$\text{CO}_2(i_1, i_2, i_3) + \text{M} \leftrightarrow \text{CO}_2(i_1, i_2 \pm 3, i_3 \mp 1) + \text{M}$		-	LT	
VV ₁₋₂₋₃	$\text{CO}_2(i_1, i_2, i_3) + \text{M} \leftrightarrow \text{CO}_2(i_1 \pm 1, i_2 \pm 1, i_3 \mp 1) + \text{M}$		-		
VT _{CO}	$\text{CO}(i) + \text{M} \leftrightarrow \text{CO}(i \pm 1) + \text{M}$		LT		
VT _{O₂}	$\text{O}_2(i) + \text{M} \leftrightarrow \text{O}_2(i \pm 1) + \text{M}$		-	-	-
VV _{CO}	$\text{CO}(i) + \text{CO}(k) \leftrightarrow \text{CO}(i \pm 1) + \text{CO}(k \mp 1)$		-	-	-
VV _{O₂}	$\text{O}_2(i) + \text{O}_2(k) \leftrightarrow \text{O}_2(i \pm 1) + \text{O}_2(k \mp 1)$		-	-	-
VV _{CO-O₂}	$\text{CO}(i) + \text{O}_2(k) \leftrightarrow \text{CO}(i \pm 1) + \text{O}_2(k \mp 1)$				
VV _{3-CO}	$\text{CO}_2(i_1, i_2, i_3) + \text{CO}(k) \leftrightarrow \text{CO}_2(i_1, i_2, i_3 \pm 1) + \text{CO}(k \mp 1)$		LT	LT	STSa
VV _{1-2-CO}	$\text{CO}_2(i_1, i_2, i_3) + \text{CO}(k) \leftrightarrow \text{CO}_2(i_1 \pm 1, i_2 \pm 1, i_3) + \text{CO}(k \mp 1)$		-	-	
VV _{2-CO}	$\text{CO}_2(i_1, i_2, i_3) + \text{CO}(k) \leftrightarrow \text{CO}_2(i_1, i_2 \pm 3, i_3) + \text{CO}(k \mp 1)$		-	-	
VV _{1-O₂}	$\text{CO}_2(i_1, i_2, i_3) + \text{O}_2(k) \leftrightarrow \text{CO}_2(i_1 \pm 1, i_2, i_3) + \text{O}_2(k \mp 1)$		LT	LT	
DR _{CO₂}	$\text{CO}_2(i_1, i_2, i_3) + \text{M} \leftrightarrow \text{CO}(i) + \text{O} + \text{M}$		[14]	MT	
DR _{CO}	$\text{CO}(i) + \text{M} \leftrightarrow \text{C} + \text{O} + \text{M}$	MT			
DR _{O₂}	$\text{O}_2(i) + \text{M} \leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$	MT			
ER ₁	$\text{CO}_2(i_1, i_2, i_3) + \text{O} \leftrightarrow \text{CO}(i) + \text{O}_2(k)$	[15]	AL		
ER ₂	$\text{CO}(i) + \text{O} \leftrightarrow \text{O}_2(k) + \text{C}$				
ER ₃	$\text{CO}(i) + \text{CO}(k) \leftrightarrow \text{CO}_2(i_1, i_2, i_3) + \text{C}$				

Обозначения: SSH — модель Schwartz–Slawsky–Herzfeld [16], LT — уравнение Ландау–Теллера, MT — модель диссоциации Маррона–Гринора [9], STSa — осредненные поуровневые релаксационные члены, AL — закон Аррениуса.

Сравнение различных моделей описания представлены на рисунках 1 и 2 для условий изначально сильно нагретого газа (TC1) и умеренно горячего газа с существенным колебательным возбуждением (TC2). Результаты сравнения показывают отличное совпадение, полученное в рамках подходов STS и FMT. Можно отметить, что упрощенные модели RMT могут обеспечить удовлетворительную точность только при отдельных условиях, в то же время модель FMT можно рассматривать как универсальную, подходящую для условий с произвольным отклонением от термохимического равновесия.

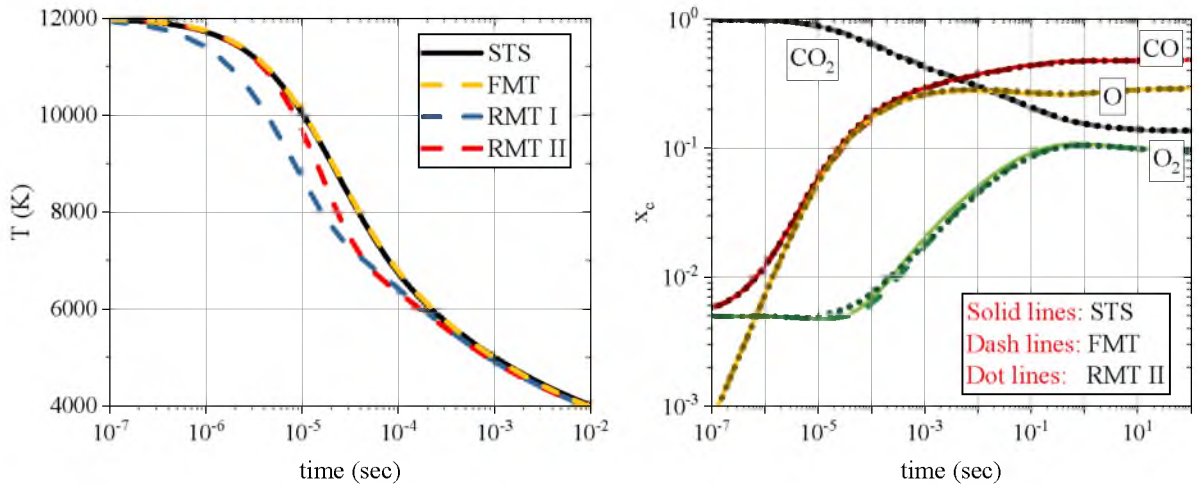


Рисунок 1 — Изменение температуры газа (слева) и мольной доли компонент смеси (справа) для условий TC1.

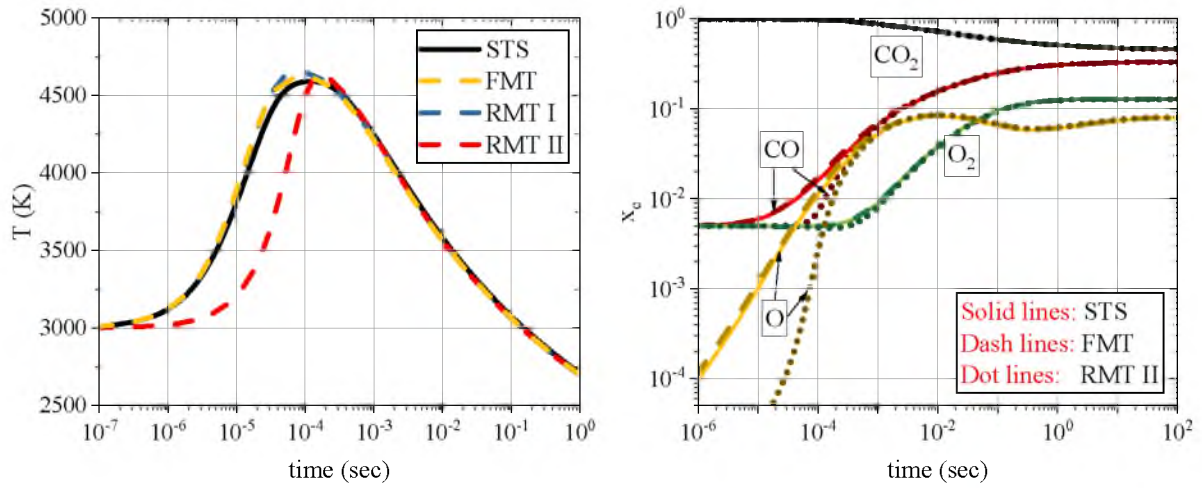


Рисунок 2 — Изменение температуры газа (слева) и мольной доли компонент смеси (справа) для условий TC2.

Оценка отличия результатов моделирования на основе STS и MT подходов представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 — Максимальное и среднее отличие (%) параметров смеси между STS и MT моделированием. TC1.

model	T		x_{CO_2}		x_{CO}		x_{O_2}		x_O	
	$\max(\delta)$	$\bar{\delta}$	$\max(\delta)$	$\bar{\delta}$	$\max(\delta)$	$\bar{\delta}$	$\max(\delta)$	$\bar{\delta}$	$\max(\delta)$	$\bar{\delta}$
STS vs FMT	1.01	0.55	2.02	0.94	7.24	1.83	15.18	5.15	2.04	0.91
STS vs RMT I	14.53	2.66	2.31	0.92	2.37	0.80	12.09	4.72	3.37	1.49
STS vs RMT II	10.29	2.04	2.35	0.98	2.61	0.88	13.47	5.43	2.63	1.38
STS vs FMT*	7.05	2.00	1.71	0.92	3.44	0.90	5.52	2.25	3.32	1.24

* FMT моделирование без учёта CVCV связи.

Таблица 3 — Максимальное и среднее отличие (%) параметров смеси между STS и MT моделированием. TC2.

model	T		x_{CO_2}		x_{CO}		x_{O_2}		x_O	
	$\max(\delta)$	$\bar{\delta}$	$\max(\delta)$	$\bar{\delta}$	$\max(\delta)$	$\bar{\delta}$	$\max(\delta)$	$\bar{\delta}$	$\max(\delta)$	$\bar{\delta}$
STS vs FMT	2.76	0.56	0.83	0.26	9.80	1.88	1.60	0.57	24.45	4.68
STS vs RMT I	6.39	0.99	0.58	0.22	28.20	3.33	13.01	2.82	96.89	16.30
STS vs RMT II	18.18	2.38	1.84	0.37	56.84	8.58	18.09	3.36	96.89	23.70
STS vs FMT*	2.08	0.51	0.84	0.27	9.69	1.76	3.26	0.86	28.78	6.38

* FMT моделирование без учёта CVCV связи.

В нашем недавнем исследовании колебательной релаксации в однокомпонентном углекислом газе [13] было показано, что гибридный подход, хотя и является точным, не дает большого преимущества с точки зрения временных затрат при решении системы жестких обыкновенных дифференциальных уравнений. С одной стороны, усилия по вычислению матрицы Якоби в FMT подходе существенно сокращаются, так как система включает десятки уравнений вместо нескольких тысяч. С другой стороны, реализация осреднения поуровневых релаксационных членов требует вычисления коэффициентов скорости для всех

энергетических переходов и реакций, что довольно затратно по времени и ресурсам. Таким образом, для однокомпонентного газа численные усилия по реализации моделей STS и FMT сравнимы.

Таблица 4 — Сравнение времени счёта для различных моделей.

model	time, s	
	TC1	TC2
STS	556 875	516 735
FMT	6 504	5 766
RMT I	261	178
RMT II	215	116

Оценивая численную эффективность гибридного подхода по сравнению с упрощенными MT моделями и детальным STS подходом на примере более сложной смеси, мы получили более интересный результат. В таблице 4 представлено время расчета для пятикомпонентной смеси для различных моделей. В многокомпонентных смесях число колебательных переходов и химических реакций очень велико. Это приводит к неоправданно низкой эффективности моделирования STS, учитывающей каждое колебательное состояние молекул. Подход FMT обеспечивает решение на два порядка быстрее, что может оказаться большим преимуществом. Конечно, традиционные многотемпературные подходы (RMT) примерно в тридцать раз быстрее, чем FMT; однако их точность значительно ниже. Поэтому подход FMT можно рекомендовать для моделирования сильно неравновесных потоков CO₂ в широком спектре условий. В нашем текущем проекте мы работаем над дальнейшим снижением численных затрат на FMT моделирование, применяя алгоритмы машинного обучения для расчета осредненных STS релаксационных членов (см. подробное описание в разделе 2.2). Это позволит реализовать не только простую модель SSH для коэффициентов скорости переходов, но и более надежную модель нагруженного гармонического осциллятора (FHO), которая в исходном виде требует больших вычислительных затрат.

1.2 Гибридная многотемпературная модель для пространственно-однородной задачи в однокомпонентном CO_2

Для изучения релаксации в углекислом газе реализовано несколько усовершенствованных моделей для скоростей многотемпературной релаксации колебательной энергии, среди них гибридная модель, основанная на поуровневых скоростях, модель, основанная на строгой теории Энскога-Чепмена, и модификации модели Ландау-Теллера. Используются различные наборы коэффициентов скоростей для колебательных энергетических переходов (теории Шварца, Славского и Герцфельда, модель нагруженного гармонического осциллятора), а также различные методы оценки времени релаксации. Обнаружено, что модель вынужденного гармонического осциллятора (ГНО) обеспечивает хорошее согласие с экспериментально измеренными временами релаксации. Оценка моделей релаксации показывает, что трехтемпературная модель, основанная на теории Чепмена-Энскога, дает отличное согласие с подробным гибридным подходом, будучи более эффективной в вычислительном отношении; двухтемпературные модели и модификации формул Ландау-Теллера не могут дать надежного описания межмодовых обменов в многоатомных газах. Выбор модели вероятностей перехода имеет решающее значение для определения ключевых механизмов релаксации. Модель Шварца-Славского-Герцфельда дает завышенную скорость релаксации в симметрично-изгибной моде.

Результаты, обсуждаемые в данном разделе, опубликованы в работе [17].

1.2.1 Пространственно-однородная релаксация в CO_2

В данном разделе мы рассматриваем колебательную релаксацию однокомпонентного CO_2 без химических реакций, поскольку хотим сосредоточиться на колебательных энергетических переходах. Мы различаем три колебательные моды молекулы CO_2 : симметричную, деформационную и антисимметричную (с соответствующими индексами 1, 2 и 3) и учитываем внутримодовые $V\Gamma_m$ переходы колебательной энергии в поступательную, а также межмодовые колебательные энергетические обмены VV_{2-3} и VV_{1-2-3} . Пространственно-однородная релаксация изучается с использованием двух многотемпературных подходов (трехтемпературного и двухтемпературного), полученных ранее в [18, 19, 1] методами кинетической теории.

Предполагая, что к быстрым процессам относятся внутримодовые колебательные энергетические переходы VV_m , $m = 1, 2, 3$, мы считаем, что в каждой колебательной моде устанавливается больцмановское распределение. Кроме того, быстрый околорезонансный VV_{1-2} межмодовый колебательный обмен энергией между симметричной и деформационной модами приводит к выравниванию их колебательных температур и позволяет ввести связанную деформационно-симметричную моду с общей температурой T_{12} . Антисимметричная мода имеет свою температуру T_3 . Выше показано, что на основе сравнения с поуровневым подходом, четырехтемпературная модель с разными температурами симметричных и деформационных мод T_1 и T_2 является наиболее точной. Тем не менее, приведенная выше трехтемпературная модель также обеспечивает разумное согласие с поуровневыми решениями в широком диапазоне условий [4]. Мы выбрали трехтемпературную модель для насто-

ящего исследования, поскольку ее можно использовать со скоростями релаксации, основанными на экспериментально измеренных временах релаксации [20]; такая оценка невозможна в рамках четырехтемпературной модели.

Пространственно-однородная релаксация углекислого газа при трехтемпературном подходе описывается следующими макроскопическими переменными: плотностью газа ρ , температурой газа T и колебательными температурами T_{12} , T_3 . Система уравнений включает уравнение сохранения полной энергии и релаксационные уравнения для удельных энергий связанной моды E_{12} и антисимметричной моды E_3 :

$$\frac{5}{2}nkT + \rho E_{\text{vibr}}(T_{12}, T_3) = \text{const}, \quad 6$$

$$\rho \frac{dE_{12}}{dt} = R_{12} = R_{12}^{\text{VT}_2} + R_{12}^{\text{VV}_{2-3}} + R_{12}^{\text{VV}_{1-2-3}}, \quad 7$$

$$\rho \frac{dE_3}{dt} = R_3 = R_3^{\text{VV}_{2-3}} + R_3^{\text{VV}_{1-2-3}}. \quad 8$$

Здесь n — плотность газа, k — постоянная Больцмана, $E_{\text{vibr}} = E_{12} + E_3$ — полная колебательная энергия. Энергии колебаний комбинированной и асимметричной мод E_{12} , E_3 рассчитаны на основе модели гармонического осциллятора. R_{12} , R_3 — релаксационные члены, характеризующие соответствующее изменение энергии за счет медленных процессов. В случае однокомпонентной релаксации CO_2 к этим медленным процессам относятся обмены VT_2 , VV_{1-2-3} , VV_{2-3} . Поскольку вероятность переходов VT из симметричного и антисимметричного режимов меньше вероятности обмена VT_2 [21], процессы VT_1 и VT_3 могут быть исключены из схемы. Это предположение дополнительно обосновывается в [4], где оценивается вклад различных процессов в процессы релаксации.

Двухтемпературный подход, дополнительно рассматриваемый в настоящей работе, основан на предположении, что все VV -переходы, как внутримодовые, так и межмодовые, происходят быстрее, чем VT -релаксация. В таких условиях устанавливается больцмановское колебательное распределение по колебательным уровням с одной общей колебательной температурой T_v . Система уравнений сводится к уравнению сохранения энергии и одному релаксационному уравнению для полной колебательной энергии E_{vibr} :

$$\frac{5}{2}nkT + \rho E_{\text{vibr}}(T_v) = \text{const}, \quad 9$$

$$\rho \frac{dE_{\text{vibr}}}{dt} = R_{\text{vibr}}^{\text{VT}}. \quad 10$$

Эта модель не способна учитывать межмодовые переходы и поэтому может рассматриваться только как грубое приближение.

Системы дифференциальных уравнений решаются численно с помощью встроенного решателя Matlab `ode15s` на основе метода Гира.

1.2.2 Модели скоростей колебательной релаксации

Расчет скоростей релаксации колебательной энергии является одним из ключевых моментов для точного предсказания параметров газа. В настоящем разделе мы рассматриваем модели различной сложности и точности для оценки скоростей релаксации колебательной энергии в уравнениях (7)–(8).

1.2.2.1 Гибридный многотемпературный подход. Осредненные поуровневые релаксационные члены

Для получения трехтемпературных релаксационных членов мы осредняем поуровневые релаксационные члены с инвариантами столкновений быстрых процессов [1], подставляя трехтемпературные колебательные распределения $n_{i_1, i_2, i_3}(T, T_{12}, T_3)$. Таким образом, скорости колебательной релаксации в связанной и антисимметричной модах CO_2 принимают вид:

$$R_{12}^\lambda = \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010}) R_{i_1, i_2, i_3}^\lambda, \quad R_3^\lambda = \sum_{i_1, i_2, i_3} i_3 \varepsilon_{001} R_{i_1, i_2, i_3}^\lambda, \quad (11)$$

$$\lambda = \text{VT}_2, \text{VV}_{2-3}, \text{VV}_{1-2-3},$$

где ε_{100} , ε_{010} , ε_{001} — энергии нижних состояний в соответствующих модах, $\varepsilon_{100} \sim 2\varepsilon_{010}$.

Скорости релаксации $R_{i_1, i_2, i_3}^\lambda$ определяются выражениями

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{\text{VT}_2} = n (n_{i_1, i_2+1, i_3} k_{i_2+1, i_2} + n_{i_1, i_2-1, i_3} k_{i_2-1, i_2} - n_{i_1, i_2, i_3} [k_{i_2, i_2+1} + k_{i_2, i_2-1}]), \quad 12$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{\text{VV}_{2-3}} = n \left(n_{i_1, i_2+3, i_3-1} k_{i_2+3, i_3-1 \rightarrow i_2, i_3} + n_{i_1, i_2-3, i_3+1} k_{i_2-3, i_3+1 \rightarrow i_2, i_3} - n_{i_1, i_2, i_3} \left[k_{i_2, i_3 \rightarrow i_2+3, i_3-1} + k_{i_2, i_3 \rightarrow i_2-3, i_3+1} \right] \right),$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{\text{VV}_{1-2-3}} = n (n_{i_1+1, i_2+1, i_3-1} k_{i_1+1, i_2+1, i_3-1 \rightarrow i_1, i_2, i_3} + n_{i_1-1, i_2-1, i_3+1} k_{i_1-1, i_2-1, i_3+1 \rightarrow i_1, i_2, i_3} - n_{i_1, i_2, i_3} [k_{i_1, i_2, i_3 \rightarrow i_1+1, i_2+1, i_3-1} + k_{i_1, i_2, i_3 \rightarrow i_1-1, i_2-1, i_3+1}]).$$

Здесь $k_{i_1, i_2, i_3 \rightarrow f_1, f_2, f_3}$ — коэффициенты скоростей соответствующих энергетических обменов, рассчитанные с использованием некоторых теоретических моделей для вероятностей перехода. $k_{i, f}^\lambda$ для каждого типа перехода вводится по формуле

$$k_{i, f}^\lambda(T) = 8 \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \int_0^\infty \exp(-g_0^2) g_0^3 \sigma(g) P_{i, f}^\lambda(g) dg_0, \quad (13)$$

m — масса молекулы, g_0 — безразмерная относительная скорость, $P_{i, f}^\lambda$ — вероятность соответствующего перехода, $i = (i_1, i_2, i_3)$ — начальное состояние, а $f = (f_1, f_2, f_3)$ — конечное состояние. Сечение упругого столкновения σ (мы используем модели переменной твердой сферы VHS или переменной мягкой сферы VSS) предполагается независимым от вращательного состояния и внутреннего состояния партнера столкновения. В настоящей работе вероятности перехода рассчитываются на основе теории SSH [16] и модели ФНО [22], обобщенной для многоатомных молекул [23, 24].

1.2.2.2 Многотемпературная модель, основанная на теории Чепмена–Энскога

Рассмотрим более точный подход к моделированию релаксационных членов, основанный на кинетической теории. Используя теорию Чепмена–Энскога, можно вывести скорости релаксации, исходя из интегральных операторов столкновений в уравнении Больцмана. Общий подход развит в [11] и применительно к трехтемпературной модели дает следующие выражения для релаксационных членов:

$$R_M^\lambda = 4n^2 \left(1 - \exp\left(\frac{A^\lambda}{kT}\right) \right) \langle \Delta\varepsilon_M^\lambda \rangle_\lambda, \quad (14)$$

здесь M — мода ($M = 12$ — связанная симметрично-деформационная мода; $M = 3$ — антисимметричная), A^λ — функции, аналогичные средству химических реакций, но определенные для колебательных энергетических переходов:

$$A^{\text{VT}_2} = \varepsilon_{010} \left(1 - \frac{T}{T_{12}} \right), \quad (15)$$

$$A^{\text{VV}_{2-3}} = 3\varepsilon_{010} \left(1 - \frac{T}{T_{12}} \right) - \varepsilon_{001} \left(1 - \frac{T}{T_3} \right), \quad (16)$$

$$A^{\text{VV}_{1-2-3}} = (\varepsilon_{100} + \varepsilon_{010}) \left(1 - \frac{T}{T_{12}} \right) - \varepsilon_{001} \left(1 - \frac{T}{T_3} \right). \quad (17)$$

Для каждого вида энергетических переходов λ вводится оператор усреднения $\langle \dots \rangle_\lambda$ на основе сечений соответствующих переходов:

$$\begin{aligned} \langle \Delta\varepsilon_M^\lambda \rangle_\lambda = & \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{1}{Z_{12}Z_3} \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_2 + 1) \exp\left(-\frac{i_1\varepsilon_{100}}{kT_{12}} - \frac{i_2\varepsilon_{010}}{kT_{12}} - \frac{i_3\varepsilon_{001}}{kT_3} \right) \times \\ & \times \int \Delta\varepsilon_M^\lambda \exp(-g_0^2) g_0^3 \sigma(g) P_{i,f}^\lambda d^2\Omega dg_0. \end{aligned} \quad (18)$$

<https://www.overleaf.com/project>

В приведенных выше выражениях Z_{12}, Z_3 — колебательные статистические суммы связанной и асимметричной мод, $\Delta\varepsilon_M^\lambda$ — изменение колебательной энергии при определенных энергетических переходах:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{12}^{\text{VT}_2} &= \varepsilon_{010}, \\ \Delta\varepsilon_{12}^{\text{VV}_{2-3}} &= 3\varepsilon_{010}, \\ \Delta\varepsilon_{12}^{\text{VV}_{1-2-3}} &= \varepsilon_{100} + \varepsilon_{010}, \\ \Delta\varepsilon_3^{\text{VT}_2} &= 0, \\ \Delta\varepsilon_3^{\text{VV}_{2-3}} &= \Delta\varepsilon_3^{\text{VV}_{1-2-3}} = -\varepsilon_{001}. \end{aligned} \quad (19)$$

Обратите внимание, что для гармонических осцилляторов изменение энергии постоянно и не зависит от колебательного уровня.

1.2.2.3 Модифицированная модель Ландау-Теллера

В предположении слабого отклонения от равновесия средства колебательных энергетических переходов становятся малыми

$$\left| \frac{A^\lambda}{kT} \right| \ll 1, \quad (20)$$

и строгая модель (14) при некоторых дополнительных предположениях может быть сведена к линеаризованной модели [11]

$$R_M^\lambda = \rho \frac{E_M(T) - E_M(T_M)}{\tau_M^\lambda(T, T_{12}, T_3)} B_M^\lambda(T, T_{12}, T_3). \quad (21)$$

Здесь $B_M^\lambda(T, T_{12}, T_3)$ — поправочный коэффициент к формуле Ландау–Теллера, различающийся для разных мод и типов переходов, $\tau_M^\lambda(T, T_{12}, T_3)$ — эффективное время релаксации в M -й моде за счет процесса λ . Важной особенностью этой модели является то, что в ней используются времена релаксации в зависимости от колебательных температур. Обратите внимание, что диапазон применимости уравнения (21) ограничен малыми значениями сродства (слабые отклонения от равновесия). В [11] установлены соотношения между температурами T , T_{12} и T_3 , для которых линейризованная формула с многотемпературными временами релаксации показывает удовлетворительную точность.

1.2.2.4 Модель Ландау–Теллера

Наиболее простым и широко используемым подходом к описанию релаксационных членов в многотемпературных моделях является традиционная формула Ландау–Теллера (ЛТ):

$$R_M^\lambda = \rho \frac{E_M(T) - E_M(T_M)}{\tau_M^\lambda(T)}. \quad (22)$$

Здесь $\tau_\lambda(T)$ — однотемпературное время релаксации перехода λ . В данной работе он рассчитывается либо с использованием аппроксимаций экспериментальных данных [20], либо на основе модели ФНО [11].

1.2.2.5 Времена релаксации

Подробности о выводе однотемпературных и многотемпературных времен релаксации в соответствии с кинетической теорией можно найти в [24]. Для процесса λ (λ — тип перехода: $V T_2$, $V V_{2-3}$ и $V V_{1-2-3}$) итоговое однотемпературное время релаксации $\tau_\lambda(T)$ можно получить в виде:

$$\frac{1}{\tau_\lambda(T)} = \frac{2\pi k}{m c_{\text{vibr}}} \left(\frac{\Delta \varepsilon^\lambda}{kT} \right)^2 \sum_{i_1, i_2, i_3} n_{i_1, i_2, i_3}(T) k_{i, f}^\lambda(T), \quad \Delta \varepsilon^\lambda = \Delta \varepsilon_{12}^\lambda + \Delta \varepsilon_3^\lambda. \quad (23)$$

Эффективное время релаксации в M -й моде за счет процесса λ , $\tau_M^\lambda(T, T_{12}, T_3)$ имеет следующий вид:

$$\frac{1}{\tau_M^\lambda(T, T_{12}, T_3)} = \frac{2\pi k}{m c_M} \left(\frac{\Delta \varepsilon_M^\lambda}{kT} \right)^2 \sum_{i_1, i_2, i_3} n_{i_1, i_2, i_3}(T_{12}, T_3) k_{i, f}^\lambda(T). \quad (24)$$

Здесь c_M , c_{vibr} — соответствующие удельные теплоемкости

$$c_M = \frac{\partial E_M}{\partial T_M}, \quad c_{\text{vibr}} = \frac{\partial E_{\text{vibr}}}{\partial T}, \quad (25)$$

коэффициенты скорости $k_{i, f}^\lambda(T)$ вводятся в уравнение (13). Для расчета времен релаксации может применяться любая теоретическая модель вероятностей переходов. В настоящем исследовании мы используем модель ФНО.

Все вышеуказанные модели были реализованы в нашем коде и использованы для моделирования пространственно-однородной релаксации в CO_2 . В дальнейшем для моделей используются следующие обозначения:

- Гибридная многотемпературная модель с осредненными поуровневыми релаксационными членами на основе вероятностей SSH (НМТ SSH);
- Гибридная многотемпературная модель с осредненными поуровневыми релаксационными членами на основе вероятностей FHO (НМТ FHO);
- Многотемпературная модель (14) с вероятностями FHO (МТ FHO);
- Оригинальная модель Ландау–Теллера с временами релаксации, полученными из аппроксимации экспериментальных данных [20] (ЛТ (1Т) Лосев);
- Оригинальная модель Ландау–Теллера с одготемпературными временами релаксации (23), рассчитанными по модели FHO [24] (ЛТ (1Т) FHO);
- Модифицированная модель Ландау–Теллера с многотемпературными временами релаксации (24), рассчитанными с использованием модели FHO [11] (ЛТ (МТ) FHO).

Для двухтемпературной модели существует только один канал релаксации — VT-релаксация в деформационной моде. Релаксационный член $R_{\text{vibr}}^{\text{VT}}$ при детальном НМТ-подходе рассчитывается как

$$R_{\text{vibr}}^{\text{VT}}(T, T_v) = \sum_{i_1, i_2, i_3} (i_1 \varepsilon_{100} + i_2 \varepsilon_{010} + i_3 \varepsilon_{001}) R_{i_1, i_2, i_3}^{\text{VT}_2}. \quad (26)$$

Здесь колебательное распределение Больцмана $n_{i_1, i_2, i_3}(T_v)$ подставляется в $R_{i_1, i_2, i_3}^{\text{VT}_2}$ при осреднении поуровневых скоростей реакций, и используются разные скорости переходов. С учетом многотемпературной модели, основанной на теории Чепмена–Энскога, и учитывая, что $\Delta \varepsilon_3^{\text{VT}_2} = 0$, релаксационный член имеет следующий вид:

$$R_{\text{vibr}}^{\text{VT}_2}(T, T_v) = R_{12}^{\text{VT}_2}(T, T_v) = 4n^2 \left(1 - \exp\left(-\frac{A^{\text{VT}_2}}{kT}\right) \right) \langle \Delta \varepsilon_{12}^{\text{VT}_2} \rangle_{\text{VT}_2}. \quad (27)$$

Модифицированная формула Ландау–Теллера при двухтемпературном подходе описывает изменение полной колебательной энергии CO_2 без разделения по модам:

$$R_{\text{vibr}}^{\text{VT}_2} = \rho \frac{E_{\text{vibr}}(T) - E_{\text{vibr}}(T_v)}{\tau^{\text{VT}_2}} \frac{T}{T_v}. \quad (28)$$

1.2.3 Сравнение с экспериментальными временами релаксации

Для предварительной проверки модели были проведены сравнения с экспериментально измеренными временами релаксации. Численно решалась система, описывающая пространственно-однородную релаксацию с постоянной температурой газа с использованием осредненных поуровневых релаксационных членов с вероятностями переходов по SSH и FHO. Тогда, согласно [25], время колебательной релаксации определяется из выражения:

$$E_{\text{vibr}}(\tau_{\text{vibr}}) = \frac{1}{e} E_{\text{vibr}}(0) + \left(1 - \frac{1}{e} \right) E_{\text{vibr}}^{\text{eq}}, \quad (29)$$

где $E_{\text{vibr}}(\tau_{\text{vibr}})$ — колебательная энергия молекулы CO_2 при $t = \tau_{\text{vibr}}$, $E_{\text{vibr}}(0)$ — колебательная энергия CO_2 в начальный момент времени, $E_{\text{vibr}}^{\text{eq}}$ — значение колебательной энергии в состоянии равновесия.

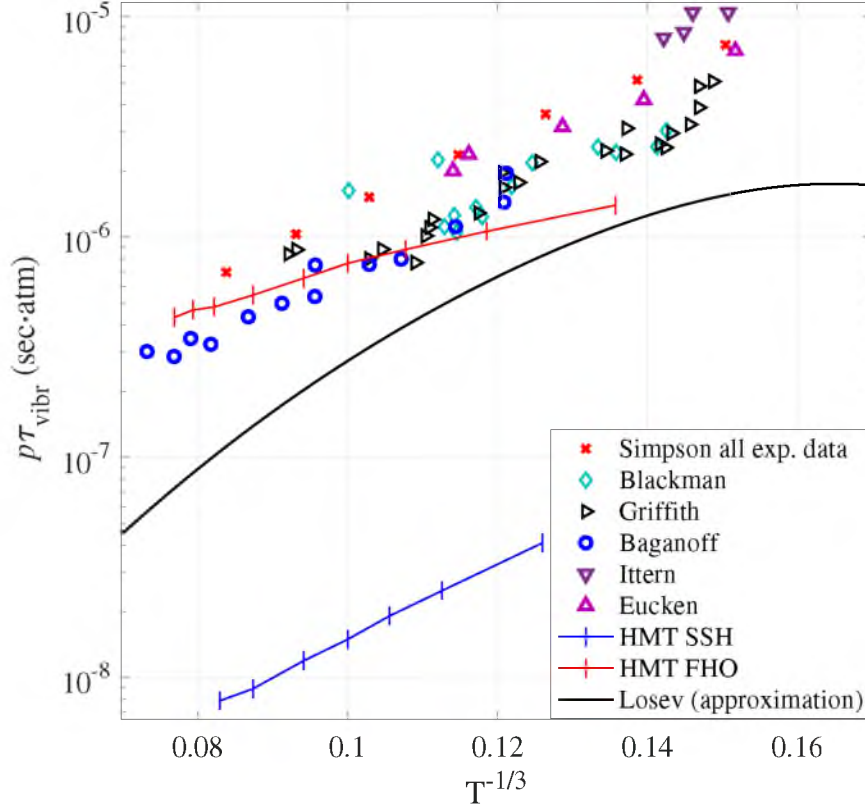


Рисунок 3 — Колебательные времена релаксации молекул CO_2 как функция $T^{-1/3}$.

Общее время колебательной релаксации сравнивается с экспериментальными данными и приближениями на рис. 3. Экспериментальные результаты Simpson [26], Blackman [27], Griffith [28], Baganoff [29], Ittern [30], Eucken [31] обозначены различными знаками-маркерами. Сплошная линия соответствует аппроксимации полного времени колебательной релаксации из [20], рассчитанного с помощью следующего соотношения:

$$\frac{1}{\tau_{\text{vibr}}} = \frac{1}{\tau V T_2} + \frac{1}{\tau V V_{2-3}} + \frac{1}{\tau V V_{1-2-3}}. \quad (30)$$

Две линии с маркерами соответствуют временам релаксации, оцененным на основе уравнения (29) с использованием гибридных подходов HMT SSH и HMT FHO.

Большинство экспериментальных результатов дано для низких температур до 500 К, и разброс результатов в этом диапазоне наиболее заметен. В этом температурном диапазоне вероятности FHO дают немного заниженное общее время релаксации, тем не менее, значения имеют тот же порядок. С увеличением T экспериментальных данных становится мало, а τ_{vibr} , рассчитанные по теории FHO, показывают достаточно хорошее согласие с экспериментальными результатами. Аппроксимация времен релаксации из [20] дает удовлетворительное согласие с экспериментальными данными для низких температур (значения одного порядка) и имеет тенденцию к недооценке времени релаксации с ростом T . Основное различие получается, когда вероятности перехода рассчитываются на основе теории SSH. Общее время колебательной релаксации, рассчитанное с условиями релаксации HMT SSH, примерно на два порядка меньше по сравнению с экспериментальными результатами.

На основе этого анализа модель НМТ с вероятностями перехода FHO рассматривается как эталон для дальнейшей проверки и сравнения.

Столь быстрая колебательная релаксация для случая вероятностей SSH-переходов весьма удивительна. В наших предыдущих исследованиях мы обсуждали поведение колебательных температур при различных начальных условиях, и было обнаружено, что релаксация в антисимметричной моде идет намного медленнее, чем в других модах, при использовании вероятностей SSH. Чтобы понять причину, мы провели дополнительные расчеты распределения полной колебательной энергии при различных подходах и сравнили их с величиной $E_{\text{vibr}}(\tau_{\text{vibr}})$, используемой для определения времени колебательной релаксации (29), см. рис. 4. Хорошо видно, что использование вероятностей SSH-переходов приводит к двухстадийной релаксации. Основной (быстрый) канал обусловлен быстрыми переходами VT_2 в связанной (симметричной+деформационной) моде. На этом быстром этапе достигается общее время релаксации, рассчитанное по формуле (29). Квазистационарное (QSS) распределение энергии, установившееся за счет VT_2 -обмена, существует до нескольких микросекунд, а затем начинается медленная стадия, обусловленная межмодовыми VV -обменами. Для других моделей распределения энергии QSS не наблюдается, и видны плавные постоянно возрастающие энергетические профили. Таким образом, можно сделать вывод, что для модели SSH релаксация в антисимметричной моде за счет межмодовых переходов VV_{2-3} и VV_{1-2-3} действительно происходит значительно медленнее, но ее вклад в общее изменение колебательной энергии невелик.

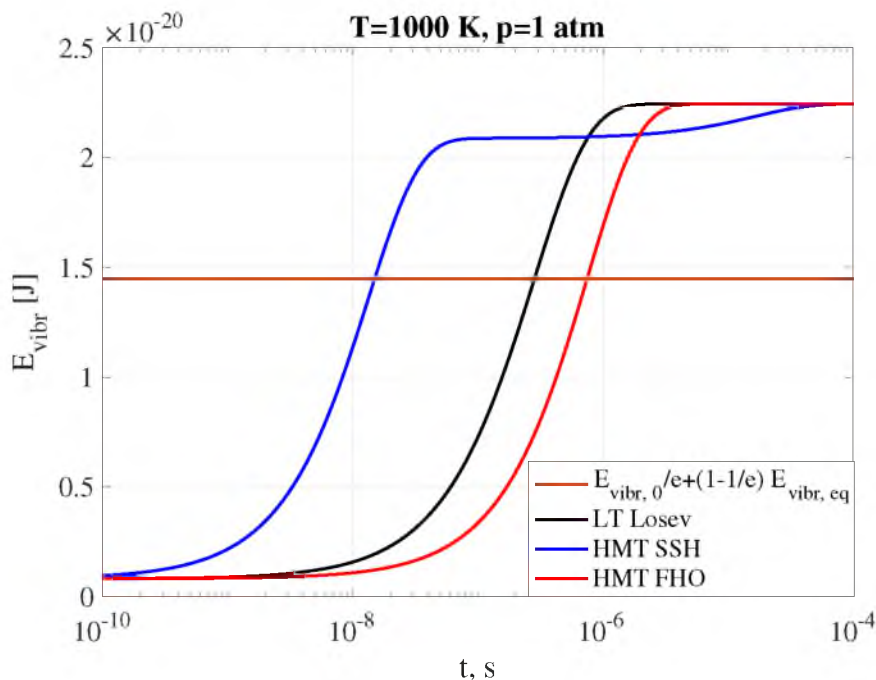


Рисунок 4 — Профили полной колебательной энергии в зависимости от t для начальных условий $p = 1$ атм, $T = 1000$ К. Энергия, соответствующая уравнению (29), изображена прямой линией.

1.2.4 Оценка моделей для различных начальных условий

Проведена оценка различных моделей для задачи колебательной релаксации CO_2 в пространственно-однородной задаче. Для охвата возможных взаимосвязей между температурой газа и колебательными температурами используется несколько тестовых случаев (ТС) с различными начальными условиями:

- ТС 1: $T(0) = 2000 \text{ K}$, $T_{12}(0) = T_3(0) = T_v(0) = 1800 \text{ K}$, $p = 100 \text{ Pa}$;
- ТС 2: $T(0) = 1800 \text{ K}$, $T_{12}(0) = T_3(0) = T_v(0) = 2000 \text{ K}$, $p = 80 \text{ Pa}$;
- ТС 3: $T(0) = 2800 \text{ K}$, $T_{12}(0) = 1500 \text{ K}$, $T_3(0) = 2000 \text{ K}$, $p = 100 \text{ Pa}$;
- ТС 4: $T(0) = 2800 \text{ K}$, $T_{12}(0) = 2000 \text{ K}$, $T_3(0) = 1500 \text{ K}$, $p = 100 \text{ Pa}$;
- ТС 5: $T(0) = 400 \text{ K}$, $T_{12}(0) = 484 \text{ K}$, $T_3(0) = 1067 \text{ K}$, $p = 40 \text{ Pa}$;
- ТС 6: $T(0) = 500 \text{ K}$, $T_{12}(0) = 504 \text{ K}$, $T_3(0) = 2036 \text{ K}$, $p = 1376 \text{ Pa}$;
- ТС 7: $T(0) = 700 \text{ K}$, $T_{12}(0) = 1143 \text{ K}$, $T_3(0) = 1185 \text{ K}$, $p = 2490 \text{ Pa}$.

Первый набор начальных условий ТС 1 соответствует изначально горячему газу, который находится за ударной волной. Вторым случаем ТС 2 воспроизводит начальное колебательное возбуждение, которое можно наблюдать, например, при течениях в соплах. Тестовые случаи ТС 3 и ТС 4 с горячим газом и различным колебательным возбуждением связанных и антисимметричных мод являются более или менее произвольными и предназначены для проверки моделей в некоторых нестандартных ситуациях. Тестовые случаи 5, 6 и 7 соответствуют условиям разряда: ТС 5 тлеющему разряду [32], ТС 6 капиллярному разряду [33] и ТС 7 импульсному разряду [34].

Подробный анализ всех перечисленных выше тестовых примеров обсуждается в нашей работе [17]. Далее мы кратко перечислим основные результаты.

1.2.4.1 Двухтемпературная модель

В двухтемпературном случае основным фактором, влияющим на точность определения скорости релаксации колебательной энергии, является модель вероятностей VT-переходов. При отсутствии межмодового обмена энергией все подходы, предложенные в разделе 1.2.2 для оценки скоростей релаксации, дают примерно одинаковые результаты. Поэтому можно рекомендовать простую и эффективную модель Ландау–Теллера, если для моделирования течения выбирается двухтемпературная модель. Ситуация, однако, меняется в трехтемпературном случае, когда разные моды колебаний CO_2 рассматриваются отдельно. Поэтому принято решение дальнейшее моделирование и сравнение выполнять с использованием трехтемпературного подхода.

1.2.4.2 Трехтемпературная модель

Подход кинетической теории МТ и гибридный подход дают почти одинаковые результаты для всех температур. Согласно [13], последний подход практически эквивалентен

тен полному поуровневому моделированию и поэтому может рассматриваться как эталон. Следовательно, реализация сокращенной модели МТ (14) выгодна, поскольку она точна и эффективна в вычислительном отношении, обеспечивая ускорение моделирования до 30% по сравнению с полной моделью НМТ. Однако, результаты, основанные на модели Ландау–Теллера с однотемпературными временами релаксации, показывают значительные расхождения по сравнению с моделью НМТ. Влияние времени релаксации слабое, так как в данных условиях обе модели дают близкие результаты для τ_{VT_2} , $\tau_{VV_{2-3}}$ [24].

Обе модели, основанные на однотемпературных временах релаксации, дают близкие распределения температур и довольно небольшие различия в температурах T_{12} и T_3 . В то же время НМТ и многотемпературная модель (14), основанная на вероятностях ФНО, показывают существенно разные скорости релаксации в симметрично-деформационной и антисимметричной модах. Этот эффект объясняется особенностями межмодовых обменов. На этом этапе можно сделать вывод, что исходная модель Ландау–Теллера (22) не воспроизводит межмодовые обмены и, следовательно, не может быть рекомендована в трехтемпературном подходе.

Теперь обсудим, дает ли модифицированная модель ЛТ (21), основанная на линеаризованной теории, лучшее согласие с результатами НМТ. Мы сравнили результаты для модели ЛТ, основанной на однотемпературных и многотемпературных временах релаксации, с результатами, полученными в рамках модели кинетической теории (14). Использование этой модифицированной модели дает некоторое улучшение общей скорости релаксации, а профили колебательной температуры качественно аналогичны профилям, полученным с помощью модели МТ ФНО. Тем не менее, расхождение не является незначительным. Поэтому мы рекомендуем использовать модель МТ ФНО, а не модифицированную формулу Ландау–Теллера, хотя в вычислительном отношении модель ЛТ намного эффективнее.

Теперь кратко обсудим тестовые примеры ТС 3 и ТС 4 с разными начальными колебательными температурами. Применяется наиболее надежный подход НМТ. Наблюдается сильное влияние межмодовых VV-обменов на процессы релаксации, приводящие к качественно иным профилям температуры. Для вероятностей перехода SSH межмодовые обмены практически заморожены до десятков и сотен микросекунд. В этом диапазоне преобладает релаксация VT. При ТС 3 релаксация антисимметричной моды практически не влияет на температуру газа после того, как он придет в равновесие с температурой симметрично-деформационных колебаний. При ТС 4 наблюдается квазистационарное распределение температуры в середине зоны релаксации ($10^{-5} < t < 10^{-4}$) с последующим дальнейшим снижением температуры за счет поздней релаксации асимметричной моды. Для ТС 4 первое падение T из-за переходов VT_2 соответствует 81% общего изменения температуры, тогда как VV_{2-3} и VV_{1-2-3} переходы вызывают следующее падение T на 19%. Для моделирования ТС 3 на основе модели SSH вклад межмодовых процессов в изменение температуры значительно меньше.

При применении модели ФНО можно увидеть совершенно другую картину релаксации. Конкуренция различных межмодовых процессов в начале релаксации приводит к перераспределению колебательной энергии, слабо влияющему на температуру газа. Затем,

через несколько микросекунд, начинается совместный процесс VT и межмодовой VV релаксации, приводящий к достижению конечного равновесия. Таким образом, использование различных моделей вероятностей перехода может изменить основные механизмы релаксации.

1.2.5 Выводы

Колебательная кинетика углекислого газа изучалась на основе нескольких усовершенствованных моделей: гибридной многотемпературной модели, основанной на осредненных значениях поуровневых релаксационных членов, многотемпературной модели кинетической теории и различных модификаций модели Ландау–Теллера. Реализованы два набора поуровневых коэффициентов скоростей переходов, SSH и FHO, а также экспериментально измеренные времена релаксации в рамках подхода Ландау–Теллера. Оценено влияние нескольких факторов на релаксацию пространственно-однородного CO₂: 1) уровня сложности модели; 2) однотемпературного и многотемпературного представления времен релаксации; 3) модели вероятностей перехода.

Мы показали, что трехтемпературная модель скоростей релаксации колебательной энергии, основанная на теории Чепмена–Энскога, может быть рекомендована как точная и надежная альтернатива поуровневому моделированию.

Ключевым фактором, влияющим на релаксацию, является модель вероятностей перехода. Наилучшее согласие с экспериментальными значениями полного времени колебательной релаксации получено для модели FHO. Модель SSH сильно завышает общую скорость релаксации и в то же время занижает скорость межмодового колебательного обмена энергией. Это приводит к несвязанным двухступенчатым механизмам релаксации в низкотемпературных условиях: квазистационарные распределения сначала устанавливаются в результате VT-релаксации в деформационной моде, а затем медленно приходят к равновесию через межмодовые переходы. При использовании модели FHO механизм релаксации совершенно иной: обмены VT и межмодовые VV сильно связаны, и общая скорость релаксации значительно выше. Поэтому использование различных моделей вероятностей переходов может заметно изменить теоретические предсказания механизмов релаксации в многоатомных газах. Для модели FHO имеет место следующая иерархия времен релаксации: $\tau_{VV_{2-3}} \sim \tau_{VV_{1-2-3}} < \tau_{VT_2}$, тогда как подход SSH дает другое соотношение: $\tau_{VT_2} < \tau_{VV_{1-2-3}} < \tau_{VV_{2-3}}$.

Отметим, что более точная и современная модель FHO вычислительно существенно затратнее, чем SSH. Поэтому на следующем этапе проекта для ускорения расчетов по модели FHO в гибридном и поуровневом подходах планируется использовать методы машинного обучения, разработанные на данном этапе для модели SSH (см. раздел 2.2).

1.3 Моделирование бинарной смеси O₂–O за отраженной ударной волной в поуровневом приближении

Для решения задачи релаксации за отражённой ударной волной был использован поуровневый подход, основанный на совместном решении уравнений газовой динамики и уравнений баланса заселённостей каждого колебательного состояния молекул [35]. Данный подход отлично зарекомендовал себя в качестве точного инструмента для описания неравновесных течений [36, 37], однако он требует больших вычислительных затрат и поэтому должен заранее пройти тщательную валидацию на простых задачах. Наиболее распространёнными для этой цели являются задачи о пространственно однородной релаксации [38] и об одномерном установившемся течении за фронтом ударной волны [36, 37]. Последняя задача особенно удобна тем, что для нее возможно сравнение результатов с данными экспериментов в ударных трубах. Было проведено моделирование течения кислорода за отражённой ударной волной в условиях [39], сравнение с экспериментальными данными, анализ влияния релаксации за прямой ударной волной на параметры течения и выбор модели, дающей лучшее согласие с экспериментом.

1.3.1 Теоретическая модель

В данной задаче рассматривается течение невязкой нетеплопроводной бинарной газовой смеси O₂/O за фронтом отражённой ударной волны с учётом колебательной релаксации и химических реакций. Релаксация моделировалась на основе нулевого приближения метода Чепмена–Энскога в точной поуровневой постановке [35], позволяющей детально описать сильнонеравновесную физико-химическую кинетику. Система уравнений для макропараметров включает уравнения баланса для числовых плотностей молекул и атомов

$$v \frac{dn_i}{dx} + n_i \frac{dv}{dx} = R_i^{\text{vibr}} + R_i^{\text{react}}, \quad i = 0, 1, \dots, l, \quad (31)$$

$$v \frac{dn_a}{dx} + n_a \frac{dv}{dx} = -2 \sum_i R_i^{\text{react}}, \quad (32)$$

а также уравнения сохранения массы, импульса и энергии

$$\rho v = \text{const}, \quad (33)$$

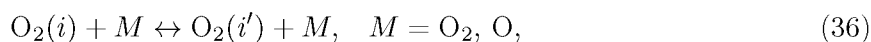
$$\rho v^2 + p = \text{const}, \quad (34)$$

$$\frac{E + p}{\rho} + \frac{v^2}{2} = \text{const}, \quad (35)$$

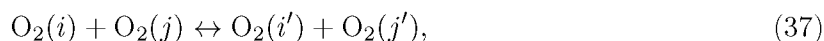
где v — макроскопическая скорость газа, n_i — числовая плотность молекул кислорода на i -м колебательном уровне, n_a — числовая плотность атомов кислорода, R_i^{vibr} и R_i^{react} — релаксационные члены, описывающие изменение заселённости колебательных уровней молекул и числовой плотности атомов вследствие процессов колебательного энергообмена и химических реакций, l — максимальный колебательный уровень молекулы, ρ и p — плотность и давление газа, E — полная энергия на единицу объёма.

Релаксационные члены R_i^{vibr} и R_i^{react} определяются коэффициентами скорости физико-химических процессов, протекающих в газодинамическом масштабе времени. Используемая кинетическая схема аналогична рассмотренной в работах [36, 37] и включает в себя

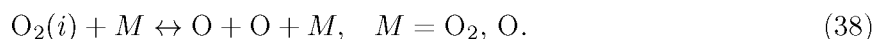
переходы колебательной энергии в поступательную и обратно при столкновении с частицей M (VT-обмены)



обмены колебательной энергией при столкновении молекул (VV-обмены)



а также реакцию диссоциации и обратную к ней реакцию рекомбинации при столкновении с молекулой или атомом



Здесь i, j — колебательные уровни молекул O_2 . Колебательные энергообмены описывались с использованием обобщённой теории Шварца–Славского–Герцфельда (SSH-теория) [16] и модели нагруженного гармонического осциллятора (ФНО) [40] с учётом только одно-квантовых переходов. Процессы диссоциации описывались с использованием модели Маррона–Гринора [9] с наиболее распространёнными в литературе [36] значениями параметра $U = D/6k, 3T, \infty$, а также параметрами, предложенными в работах [41, 42]. Здесь D — энергия диссоциации молекулы, k — постоянная Больцмана, T — температура газа. Параметры закона Аррениуса были взяты из работ [41, 43]. Колебательная энергия вычислялась по модели ангармонического осциллятора.

Ключевое отличие постановки задачи от работ [36, 37] — моделирование не только прямой, но и отражённой ударной волны, что позволяет провести сравнение с недавним экспериментальным исследованием кинетики кислорода в ударной трубе [39]. Преимущество экспериментов за отраженными УВ состоит в том, что в них газ нагревается значительно сильнее, что даёт возможность провести валидацию теоретических моделей при более высоких температурах, характерных для гиперзвуковых течений. Однако теоретическое описание течения вызывает заметные сложности. Так, отражённая волна проходит через нагретый прямой УВ неравновесный газ, в котором не завершились процессы релаксации. В работе [44] предложены различные пути описания газа между прохождением прямой и отражённой ударных волн. Одним из них является предварительное моделирование частичной релаксации за прямой УВ в течение промежутка времени t_r между прохождением прямой и обратной УВ, а затем пересчёт параметров за отражённой УВ и моделирование основной задачи о релаксации. Под "частичной" релаксацией авторы данного исследования понимают незавершённый процесс релаксации, когда газ ещё не успевает выйти на равновесие; при этом в кинетическую схему включены все процессы. В то же время авторами эксперимента [39] было использовано предположение о том, что релаксация за прямой УВ полностью заморожена. В настоящей работе проведено моделирование в обеих постановках. Для пересчёта параметров непосредственно за фронтом ударной волны использовались законы сохранения (33)–(35); при этом предполагалось, что релаксация по поступательным и вращательным степеням свободы завершается во фронте УВ, а химическая и колебательная релаксация — заморожена. Отличие для модели с учётом релаксации заключается в том, что в качестве начальных данных для расчёта параметров за отражённой УВ используются

неравновесные макропараметры, полученные при решении задачи о частичной релаксации до момента времени t_r .

Так как при учете релаксации макропараметры меняются после прямой УВ с течением времени, то встаёт вопрос о корректности использования стационарной постановки для решения данной задачи. Детальные оценки по результатам расчётов, позволяющие подтвердить приемлемость предположения о стационарности течения, представлены в следующем параграфе.

Рассмотрим алгоритм расчета времени t_r . На рис. 5 представлена $x-t$ диаграмма, аналогичная рис. 2 работы [39]. Диаграмма позволяет наглядно понять движение газа в области экспериментальных наблюдений и иллюстрирует метод поиска t_r . В эксперименте спектроскопические детекторы были установлены на расстоянии $x_d = 5$ мм от торцевой стенки трубы. Прямая УВ (зелёная линия) встречает некоторый объём невозмущённого газа в точке А, проходит расстояние x_g до линии детектора (жёлтая линия), затем расстояние x_d до торцевой стенки, отражается и проходит обратно расстояние x_d до зоны наблюдения в точке В (красная линия — отражённая УВ). Это происходит за время t_r . За это же время находившийся в точке А объём газа проходит расстояние x_g до точки В на линии детектора и встречается с отражённой УВ в области наблюдения. Скорость спутного течения U_g за прямой УВ меняется незначительно. Находя её из законов сохранения и предполагая постоянной, а также взяв значения скорости прямой U_{is} и отражённой U_{rs} ударных волн из эксперимента, находим длину релаксации.

Время $t_r = \frac{x_g}{U_g}$ складывается из времени $t_{in1} = \frac{x_g}{U_{is}}$, за которое прямая УВ проходит расстояние от точки А до линии детектора; времени $t_{in2} = \frac{x_d}{U_{is}}$, за которое прямая УВ проходит от линии детектора до торцевой стенки, и времени $t_{rf} = \frac{x_d}{U_{rs}}$, за которое отражённая УВ проходит от торцевой стенки до линии детектора:

$$\frac{x_g}{U_g} = t_r = t_{in1} + t_{in2} + t_{rf} = \frac{x_g}{U_{is}} + \frac{x_d}{U_{is}} + \frac{x_d}{U_{rs}}. \quad (39)$$

Приравнивая левую и правую части равенства, получим выражение

$$x_g \left(\frac{1}{U_g} - \frac{1}{U_{is}} \right) = x_d \left(\frac{1}{U_{is}} + \frac{1}{U_{rs}} \right) \quad (40)$$

и определим расстояние x_g :

$$x_g = \frac{U_{is} + U_{rs}}{U_{is} - U_g} \frac{U_g}{U_{rs}} x_d. \quad (41)$$

Таким образом, для t_r получаем формулу

$$t_r = \frac{U_{is} + U_{rs}}{U_{is} - U_g} \frac{1}{U_{rs}} x_d. \quad (42)$$

Так как течение считается установившимся, и интегрирование системы уравнений (31)–(32), (34)–(35) проводится по расстоянию от фронта УВ x , то для прямой волны промежуток интегрирования находится как $x_{is}^{int} = t_r U_{is}$.

Авторами эксперимента было также показано, что пренебрежение движением газа относительно детекторов после прохождения отражённой волны (точки В и С на рис. 5) не вносит заметной ошибки в результаты измерений (см. параграф П.С.2 и рис. 2 и 3 [11]).

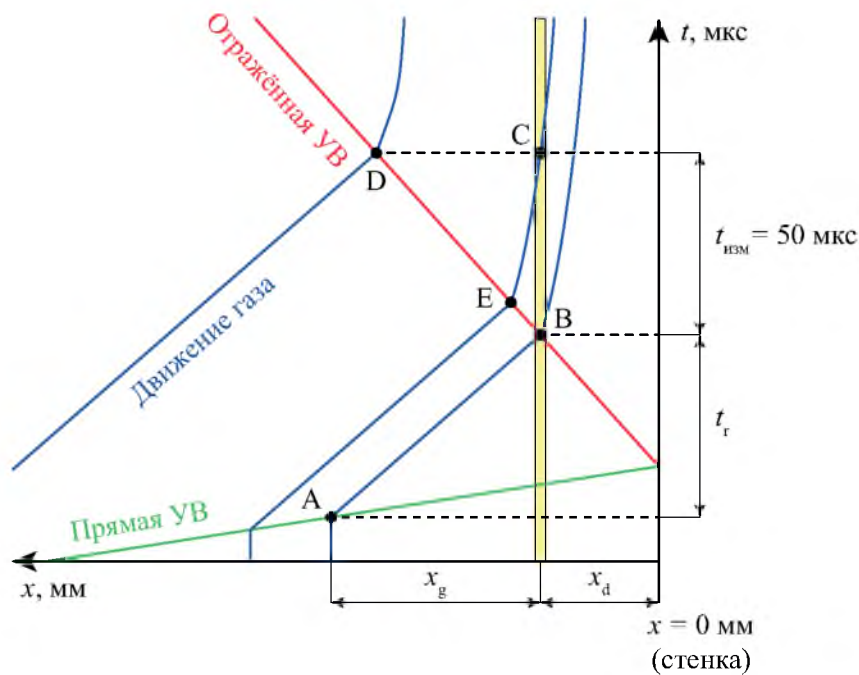


Рисунок 5 — $x-t$ диаграмма, демонстрирующая движение ударных волн и газа около зоны наблюдения в экспериментальной установке.

1.3.2 Результаты

Численное моделирование жесткой системы обыкновенных дифференциальных уравнений (31)–(35) осуществлялось методом Рунге–Кутты с переменным размером шага (ode15s, MATLAB) для условий экспериментов в чистом кислороде из работы [39]. Начальные условия и параметры за фронтом отражённой УВ представлены в табл. 5. В настоящей работе подробное сравнение выполнено для экспериментальных случаев 1 и 6, поскольку для них в оригинальной работе [39] предоставлены наиболее полные данные о результатах измерений.

С целью оценить корректность стационарной постановки задачи и понять, насколько сильно меняются макропараметры в набегающем на отражённую УВ потоке, было дополнительно проведено более длительное моделирование течения за прямой УВ, без взаимодействия с отражённой. Сравнение было проведено для момента времени t_r и момента времени $t_r + 50$ мкс (50 мкс — время экспериментальных измерений). Такое сравнение показывает, насколько изменился встреченный отражённой УВ газ за время измерений (точки В и D на $x-t$ диаграмме рис. 5). Наибольшее изменение макропараметров составило 7%. В реальной задаче разница ещё меньше, так как моделируется проход отражённой УВ через газ на отрезке В–Е рис. 5. Также стоит отметить, что скорость прямой УВ в трубе изменялась незначительно. Так, авторы работы [39] приводят оценку её изменения меньше 1% для рабочей части длиной 10 м. Для сравнения, расстояние x_g по нашим оценкам не превышает 10 см. Это даёт основание считать, что за время измерений параметры газа изменяются незначительно, и предложенная в работе стационарная постановка подходит для моделирования задачи и качественной оценки влияния учёта релаксации между ударными волнами.

Таблица 5 — Экспериментальные данные [39]

No.	p_{fill} , Торр	p^0 , Торр	T_{tr}^0 , К	U_{is} , м/с	U_{rs} , м/с
1	0.13	57	6230	2220	770
2	0.19	89	6300	2230	760
3	0.13	63	6800	2320	800
4	0.08	37	6890	2340	810
5	0.05	30	7340	2410	830
6	0.07	41	7940	2510	870
7	0.04	26	8750	2640	910
8	0.05	34	9560	2760	950

В эксперименте [39] проводились непосредственные измерения давления и скорости волны с помощью пьезоэлектрических датчиков давления, расположенных по длине трубы и в зоне измерений, а значения колебательной температуры и концентрации O_2 были получены косвенным образом из обработки спектроскопических измерений в предположении о замороженной релаксации. Поступательная температура вычислялась из законов сохранения, а числовая плотность для 5-го и 6-го колебательных уровней высчитывалась согласно распределению Больцмана, исходя из предположения, что на низких уровнях влияние неравновесности невелико.

Таблица 6 — Давление p^0 за отражённой ударной волной и время t_r

No.	Без учета релаксации		С учетом релаксации		[39]	Время между волнами t_r , мкс
	p^0 , Торр	Отклонение от [39], %	p^0 , Торр	Отклонение от [39], %	p^0 , Торр	
1	50	12	56	2	57	47
2	72	19	85	5	89	48
3	55	13	64	2	63	46
4	34	10	39	5	37	45
5	23	23	25	17	30	44
6	35	15	41	0	41	43
7	22	15	26	0	26	41
8	31	9	37	9	34	40

Представляет интерес оценка влияния релаксационных процессов за прямой ударной волной на макропараметры смеси за отражённой УВ. Так как давление измерялось непосредственно в эксперименте, а не вычислялось путем последующей обработки данных, целесообразно именно для него в первую очередь провести сравнение. Результаты сравнения измеренного и рассчитанного давления p^0 за фронтом отражённой УВ представлены в табл. 6. Сравнение произведено для случаев с учётом неравновесности потока при про-

хождении отражённой УВ и без учёта релаксации за прямой ударной волной. Также в таблице приведены значения времени t_r , использованные при решении задачи о частичной релаксации за прямой УВ. Расчёты были проведены с использованием различных значений параметра U обобщённой модели Маррона–Тринора (МТ), однако значения p^0 практически не зависят от выбора параметра. Это связано с тем, что, в отличие от колебательной релаксации, диссоциация за прямой УВ оказывается замороженной ввиду низкой температуры. Анализ таблицы показывает, что значения давления p^0 , полученные с учётом релаксации, гораздо ближе к экспериментальным данным, нежели значения, полученные без учёта релаксации. Таким образом, учёт отклонения от равновесия при моделировании отражённой УВ является важным фактором при сопоставлении с экспериментом.

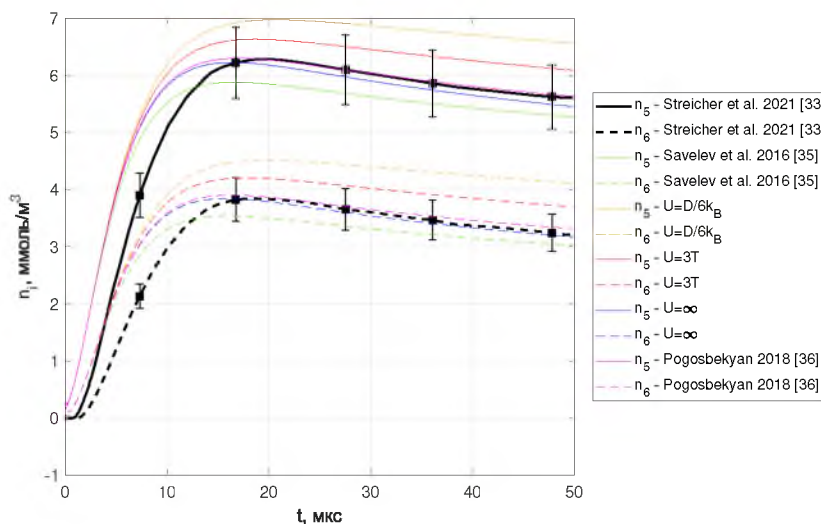


Рисунок 6 — Изменение концентрации молекул O_2 на 5-м и 6-м колебательных уровнях с течением времени для начальных условий №1 при учёте релаксации до отражённой УВ.

На рис. 6 приведено изменение числовой плотности n_i для 5-го и 6-го колебательных уровней молекулы O_2 в зависимости от времени в случае учёта процессов релаксации после прямой ударной волны. Для вычисления коэффициентов скорости VT- и VV-обмена использовалась модель SSH [16]. Коэффициенты скорости диссоциации были рассчитаны с использованием пяти различных значений параметра U модели Маррона–Тринора. Наилучшее совпадение с экспериментом на временах, больших 10 мкс, обеспечивают модели с параметром $U = \infty$ и значениями U , представленными в работах [41] и [42]. Вблизи фронта УВ (до 10 мкс) рассчитанные заселённости существенно выше, чем полученные на основе бoльцмановского распределения экспериментальные данные [39] даже с учётом погрешности измерений. Это можно объяснить различием в начальных распределениях, см. рис. 7. Релаксация за прямой УВ существенно заселяет верхние колебательные состояния по сравнению со случаем замороженной релаксации; к моменту прихода отражённой УВ газ

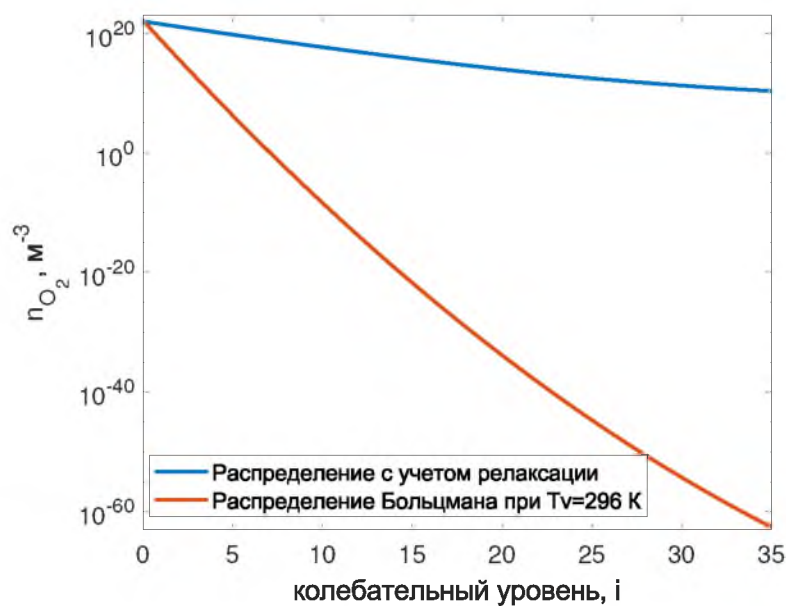


Рисунок 7 — Распределение по колебательным уровням в момент времени перед прохождением отражённой ударной волны.

оказывается гораздо более возбужденным, и это оказывает заметное влияние на процессы за отражённой УВ.

На рис. 8 приведена зависимость колебательной температуры T_v от времени в сравнении с экспериментальными данными для случаев с учётом и без учёта частичной релаксации за прямой УВ. Колебательная температура в поуровневом приближении вычисляется по формуле $T_v = \varepsilon_1 / (k \ln(n_0/n_1))$ (ε_1 — колебательная энергия первого уровня). Модель FHO предсказывает слишком быструю колебательную релаксацию по сравнению с экспериментом. Возможно, что это связано с применением упрощённой модификации модели, не учитывающей трёхмерный характер столкновения и влияние вращательного возбуждения; более точная модель FHO-FR, предложенная в работах [45, 46], будет использована в дальнейших исследованиях. Модель SSH в целом хорошо описывает процесс релаксации. Что касается модели диссоциации, то во всех случаях наилучшее согласие с экспериментом даёт модель MT с параметром $U = 3T$. Отметим, что результаты, полученные для случая без учёта частичной релаксации до отражённой УВ, находятся в лучшем согласии с данными [39] для колебательной температуры, причём в этом случае хорошо описывается и величина, и положение максимума T_v . Однако это не означает, что частичной релаксацией следует пренебрегать, а просто показывает, что при одинаково заданных начальных условиях мы можем получить хорошее совпадение с [39]. При этом для оценки роли релаксации за прямой УВ мы рекомендуем опираться на сравнение с давлением, непосредственно измеренным в эксперименте, а не с другими параметрами, полученными из экспериментальных данных косвенно при различных предположениях.

На рис. 9 приведено изменение концентрации молекул кислорода за фронтом отражённой УВ. В случае, учитывающем частичную релаксацию за прямой УВ (рис. 9а, 9с),

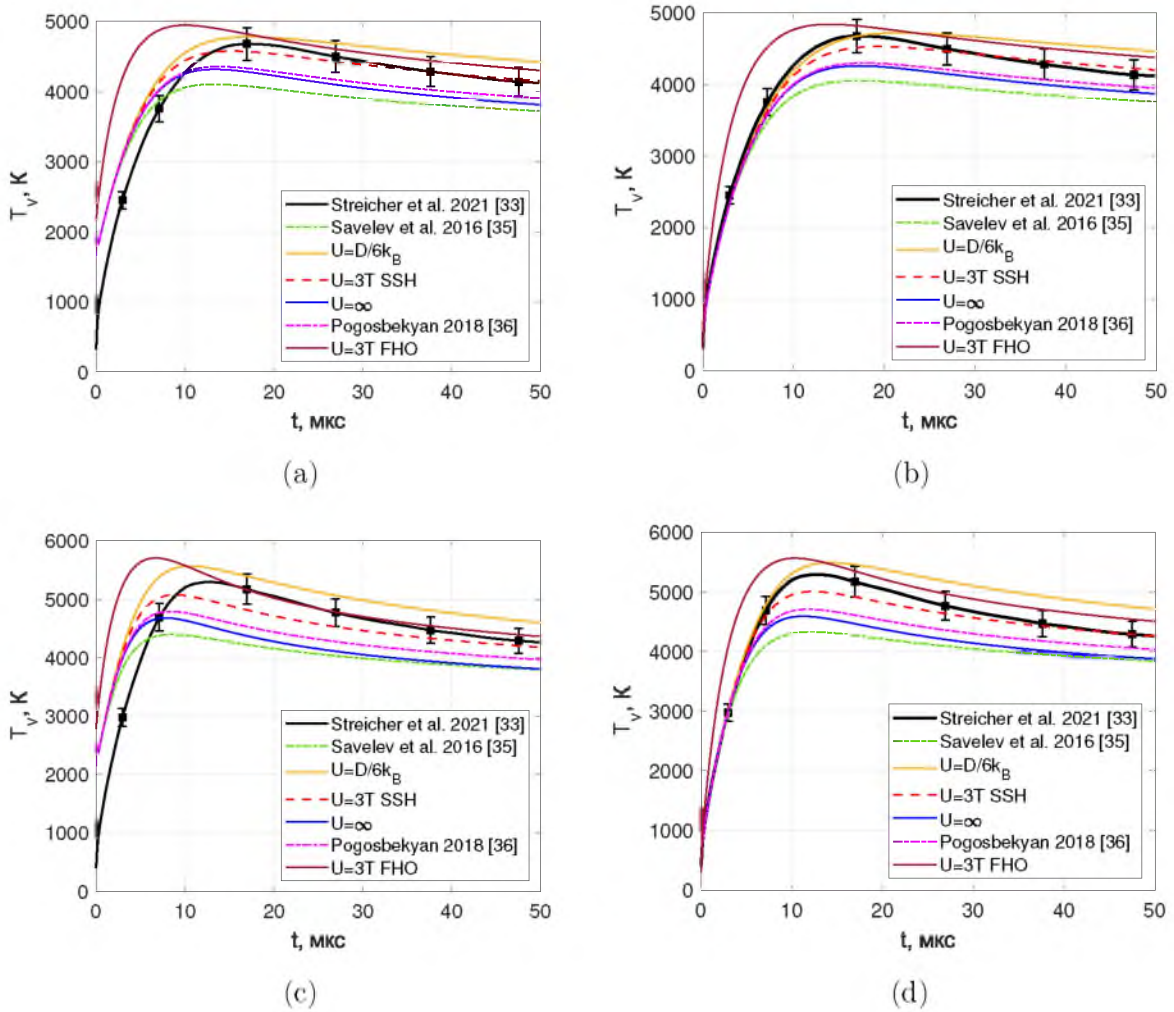


Рисунок 8 — Изменение колебательной температуры газа за фронтом отражённой ударной волны с течением времени для начальных условий №1 (8a, 8b) и №6 (8c, 8d) с учётом релаксации после прямой ударной волны (8a, 8c) и без учёта (8b, 8d).

удовлетворительное согласие с экспериментом дают значения параметра $U = D/6k$, $U = 3T$. Если не учитывать релаксацию, (рис. 9b, 9d), то лучшее совпадение с экспериментом даёт значение модифицированного параметра U [41, 42] и $U = \infty$. Интересно отметить, что начальная концентрация молекул кислорода за отражённой УВ отличается для случаев с учётом и без учёта частичной релаксации. Это объясняется различием давлений (см. таблицу 6). При учёте релаксации давление хорошо согласуется с экспериментальным, поэтому и начальные концентрации совпадают. Однако для колебательной температуры наблюдается противоположная тенденция: начальные значения лучше согласуются в случае замороженной релаксации за прямой УВ. Такая противоречивая картина подчёркивает два аспекта: 1) целесообразность доработки методики пересчёта параметров из спектроскопических данных с учётом частичной релаксации; 2) важную роль процессов релаксации после прямой ударной волны. Следует отметить, что для случаев с замороженной и частичной релаксацией рекомендации по выбору модели диссоциации могут заметно различаться.

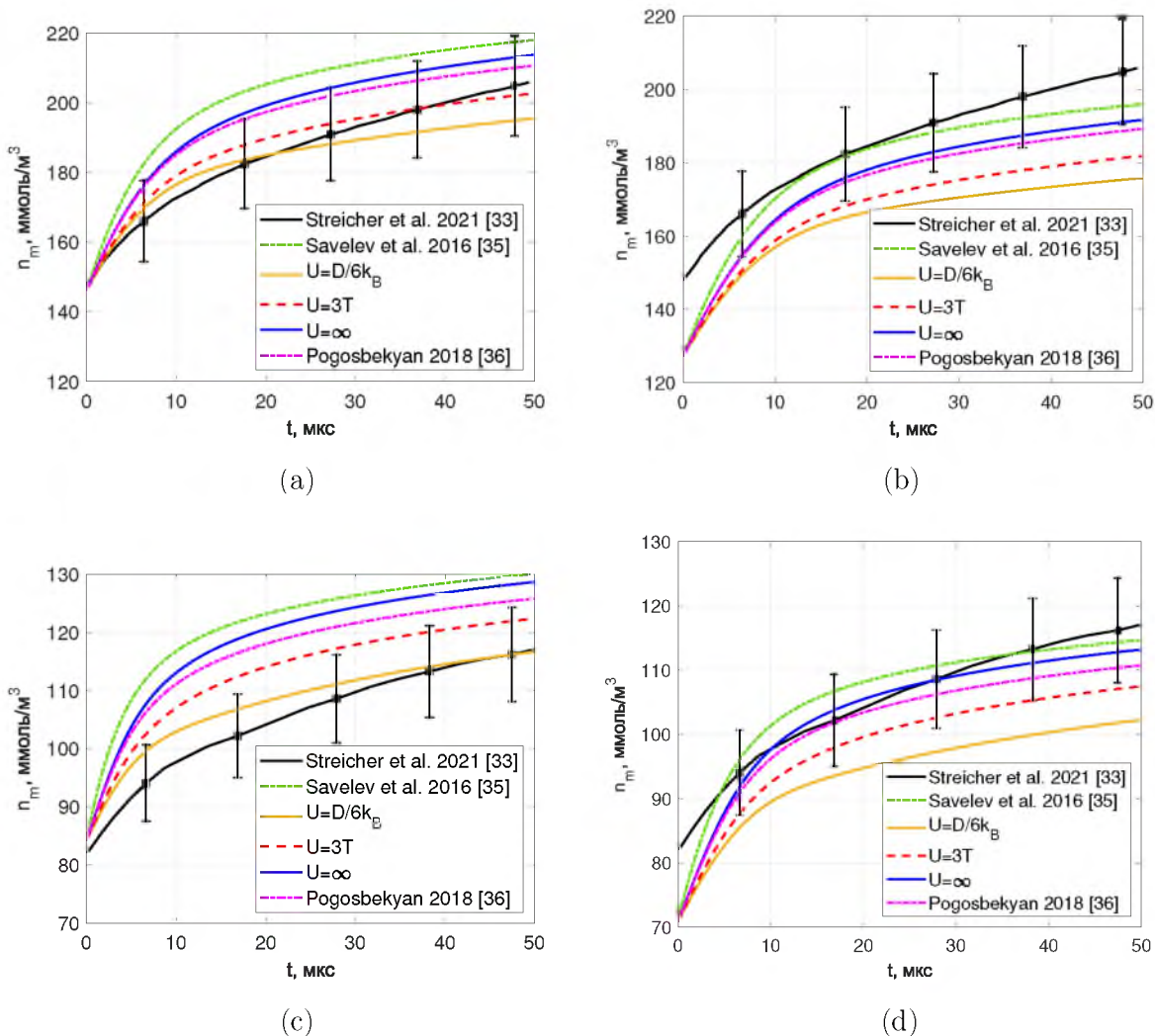


Рисунок 9 — Изменение концентрации молекул кислорода за фронтом отражённой ударной волны с течением времени для начальных условий №1 (9а, 9б) и №6 (9с, 9д) с учётом релаксации после прямой ударной волны (9а, 9с) и без учёта (9б, 9д).

1.3.3 Выводы

В рамках поуровневой модели проведено численное моделирование течения кислорода за фронтом отражённой ударной волны в условиях, реализованных экспериментально в ударной трубе. Расчёты проводились с учётом и без учёта частичной релаксации газа в промежутке времени между прохождением прямой и отражённой волн. Использовались две модели описания колебательной кинетики и пять значений параметра U в модели Маррона–Тринора; проведено сравнение с экспериментом. В целом, наиболее удовлетворительное согласие с экспериментальными данными для всех газодинамических параметров получено для модели SSH в сочетании с моделью Маррона–Тринора с параметром $U = 3T$. Показано, что учёт частичной релаксации за прямой ударной волной существенно влияет на профили колебательной температуры, давления и числовых плотностей кислорода и заселённости его колебательных состояний за отражённой УВ. В частности, давления, полученные с учётом частичной релаксации, значительно лучше совпадают с измеренными

по сравнению со случаем замороженной релаксации; такой же вывод сделан для начального значения концентрации за отражённой волной. С другой стороны, учёт частичной релаксации приводит к начальным значениям колебательной температуры, отличающимся от T_v , рассчитанной в [39] по данным спектроскопических измерений в предположении замороженных физико-химических процессов между прямой и отражённой УВ. Таким образом, полезно было бы провести дополнительный анализ спектроскопических данных, полученных в эксперименте, с целью разработки методики вычисления колебательной температуры, учитывающей тот факт, что отражённая волна проходит через колебательно возбужденный газ.

Результаты опубликованы в работе [47].

1.4 Моделирование процессов переноса в смеси $CO_2 - Ar$ в трехтемпературном приближении

Для описания процессов переноса и релаксации в разреженных газах есть два принципиальных подхода: поуровневый и многотемпературный. Мы остановимся на рассмотрении второго, так как он является более простым с точки зрения реализации (в этом подходе неравновесная кинетика описывается с помощью меньшего числа уравнений) и, следовательно, представляет больший практический интерес. Однако в процессе моделирования в трехтемпературном приближении возникает вычислительно затратный этап расчета коэффициентов переноса, и поэтому задача его оптимизации является актуальной. Мы ограничимся рассмотрением смеси $CO_2 - Ar$.

1.4.1 Уравнения для макропараметров

Замкнутая система уравнений динамики многокомпонентной смеси состоит из уравнений для концентраций химических компонентов, уравнений сохранения импульса и полной энергии и дополнительных релаксационных уравнений:

$$\frac{\partial n_{CO_2}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(n_{CO_2} (v + V_{CO_2}) \right) = 0, \quad (43)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v) = 0, \quad (44)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial P_{xx}}{\partial x} = 0, \quad (45)$$

$$\rho \left(\frac{\partial E}{\partial t} + v \frac{\partial E}{\partial x} \right) + \frac{\partial q}{\partial x} + P_{xx} \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad (46)$$

$$\rho_{CO_2} \left(\frac{\partial E_{12}}{\partial t} + v \frac{\partial E_{12}}{\partial x} \right) + \frac{\partial q_{12}}{\partial x} = R_{12} + E_{12} \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{CO_2} V_{CO_2}), \quad (47)$$

$$\rho_{CO_2} \left(\frac{\partial E_3}{\partial t} + v \frac{\partial E_3}{\partial x} \right) + \frac{\partial q_3}{\partial x} = R_3 + E_3 \frac{\partial}{\partial x} (\rho_{CO_2} V_{CO_2}). \quad (48)$$

Здесь ρ_c, n_c – плотность и концентрация частиц газа соответствующего химического сорта c , ρ – плотность смеси, v – скорость потока, p – давление газа, E, E_{12}, E_3 – полная энергия и энергии колебательных мод в единице массы газа, V_c – компоненты скорости диффузии, P_{xx} – единственная компонента тензора напряжений, входящая в уравнения в одномерной постановке, q, q_{12}, q_3 – компоненты векторов теплового потока и потоков колебательной энергии в различных модах, R_{12} и R_3 – скорости колебательной релаксации, k – постоянная Больцмана, T – температура поступательного движения частиц. Плотности и концентрации связаны между собой следующими соотношениями:

$$\rho = \rho_{CO_2} + \rho_{Ar}, \quad (49)$$

$$\rho_{CO_2} = m_{CO_2} n_{CO_2}, \quad (50)$$

$$\rho_{Ar} = m_{Ar} n_{Ar}, \quad (51)$$

$$n = n_{CO_2} + n_{Ar}. \quad (52)$$

Здесь m_c – масса частицы химического сорта c . Важно отметить, что мы не рассматриваем химические взаимодействия и превращения компонент смеси, поэтому в правых частях уравнений (43) и (44) отсутствуют релаксационные члены.

Также необходимо отметить, что при рассмотрении 1 – симметричной, 2 – деформационной и 3 – антисимметричной колебательных мод молекулы CO_2 мы вводим общую температуру T_{12} и энергию E_{12} для 1 и 2 мод вследствие того, что на практике происходит быстрое их уравнивание. Антисимметричная мода описывается собственной температурой T_3 и колебательной энергией E_3 . Переход к равновесию достигается за счет внутримодовых и межмодовых обменов колебательной энергией.

Мы не будем останавливаться на рассмотрении калорических уравнений состояния, скоростей колебательной релаксации. Ограничимся описанием только коэффициентов переноса.

1.4.2 Потокосые члены, тензор напряжений, диффузия

Теперь перейдем к рассмотрению потокосых членов, для нахождения которых потребуется рассчитывать коэффициенты переноса. Член потока энергии q задается выражением:

$$q = q_{tr,rot} + q_{12} + q_3 + q_{diff}. \quad (53)$$

Здесь:

$$q_{tr,rot} = -\lambda'(T, n_{CO_2}, n_{Ar}) \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (54)$$

$$q_{12} = -\lambda_{12}(T_{12}, T) \frac{\partial T_{12}}{\partial x}, \quad (55)$$

$$q_3 = -\lambda_3(T_3, T) \frac{\partial T_3}{\partial x}, \quad (56)$$

$$q_{diff} = \sum_c (\rho_c h_c V_c - p D_{T_c} d_c). \quad (57)$$

Где λ_{12} , λ_3 , λ' – коэффициенты теплопроводности (для колебательных и поступательно-вращательных процессов). Удельная энтальпия частиц соответствующих сортов:

$$h_{CO_2} = \frac{5}{2} \frac{kT}{m_{CO_2}} + E_{rot} + E_{12} + E_3, \quad (58)$$

$$h_{Ar} = \frac{5}{2} \frac{kT}{m_{Ar}}. \quad (59)$$

Выражения для скорости и коэффициентов диффузии:

$$V_c = - \sum_s D_{cs} d_s - D_{T_c} \frac{\partial}{\partial x} \ln T, \quad (60)$$

$$d_c = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{n_c}{n} \right) + \left(\frac{n_c}{n} - \frac{\rho_c}{\rho} \right) \frac{\partial}{\partial x} \ln p. \quad (61)$$

Выражение для тензора напряжений и основное уравнение МКТ:

$$P_{xx} = p - \left(\frac{4}{3} \eta(T) + \zeta(T) \right) \frac{\partial v}{\partial x}, \quad \text{где} \quad (62)$$

$$p = nkT. \quad (63)$$

Здесь η и ζ – коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости соответственно.

1.4.3 Коэффициенты переноса

Осталось записать выражения для коэффициентов переноса: сдвиговой вязкости, диффузии, термодиффузии, объемной вязкости. Кинетическая теория дает следующий результат:

$$\eta = \frac{kT}{2} \sum_c x_c b_{c,0}, \quad (64)$$

$$\zeta = -kT(x_{CO_2} f_{CO_2,10} + x_{Ar} f_{Ar,1}), \quad (65)$$

$$D_{cd} = \frac{1}{2n} d_{c,0}^d, \quad (66)$$

$$D_{T_{CO_2}} = -\frac{1}{2n} a_{CO_2,00}, \quad D_{T_{Ar}} = -\frac{1}{2n} a_{Ar,0}. \quad (67)$$

Здесь $x_c = n_c/n$, коэффициенты $b_{c,0}$, $d_{c,0}^d$, $a_{c,rp}$, $f_{c,rp}$ определяются из решения соответствующих систем линейных уравнений, которые определяются в следующем параграфе. Вернемся к вычислению коэффициентов теплопроводности:

$$\lambda' = \lambda_{tr} + \lambda_{rot}, \quad (68)$$

$$\lambda_{tr} = \frac{5}{4} k(x_{CO_2} a_{CO_2,10} + x_{Ar} a_{Ar,1}), \quad (69)$$

$$\lambda_{rot} = \frac{m_{CO_2} n_{CO_2} c_{rot}}{\sum_c \frac{x_c}{\mathcal{D}_{CO_2 c}}}, \quad (70)$$

$$\lambda_{12} = \frac{m_{CO_2} n_{CO_2} c_{12}}{\sum_c \frac{x_c}{\mathcal{D}_{CO_2 c}}}, \quad (71)$$

$$\lambda_3 = \frac{m_{CO_2} n_{CO_2} c_3}{\sum_c \frac{x_c}{\mathcal{D}_{CO_2 c}}}. \quad (72)$$

Здесь $c_{rot} = k/m_{CO_2}$ – удельная теплоемкость вращательных степеней свободы, c_{12} , c_3 – удельные теплоемкости колебательных степеней свободы. Запишем коэффициенты диффузии:

$$\mathcal{D}_{cd} = \frac{3kT}{16nm_{cd}} \frac{1}{\Omega_{cd}^{(1,1)}}. \quad (73)$$

Здесь $m_{cd} = m_c m_d / (m_c + m_d)$ – приведенная масса частиц сортов c и d , $\Omega_{cd}^{(1,1)}$ – стандартные Ω -интегралы.

1.4.4 Интегральные скобки

Здесь и далее будем использовать $\Omega_{cd}^{(i,j)}$ и $\Omega_c^{(i,j)}$ – стандартные Ω -интегралы. В нашей модели используется потенциал Леннарда-Джонса, и в соответствии с ним производится расчет этих интегралов. Также будем пользоваться следующими обозначениями: $y_c = \rho_c/\rho$ и $x_c = n_c/n$. Матрицы систем линейных уравнений составляются из интегральных скобок и будут описаны в следующем разделе.

1.4.4.1 Интегральные скобки Λ_{rp}^{cd} , H_{00}^{cd}

$$\Lambda_{00}^{cd} = -8x_c x_d m_{cd} \Omega_{cd}^{(1,1)}, \quad d \neq c, \quad (74)$$

$$\Lambda_{00}^{cc} = 8 \sum_{b \neq c} x_c x_b m_{cb} \Omega_{cb}^{(1,1)}, \quad (75)$$

$$\Lambda_{01}^{cd} = 4x_c x_d m_{cd} \frac{m_c}{m_c + m_d} \left(2\Omega_{cd}^{(1,2)} - 5\Omega_{cd}^{(1,1)} \right), \quad d \neq c, \quad (76)$$

$$\Lambda_{01}^{cc} = -4 \sum_{b \neq c} x_c x_b m_{cb} \frac{m_c}{m_c + m_b} \left(2\Omega_{cb}^{(1,2)} - 5\Omega_{cb}^{(1,1)} \right), \quad (77)$$

$$\Lambda_{11}^{cd} = -8x_c x_d \frac{m_{cd}^2}{m_c + m_d} \left(\frac{55}{4} \Omega_{cd}^{(1,1)} - 5\Omega_{cd}^{(1,2)} + \Omega_{cd}^{(1,3)} - 2\Omega_{cd}^{(2,2)} \right), \quad d \neq c, \quad (78)$$

$$\Lambda_{11}^{cc} = 8 \sum_{b \neq c} x_c x_b \frac{m_{cb}^2}{m_c + m_b} \left(\left(\frac{15m_c}{2m_b} + \frac{25m_b}{4m_c} \right) \Omega_{cb}^{(1,1)} + \frac{m_b}{m_c} \left(\Omega_{cb}^{(1,3)} - 5\Omega_{cb}^{(1,2)} \right) + 2\Omega_{cb}^{(2,2)} \right) + 4x_c^2 m_c \Omega_c^{(2,2)}, \quad (79)$$

$$\Lambda_{rp}^{cd} = \Lambda_{rp}^{dc}, \quad \forall c, d, r, p, \quad (80)$$

$$H_{00}^{cd} = \frac{16}{5} \frac{x_c x_d}{kT} \frac{m_c m_d}{(m_c + m_d)^2} \left(-\frac{10}{3} \Omega_{cd}^{(1,1)} + \Omega_{cd}^{(2,2)} \right), \quad d \neq c, \quad (81)$$

$$H_{00}^{cc} = \frac{16}{5} \sum_{c \neq b} \frac{x_c x_b}{kT} \frac{m_b}{(m_c + m_b)^2} \left(\frac{10}{3} \Omega_{cb}^{(1,1)} m_c + \Omega_{cb}^{(2,2)} m_b \right) + \frac{8}{5} \frac{x_c^2}{kT} \Omega_c^{(2,2)}, \quad (82)$$

1.4.4.2 Интегральные скобки $\beta_{rr'pp'}^{cd}$

$$\beta_{11}^{Ar-CO_2} = x_{Ar} x_{CO_2} \frac{m_{Ar} m_{CO_2}}{(m_{Ar} + m_{CO_2})^2} \left(m_{CO_2} c_{rot,CO_2} \frac{T}{p\tau_{CO_2}^{rot}} \frac{\Omega_{Ar-CO_2}^{(2,2)}}{\Omega_{CO_2}^{(2,2)}} - 16\Omega_{Ar-CO_2}^{(1,1)} \right), \quad (83)$$

$$\beta_{11}^{Ar-Ar} = x_{Ar} x_{CO_2} \frac{m_{Ar} m_{CO_2}}{(m_{Ar} + m_{CO_2})^2} \left(m_{CO_2} c_{rot,CO_2} \frac{m_{CO_2}}{m_{Ar}} \frac{T}{p\tau_{CO_2}^{rot}} \frac{\Omega_{Ar-CO_2}^{(2,2)}}{\Omega_{CO_2}^{(2,2)}} + 16\Omega_{Ar-CO_2}^{(1,1)} \right), \quad (84)$$

$$\beta_{0110}^{CO_2-Ar} = -\frac{1}{2} x_{Ar} x_{CO_2} m_{CO_2} c_{rot,CO_2} \frac{m_{CO_2}}{m_{Ar} + m_{CO_2}} \frac{T}{p\tau_{CO_2}^{rot}} \frac{\Omega_{Ar-CO_2}^{(2,2)}}{\Omega_{CO_2}^{(2,2)}}, \quad (85)$$

$$\beta_{0110}^{CO_2-CO_2} = -\frac{4T}{\pi} \sum_{b \neq CO_2} \frac{x_{CO_2} x_b}{\eta_{CO_2 b}} \frac{m_b}{m_{CO_2} + m_b} \frac{m_{CO_2} c_{rot,CO_2}}{\zeta_{CO_2}^{rot}} - \frac{4T x_{CO_2}^2}{\pi} \frac{m_{CO_2} c_{rot,CO_2}}{\eta_{CO_2} \zeta_{CO_2}^{rot}}, \quad (86)$$

$$\beta_{0011}^{CO_2-CO_2} = \frac{4T}{\pi} \sum_{b \neq CO_2} \frac{x_{CO_2} x_b}{\eta_{CO_2 b}} \frac{m_{CO_2} c_{rot,CO_2}}{\zeta_{CO_2}^{rot}} + \frac{4T x_{CO_2}^2}{\pi} \frac{m_{CO_2} c_{rot,CO_2}}{\eta_{CO_2} \zeta_{CO_2}^{rot}}, \quad (87)$$

$$\beta_{rr'pp'}^{cd} = \beta_{r'r'p'p}^{dc}, \quad \forall c, d, r, p. \quad (88)$$

Здесь использованы следующие обозначения:

$$\eta_{cd} = \frac{5}{8} \frac{kT}{\Omega_{cd}^{(2,2)}}, \quad \eta_c = \frac{5}{8} \frac{kT}{\Omega_c^{(2,2)}}, \quad \zeta_{CO_2}^{rot} = \frac{4 p\tau_{CO_2}^{rot}}{\pi \eta_{CO_2}}. \quad (89)$$

1.4.5 Системы уравнений для коэффициентов переноса

1.4.5.1 Система для коэффициентов теплопроводности и термодиффузии

$$\begin{pmatrix} y_{CO_2} & y_{Ar} & 0 & 0 \\ \Lambda_{00}^{Ar-CO_2} & \Lambda_{00}^{Ar-Ar} & \Lambda_{01}^{Ar-CO_2} & \Lambda_{01}^{Ar-Ar} \\ \Lambda_{10}^{CO_2-CO_2} & \Lambda_{10}^{CO_2-Ar} & \Lambda_{11}^{CO_2-CO_2} & \Lambda_{11}^{CO_2-Ar} \\ \Lambda_{10}^{Ar-CO_2} & \Lambda_{10}^{Ar-Ar} & \Lambda_{11}^{Ar-CO_2} & \Lambda_{11}^{Ar-Ar} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} a_{CO_2,00} \\ a_{Ar,0} \\ a_{CO_2,10} \\ a_{Ar,1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{15}{2} kT x_{CO_2} \\ \frac{15}{2} kT x_{Ar} \end{pmatrix} \quad (90)$$

1.4.5.2 Система для коэффициентов переноса

$$\begin{pmatrix} y_{CO_2} & y_{Ar} \\ \Lambda_{00}^{Ar-CO_2} & \Lambda_{00}^{Ar-Ar} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} d_{CO_2,0}^d \\ d_{Ar,0}^d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 3kT(\delta_{Ar d} - y_{Ar}) \end{pmatrix}, \quad d = CO_2, Ar. \quad (91)$$

1.4.5.3 Система для коэффициентов сдвиговой вязкости

$$\begin{pmatrix} H_{00}^{CO_2-CO_2} & H_{00}^{CO_2-Ar} \\ H_{00}^{Ar-CO_2} & H_{00}^{Ar-Ar} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} b_{CO_2,0} \\ b_{Ar,0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{2}{kT} x_{CO_2} \\ \frac{2}{kT} x_{Ar} \end{pmatrix} \quad (92)$$

1.4.5.4 Система для коэффициентов объемной вязкости

$$\begin{pmatrix} x_{CO_2} c_{tr} & x_{Ar} c_{tr} & y_{CO_2} c_{rot} \\ \beta_{11}^{Ar-CO_2} & \beta_{11}^{Ar-Ar} & \beta_{1001}^{Ar-CO_2} \\ \beta_{0110}^{CO_2-CO_2} & \beta_{0110}^{CO_2-Ar} & \beta_{0011}^{CO_2-CO_2} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} f_{CO_2,10} \\ f_{Ar,1} \\ f_{CO_2,01} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -y_{Ar} \frac{c_u - c_{tr}}{c_u} \\ y_{CO_2} \frac{c_{rot,CO_2}}{c_u} \end{pmatrix} \quad (93)$$

Решая эти системы уравнений, получим требуемые коэффициенты переноса. Сложность заключается в том, что на каждом шаге моделирующего алгоритма нужно не только решать эти системы, но и рассчитывать все интегральные скобки, которые зависят от мольных долей компонент. Поэтому вопрос об оптимизации этого этапа алгоритма методами машинного обучения является крайне актуальным.

1.4.6 Выводы

В данной работе мы описали трехтемпературную модель неравновесного одномерного течения смеси аргона и углекислого газа с учетом колебательной релаксации в CO_2 , основываясь на предположении об отсутствии химических реакций в смеси. Мы записали систему уравнений для макропараметров смеси, выражения для расчета коэффициентов переноса и осветили проблемы, которые возникнут при численной реализации. Стоит отметить, что важной особенностью этой модели является учет скоростей диффузии компонент смеси и коэффициента объемной вязкости.

Описан алгоритм расчета коэффициентов переноса, что в дальнейшем позволит применить полученный результат для численного решения системы уравнений динамики смеси и окончательно смоделировать одномерное неравновесное течение смеси $CO_2 - Ar$ за ударной волной. Предполагается, что в дальнейшем этап расчета коэффициентов переноса удастся оптимизировать, используя алгоритмы машинного обучения.

1.5 Эксперимент для валидации расчета тепловых потоков в ударной трубе

1.5.1 Термоэлектрические преобразователи теплового потока

Одним из важных и интересных аспектов в аэродинамическом эксперименте является исследование тепловых потоков на обтекаемом теле. В связи с увеличением скорости полета и взаимодействием высокоэнтропийных потоков газа с поверхностью обтекаемого тела возрастает интерес к измерению тепловых потоков. Еще в конце прошлого века отмечалось [48], что исследование теплообмена является задачей весьма нетривиальной и требует разработки более совершенных измерительных инструментов для получения корректных экспериментальных данных. Этим обусловлено появление новых средств и методов измерения тепловых потоков, которые обладают высоким пространственно-временным разрешением.

При проведении экспериментального исследования тепловых потоков в процессах с характерными временами порядка нескольких микросекунд необходимо использовать измерительную аппаратуру с высоким временным разрешением. В настоящее время в качестве инструмента для измерения тепловых потоков получают распространение анизотропные термоэлектрические преобразователи теплового потока вида вспомогательной стенки [49]. В зависимости от того, куда направлен вектор генерируемой термоЭДС, есть два типа термоэлектрических преобразователей теплового потока (см. рис. 10): в одном случае он будет коллинеарен (продольного типа), а в другом – перпендикулярен (поперечного типа) вектору теплового потока.

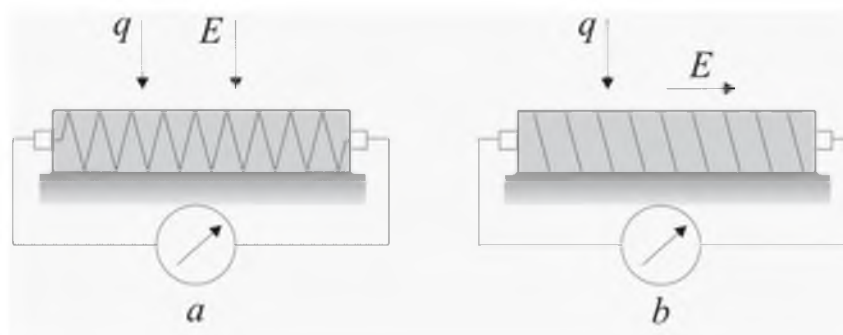


Рисунок 10 — Термоэлектрические преобразователи теплового потока вида вспомогательной стенки продольного (а) и поперечного типа (б) [50]

Анизотропные преобразователи теплового потока поперечного типа обладают меньшей инерционностью. Принцип их действия основан на поперечном эффекте Зеебека [51], суть которого заключается в генерации термоЭДС в анизотропной среде в направлении, перпендикулярном градиенту температур [52]. На рис. 11 представлено сравнение существующих датчиков теплового потока по чувствительности, быстродействию и диапазону рабочих температур [50].

Как видно из графиков, наилучшими показателями обладает анизотропный датчик теплового потока ALTP, изготовленный из композитных материалов компанией немецкой компанией «FORTECH HTS». Он представляет из себя пленку из композита толщиной 1 мкм, напыленную на основание толщиной 2 мм. В работах [53, 54] проведено исследование

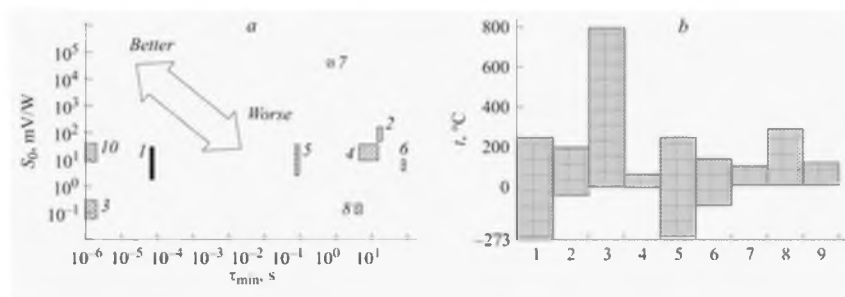


Рисунок 11 — Характеристики преобразователей теплового потока по чувствительности и быстродействию (а) и по температурному диапазону рабочих поверхностей (b). 1 – ГДТП СПбПУ, 2 – датчик ИТТФ НАН Украины, 3 – «Vatell», 4 – «Wuntronic», 5 – «Captec», 6 – «Hukseflux», 7 – лаборатории физической электроники Швейцарии, 8 – «Newport», 9 – «TNO», 10 – «FORTECH HTS» [50]

свойств датчика АЛТР, который обладает временной постоянной порядка 1 мкс, и представлены результаты измерений теплового потока в ударной трубе. Была проведена калибровка и найдена вольт-ваттная чувствительность АЛТР, которая составила 69 мкВ/(Вт·см²).

Также достаточно хорошими характеристиками обладают ГДТП, изготовленные из термоэлементов на основе анизотропного монокристалла висмута (рис. 12). ГДТП привлекают высокой чувствительностью, быстродействием и помехоустойчивостью [55, 56]. ГДТП могут работать в достаточно широком диапазоне температур рабочей поверхности датчика. Изготовлением таких датчиков занимаются в СПбПУ им. Петра Великого.

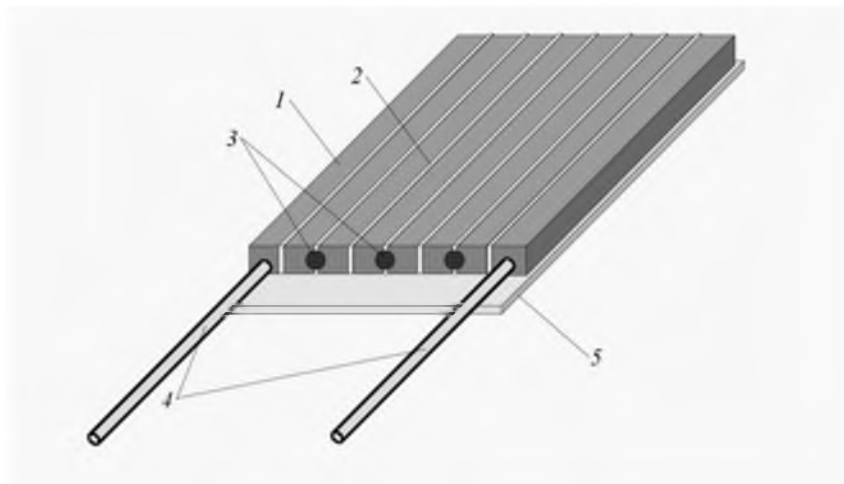


Рисунок 12 — Схематическое изображение ГДТП. Анизотропные термоэлементы из монокристалла висмута (1) изолированы прокладками (2), соединены контактами (3) на основе из слюды (5), крайние элементы снабжены токовыводами (4) [50]

Одним из инструментов для калибровки и тестирования датчиков является ударная труба. Измерение тепловых потоков в ударной трубе с помощью градиентного датчика теплового потока можно найти, например, в работах [57, 58]. В [57] отмечается, что на боковой и торцевой стенках канала ударной трубы, по-видимому, существуют различные механизмы теплообмена. Экспериментальное исследование [58] показало, что плотность теп-

лового потока на торце канала ударной трубы практически постоянна. Исключение составляет начальный период, когда ударная волна отражается от торца, продолжительность которого примерно 1 мс.

В экспериментальном исследовании [59] изучался нагрев поверхности ударной трубы в зависимости от интенсивности проходящей ударной волны и анализировалось влияние теплообмена на переход от ламинарного к турбулентному режиму течения за ударной волной. Показано, что при увеличении перепада давлений и, соответственно, скорости прохождения ударной волны, возрастает и нагрев поверхности ударной трубы. Также показан переход к турбулентному режиму течения за ударной волной и увеличение интенсивности теплообмена на стенке трубы при смене режима течения, произведена оценка длины ламинарной зоны. В работе использовались плёночные термосенсоры на основе коллоидной пасты из платинохлористоводородной кислоты, установленные на стеклянной подложке.

В работе [60] проведены измерения теплового потока при отражении ударной волны от торца ударной трубы и при внешнем обтекании модели сверхзвуковым потоком газа с помощью датчика на анизотропных элементах. Результаты этих измерений сравнивались с показаниями тонкопленочного датчика сопротивления. Сравнение показало корректность и применимость предложенной методики обработки сигнала с датчика на анизотропных элементах.

В работе [61] отмечено, что в быстропротекающих газодинамических процессах с характерным временем более 20 мс градиентный датчик теплового потока на основе висмута может использоваться для прямого измерения теплового потока. Если использовать метод оценки времени отклика датчика, представленный в работе [53]:

$$\tau \approx 0.4 \frac{\delta^2}{\alpha}, \quad (94)$$

где δ — толщина датчика, α — коэффициент температуропроводности материала датчика, то для датчика на основе висмута с толщиной $\delta = 0,2$ мм получим постоянную времени порядка 2,5 мс.

Если вектор градиента температуры направлен перпендикулярно к поверхности датчика, то для связи разности температур тыльной и лицевой поверхностей с напряжением, получаемым на градиентном датчике теплового потока, может быть использована формула Томсона [62]

$$U = \alpha_{xy}(T_h - T_0) \frac{l}{h}, \quad (95)$$

где U — генерируемая датчиком термоЭДС, α_{xy} — компонента тензора термоЭДС висмута, T_h — температура лицевой поверхности датчика, T_0 — температура тыльной поверхности датчика, h — толщина и l — общая длина термоэлементов. Остается установить связь между разницей температур и плотностью теплового потока на поверхности датчика.

При работе ГДТП необходимо учитывать тот факт, что подложка, на которой установлен датчик, оказывает влияние на генерируемую термоЭДС. В работе [63] показано, что использование подложки с высокой температуропроводностью дает возможность получить распределение температур в термоэлементе, приближенное к одномерному, что упрощает

обработку сигнала датчика. Также это позволит увеличить чувствительность датчика. Если тепловая активность ϵ

$$\epsilon = \sqrt{c_p \rho_p \alpha_p}, \quad (96)$$

где c_p, ρ_p, α_p — соответственно теплоемкость, плотность и коэффициент теплопроводности материала подложки, достаточно высокая, то температура поверхности соприкосновения датчика и подложки остается практически постоянной и равной начальной величине. В этом случае задачу распределения температуры по толщине датчика надо решать с граничными условиями 2-го рода: тыльная поверхность поддерживается при постоянной температуре, к лицевой поверхности подводится тепловой поток. Если тепловая активность материала подложки низкая, то также решается задача теплопроводности с граничными условиями 2-го рода — к лицевой также подводится тепловой поток, но на тыльной стороне датчика отсутствует тепловой поток. При этом температура тыльной стороны датчика может изменяться. Сложнее обстоит дело, когда тепловая активность материала подложки находится между этими двумя предельными случаями — тогда необходимо учитывать процесс нагрева подложки.

1.5.2 Обработка экспериментальных данных ГДТП

В предположении, что вектор градиента температуры направлен перпендикулярно к поверхности датчика [64], будем использовать формулу Томсона 95 для связи разности температур тыльной и лицевой поверхностей с напряжением, получаемым на ГДТП, которую можно переписать в виде:

$$(T_h - T_0) = \frac{U h}{\alpha_{xy} l}, \quad (97)$$

то есть, разница температур пропорциональна возникающему напряжению. Учитывая достаточно маленькую толщину термоэлемента датчика (отношение толщины датчика к его ширине 1/10), опишем процесс теплообмена ГДТП с внешней средой при помощи уравнения теплопроводности для бесконечно тонкой пластины с граничными условиями второго рода. Датчик установлен на основании с низким коэффициентом теплопроводности (полиэтилен), поэтому будем считать, что тепловой поток на тыльной стороне отсутствует.

Запишем решение уравнения нестационарного теплообмена для пластины в форме, предложенной в [65]:

$$T(x, \tau) - T_s = \frac{\alpha}{\lambda h} \int_0^\tau q(\theta) d\theta + \frac{2\alpha}{\lambda h} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cos(\mu_n \frac{x}{h}) \int_0^\tau q(\theta) e^{\frac{-\alpha \mu_n^2}{h^2} (\tau - \theta)} d\theta, \quad (98)$$

где $T(x, \tau)$ — температура пластины в зависимости от толщины и времени, T_s — начальное распределение температуры в пластине, α — температуропроводность, λ — теплопроводность висмута, $q(\tau)$ — тепловой поток к лицевой поверхности пластины в зависимости от времени, а коэффициент $\mu_n = \pi n$. Запишем выражение 98 для $x = h$ и $x = 0$, вычтем одно из другого [66] и получим:

$$T_h(\tau) - T_0(\tau) = \frac{2\alpha}{\lambda h} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n (\cos(\mu_n) - 1) \int_0^{\tau} q(\theta) e^{\frac{-\alpha\mu_n^2}{h^2}(\tau-\theta)} d\theta, \quad (99)$$

Зная из эксперимента значение напряжения на датчике в каждый момент времени, мы находим разницу температур ($T_h - T_0$) из уравнения 97. Затем, численно решая обратную интегральную задачу 99, можем найти тепловой поток для каждого момента времени. Количество элементов в числовом ряде из 99 при численном решении будет конечным, число элементов N в нем зависит от дискретного временного шага, который задается при экспериментальном исследовании. Численно проинтегрируем уравнение 99 методом трапеций, получим СЛАУ. Решать ее будем матричным методом, для этого перепишем ее в форме $AX = B$. Получим, что A имеет следующий вид:

$$A = \|a_{ij}\| = \begin{cases} i < j: & 0 \\ i = j: & \sum_{n=1}^N (-1)^n (\cos(\pi_n) - 1) e^{\frac{-\alpha\pi_n^2 t_i}{h^2}} \\ i > j: & \sum_{n=1}^N (-1)^n (\cos(\pi_n) - 1) e^{\frac{-\alpha\pi_n^2 t_{i+1-j}}{h^2}} \end{cases}, \quad (100)$$

А вектор свободных членов B выглядит как:

$$B(i) = \frac{\lambda h U_{i+1}}{2\alpha dt} \quad (101)$$

Восстановив этим методом значения теплового потока из имеющихся экспериментальных данных, получим, что график теплового потока в зависимости от времени имеет форму прямоугольной трапеции (рис. 13а). С учетом работы модулятора тепловой поток соответствует форме сигнала мощности лучистой энергии, подаваемой на ГДТП.

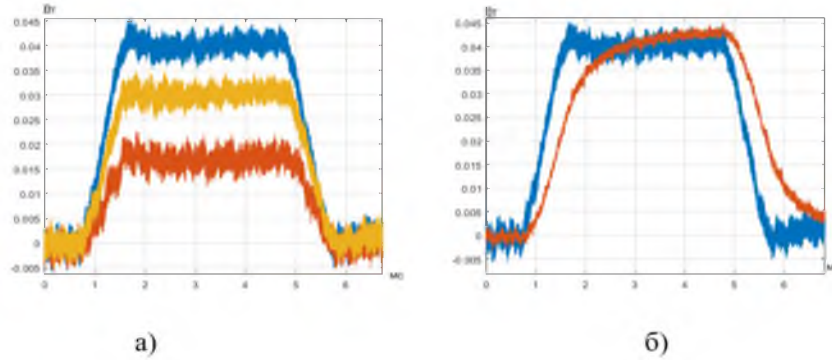


Рисунок 13 — а) - расчетный тепловой поток в экс-те №1 (красный), №2 (желтый) и №3 (синий), б) синий график – расчетное и красный – экспериментальное изменение теплового потока с учетом вольт-ваттной чувствительности в экс-те №1.

На рис. 13б представлено сравнение экспериментальных данных с поправкой на вольт-ваттную чувствительность, полученных из эксперимента №1, с расчетным тепловым потоком. Можно отметить хорошее совпадение сигналов по амплитуде. Используемая методика позволяет хорошо описать временные особенности сигнала теплового потока, регистрируемого ГДТП.

1.5.3 Тепловой поток на стенке ударной трубы

Отношение давлений на диафрагме в момент прорыва составляет 0,05. Число Маха ударной волны $M=1,75$. Начальная температура в ведомой камере 293 К, давление 5000 Па. Погрешность определения скорости ударной волны составляет 3,5%, наблюдалась хорошая повторяемость результатов измерений.

На рис. 14 представлены показания датчика на расстоянии 20 мм от торца трубы, а также результат обработки экспериментальных данных с ГДТП. Сначала на датчик приходит ударная волна – мы видим первое резкое увеличение теплового потока примерно на 150 мкс. Численное моделирование показало, что температура торможения воздуха за ударной волной увеличивается на 205 К, что отражается в увеличении теплового потока.

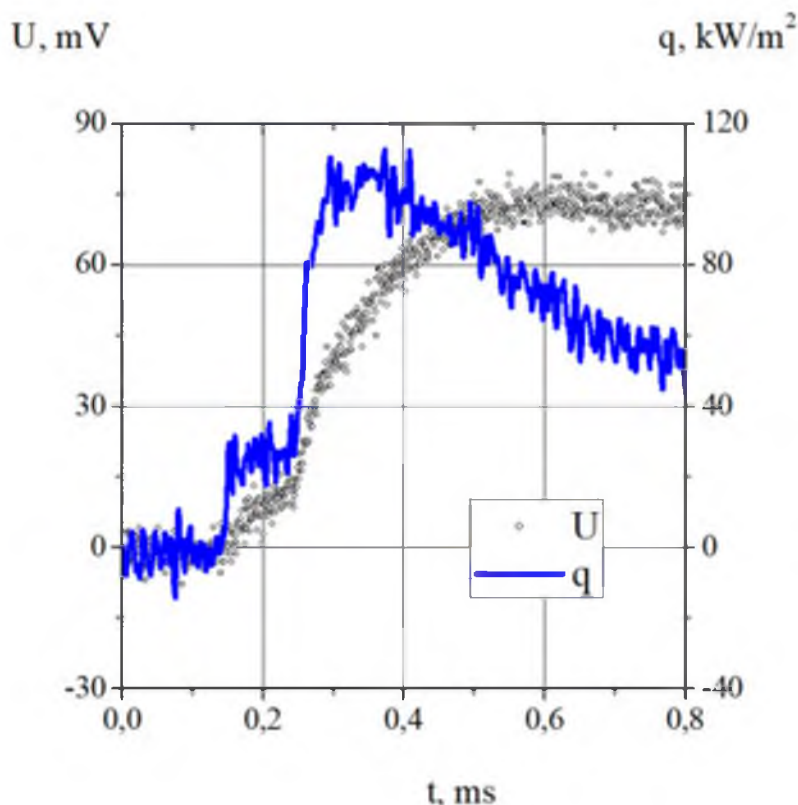


Рисунок 14 — Результат измерения теплового потока на расстоянии 20 мм от торца трубы: U – сигнал ГДТП, q – плотность теплового потока.

При прохождении газа за ударной волной тепловой поток слабо меняется и остается практически постоянным. На 250 мкс на датчик приходит отраженная от торца трубы ударная волна. По расчетам температура за отраженной ударной волной на 312 К выше, чем начальная температура газа, поэтому тепловой поток тоже возрастает. Исследования показали, что после того, как ударная волна отражается от торца трубы, плотность теплового потока резко возрастает, но не остается постоянной, и в последующем монотонно уменьшается, что связано с передачей тепла от горячего газа в стенки ударной трубы. Подобные результаты получены в работе [67] при более высоких числах Маха ударной волны.

На рис. 15 представлены расчетные и экспериментальные данные о динамике теплового потока на расстоянии 1,04 м от торца ударной трубы В момент времени 0,2 мс на датчик приходит фронт ударной волны, за которым следует «горячая пробка». Время прохождения ударной волны по датчику составляло порядка 5 мкс. Температура газа в «пробке» выше, чем начальная температура воздуха. Расчеты показывают, что температура газа в горячей пробке поднимается на 147 К, а после прохождения контактной поверхности падает на 105 К относительно начальной температуры. На фронте ударной волны ГДТП регистрирует резкое увеличение теплового потока. Затем на датчик приходит контактная поверхность (примерно на 1,5 мс), за которой движется толкающий газ. При прохождении контактной поверхности такого резкого изменения теплового потока не наблюдается. Можно отметить, что фронт ударной волны после обработки сигнала достаточно резкий. Движение контактной поверхности по датчику весьма плавно меняет положительный тепловой поток на отрицательный, тепловой поток изменяет свое направление. Величина теплового потока принимает отрицательное значение через 2,5 мс после прихода контактной поверхности. Видно, что результаты эксперимента и расчета удовлетворительно совпадают, однако в эксперименте отмечается более медленное падение плотности теплового потока после прохождения контактной поверхности.

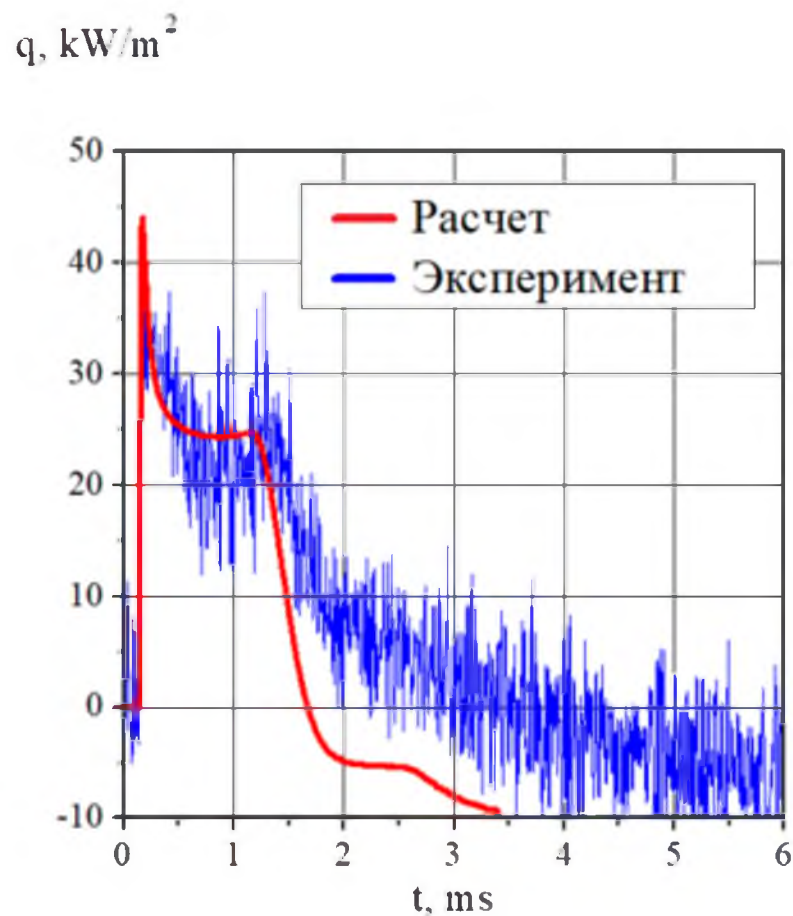


Рисунок 15 — Расчетные и экспериментальные данные о динамике теплового потока на расстоянии 1,04 м от торца ударной трубы.

1.5.4 Выводы

Проведено численное моделирование движения газа в ударной трубе и экспериментальное исследование динамики локального теплового потока на стенке ударной трубы. На фронте ударной волны значительно возрастают давление и температура газа, что приводит к интенсивному теплообмену и увеличению плотности теплового потока. Изменение теплового потока при прохождении контактной поверхности происходит достаточно плавно, потому что требуется время для смешения нагретого газа, следующего за ударной волной, и толкающего газа. В пограничном слое на поверхности трубы холодный толкающий газ наслаивается на горячие медленно движущиеся слои, оставшиеся после прохождения ударной волны. На контактной поверхности в ядре потока происходит обмен тепловой энергией между горячим и холодным газами. Показано, что использование предложенной методики обработки показаний датчика позволяет существенно скорректировать временные характеристики данных о тепловом потоке, получаемых из эксперимента.

Результаты опубликованы в работе [68].

1.6 Граничные условия скольжения в поуровневом приближении

В случае сильнонеравновесных течений газа, рассматриваемых на основе континуального приближения, одним из наиболее детальных подходов является поуровневый. Моделирование, выполненное на его основе, позволяет с высокой точностью описывать процессы переноса и колебательно-химическую кинетику. STS-приближение может применяться в таких задачах, как гиперзвуковая аэродинамика, сверхзвуковые течения газа в соплах и струях, задачи катализа с использованием технологий низкотемпературной плазмы, но его реализация все еще ограничена для случаев квазиодномерных и одномерных задач [22, 69, 70, 71, 14] и простых двумерных течений невязкого газа [72, 73]. Проблемы, возникающие при применении поуровневого подхода, связаны с: 1) высокими вычислительными затратами, в связи с этим подход не применяется для вязких реагирующих 2-D и 3-D течений [2]; 2) отсутствием методов формальной кинетической теории для получения граничных условий скольжения и непосредственно самих условий.

Граничные условия скольжения представляют собой удобную модель, позволяющую использовать континуальное приближение для неравновесных разреженных течений вблизи твердой стенки с ненулевыми, но малыми значениями числа Кнудсена (Kn). Течения газа в этом случае рассматриваются в переходном и близком к континуальному режимах ($0,001 < Kn < 0,25$). Сами условия ставятся на внешней границе слоя Кнудсена вблизи твердой стенки, в связи с чем позволяют избежать применения методов численного кинетического моделирования или молекулярной динамики, а также описывают скачок макропараметров в слое. Помимо этого данные условия позволяют учитывать неравновесные поверхностные процессы и их влияние на газодинамику вблизи твердой стенки. При выборе STS-приближения такие процессы должны включать колебательное возбуждение/деактивацию молекул ударяющихся о стенку, гетерогенные реакции и адсорбцию/десорбцию частиц смеси и будут учитываться на базе скачка заселенностей.

Основными методами получения обозначенных граничных условий являются эквивалентные метод полупотоков [74] и метод Грэда [75], а также метод вывода условий из кинетического граничного условия. Второй подход является более формальным и корректным с физической точки зрения, но, насколько авторам известно, подход не применялся непосредственно к получению условий. Изначально методы были построены для однокомпонентного газа без учета внутренних степеней свободы, условия были получены для частного случая зеркально-диффузной модели рассеяния (в некоторых работах только зеркального или диффузного). Обобщение первых двух методов для многокомпонентной смеси, описываемой в рамках однотемпературного приближения, можно найти в [76, 77, 78, 79], выражения для граничных условий найдены также для указанной модели рассеяния. Для второй наиболее часто используемой модели – модели Черчиньяни-Лмпис (CL), скачок температуры и скорость скольжения были получены для однокомпонентной и бинарной смеси [80, 79]. Следует отметить, что в большинстве теоретических работ условия выводятся для модельного кинетического уравнения, а не для полного уравнения Больцмана; исключения представлены в работах [77, 78].

В данном разделе будет дан вывод макроскопических граничных условий для сильнонеравновесных течений газовых смесей с колебательной релаксацией и химическими реакциями с помощью построенного обобщения подхода, основанного на кинетическом граничном условии. Более подробный вывод, а также получение условий при применении метода Грэда можно найти в работах [81, 82]. В качестве модели рассеяния рассматривается зеркально-диффузное взаимодействие частиц с поверхностью.

1.6.1 Метод получения граничных условий

Граничные условия скольжения можно получить с помощью подхода, аналогичного выводу уравнений переноса из уравнения Больцмана. Отличие состоит в том, что уравнение Больцмана заменяется кинетическим граничным условием, а интегрирование производится по полупространству $u_{cn} > 0$, где u_{cn} – компонента молекулярной скорости частицы c по нормали к поверхности. Преимущество такой процедуры заключается в относительно простом выводе граничных условий для различных типов ядер рассеяния и в выражении условий сразу только через макропараметры и коэффициенты, связанные с поверхностными процессами, в отличие от методов Грэда и полупотоков [81, 82].

Полагая, что столкновение частицы с поверхностью является быстрым процессом и, тем самым, пренебрегая возможным изменением колебательного и химического состояния, как медленными процессами, можно обобщить известное кинетическое граничное условие для газовой смеси с быстрыми и медленными процессами:

$$f_{cij}^+ u_{cn} |_{u_{cn} > 0} = \sum_l \int_{u'_{cn} < 0} f_{cil}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_c, t) |u'_{cn}| T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}'_c. \quad (102)$$

Здесь $f_{cij}^+(\mathbf{r}, \mathbf{u}_c, t)$, $f_{cil}^-(\mathbf{r}, \mathbf{u}'_c, t)$ – функции распределения падающих и отраженных частиц химического сорта c , находящихся на колебательном уровне i и вращательном j ; \mathbf{u}_c и \mathbf{u}'_c – скорости отраженных и падающих частиц; $T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c)$ – ядро рассеяния, представляющее собой модель взаимодействия газа и твердой стенки и являющиеся плотностью вероятности на полупространстве $u_{cn} > 0$. $T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}_c$ – вероятность того, что падающая частица в состоянии cil со скоростью \mathbf{u}'_c будет отражена в состоянии cij со скоростью \mathbf{u}_c в интервале $d\mathbf{u}_c$.

Ядро рассеяния T_l^{cij} должно удовлетворять условиям неотрицательности, взаимности и нормировки [83]. Условие нормировки, обобщенное на случай течений с быстрыми и медленными процессами, без учета неравновесных поверхностных процессов имеет вид:

$$\sum_j \int_{u_{cn} > 0} T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}_c = 1. \quad (103)$$

При включении в рассмотрение вышеобозначенных процессов уравнение (103) недействительно. Аналогичное выражение можно получить с введенным обобщением коэффициента рекомбинации γ_{ci} :

$$\sum_j \int_{u_{cn} > 0} T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) d\mathbf{u}_c = 1 - \gamma_{ci}. \quad (104)$$

Коэффициент γ_{ci} включает в себя все поверхностные процессы меняющие состояние частицы сорта ci . Следовательно, коэффициент для каждого вида представляет собой сумму

коэффициентов γ_{ci}^p поверхностных процессов ($\gamma_{ci} = \sum \gamma_{ci}^p$). Мы предполагаем, что $\gamma_{ci}^p > 0$, если частицы вида ci изменяют свое колебательное и/или химическое состояние в результате процесса p ; $\gamma_{ci}^p < 0$, если частицы вида ci образуются в результате процесса p .

Нормальная составляющая макроскопической скорости v_n с учетом условия нормировки для ядра рассеяния (104) может быть записана как

$$\rho v_n = \sum_{cij} m_c \int_{u_{cn} > 0} u_{cn} f_{cij}^+ d\mathbf{u}_c + \sum_{cij} m_c \int_{u'_{cn} < 0} u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}_c = -\sqrt{\frac{kT^w}{2\pi}} \sum_{ci} \sqrt{m_c} \gamma_{ci} n_{ci}^w, \quad (105)$$

где m_c – масса частицы c ; k – постоянная Больцмана, T^w – температура стенки; n_{ci}^w – числовые плотности частиц на поверхности, не являющиеся физической характеристикой течения и определенные через следующее выражение:

$$n_{ci}^w = -\sqrt{\frac{2\pi m_c}{kT^w}} \sum_j \int_{u'_{cn} < 0} u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c. \quad (106)$$

При таком обозначении, а также предполагая нормальную компоненту скорости нулевой около твердой стенки (условие непротекания), получаем для введенной кинетической модели (102), (104) следующее условие баланса на поверхности:

$$\sum_{ci} \sqrt{m_c} \gamma_{ci} n_{ci}^w = 0. \quad (107)$$

Процедура получения граничных условий скольжения будет выполняться для поуровневой функции распределения первого порядка, которая может быть записана через коэффициенты разложения следующим образом [2]:

$$\begin{aligned} f_{cij}^{(1)} = f_{cij}^{(0)} + \frac{f_{cij}^{(0)}}{n} & \left[\frac{m_c}{2kT} \mathbf{c}_c \cdot \nabla \ln T \left(a_{ci,00} S_{3/2}^{(0)} P_j^{(0)} + a_{ci,10} S_{3/2}^{(1)} P_j^{(0)} + a_{ci,01} S_{3/2}^{(0)} P_j^{(1)} \right) \right. \\ & - \frac{m_c}{2kT} \sum_{dk} d_{ci,0}^{dk} \mathbf{c}_c \cdot \mathbf{d}_{dk} S_{3/2}^{(0)} - \frac{m_c}{2kT} b_{ci,0} \left(\mathbf{c}_c \mathbf{c}_c : \nabla \mathbf{v} - \frac{1}{3} c_c^2 \nabla \cdot \mathbf{v} \right) S_{5/2}^{(0)} \\ & - \left(f_{ci,10} S_{1/2}^{(1)} P_j^{(0)} + f_{ci,01} S_{1/2}^{(0)} P_j^{(1)} \right) \nabla \cdot \mathbf{v} - g_{ci,10} S_{1/2}^{(1)} P_j^{(0)} \\ & \left. - g_{ci,01} S_{1/2}^{(0)} P_j^{(1)} \right], \end{aligned} \quad (108)$$

где вид разложения, заданный набором полиномов Сонина и Вальдмана–Грубенбахера $S_n^{(\nu)}, P_j^{(p)}$ и коэффициентами $a_{ci,rp}, b_{ci,r}, d_{ci,r}^{dk}, f_{ci,rp}, g_{ci,rp}$, выбирается в соответствии с правыми частями соответствующих интегральных уравнений. Функция распределения локального максвелл–больцмановского нулевого приближения $f_{cij}^{(0)}$ имеет вид:

$$f_{cij}^{(0)} = \frac{n_{ci}}{Z_{rot,ci}} \left(\frac{m_c}{2\pi kT} \right)^{3/2} s_j^{ci} \exp \left(-\frac{m_c c_c^2}{2kT} - \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT} \right). \quad (109)$$

В приведенных выше соотношениях n – общая числовая плотность рассчитанная на единицу объема; T – температура газа; \mathbf{c}_c – тепловая скорость частицы; \mathbf{v} – макроскопическая

скорость смеси; \mathbf{d}_{ci} – диффузионная движущая сила частиц сорта c , находящихся на колебательном уровне i ; n_{ci} – числовая плотность частицы сорта ci ; s_j^{ci} – статистический вес; $Z_{rot,ci}$ – вращательная статистическая сумма; ε_j^{ci} – вращательная энергия частицы. Выражения коэффициентов переноса через коэффициенты разложения определены следующими соотношениями [2]:

$$D_{cidk} = \frac{1}{2n} d_{ci,0}^{dk}; \quad (110)$$

$$D_{T,ci} = -\frac{1}{2n} a_{ci,00}; \quad (111)$$

$$\lambda' = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} \left(\frac{5}{4} k a_{ci,10} + \frac{m_c}{2} c_{rot,ci} a_{ci,01} \right) = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} (\lambda'_{ci,tr} + \lambda_{ci,rot}) = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} \lambda'_{ci}; \quad (112)$$

$$\eta = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} \frac{kT}{2} b_{ci,0} = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} \eta_{ci}; \quad (113)$$

$$\zeta = -\sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} kT f_{ci,10} = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} \zeta_{ci}; \quad (114)$$

$$p_{rel} = -\sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} kT g_{ci,10} = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{n} p_{rel,ci}. \quad (115)$$

Здесь D_{cidk} и $D_{T,ci}$ – многокомпонентные коэффициенты диффузии и термодиффузии, λ' – коэффициент теплопроводности поступательных и вращательных степеней свободы, η и ζ – коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости, p_{rel} – релаксационное давление, $c_{rot,ci}$ – удельная вращательная теплоемкость, зависящая от колебательного состояния. Для удобства введены эффективные транспортные коэффициенты λ'_{ci} , η_{ci} , ζ_{ci} , $p_{rel,ci}$, не являющиеся истинными коэффициентами переноса смеси, но необходимые для физической интерпретации полученных условий скольжения. С помощью обобщенного метода Энского–Чепмена расчет коэффициентов переноса сводится к решению систем линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов разложений. Коэффициентами данных систем являются интегральные скобки от сечений быстрых процессов. Алгоритм расчета подробно описан в [2] и реализован в [84].

Выражения для потоковых членов, которые в STS-приближении включают скорость диффузии \mathbf{V}_{ci} ; тензор вязких напряжений \mathbf{P} ; полный тепловой поток \mathbf{q} , и могут быть записаны в терминах коэффициентов переноса в виде

$$\mathbf{P} = (p - \zeta \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{rel}) \mathbf{I} - 2\eta \mathbf{S}, \quad (116)$$

$$\mathbf{V}_{ci} = -\sum_{dk} D_{cidk} \mathbf{d}_{dk} - D_{T,ci} \nabla \ln T, \quad (117)$$

$$\mathbf{q} = -\lambda' \nabla T - p \sum_{ci} D_{T,ci} \mathbf{d}_{ci} + \sum_{ci} n_{ci} \mathbf{V}_{ci} \left(\frac{5}{2} kT + \langle \varepsilon_j^{ci} \rangle_{rot} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right), \quad (118)$$

где p – давление, \mathbf{S} – симметричная часть тензора скоростей деформаций; ε_i^c – колебательная энергия i -го состояния частицы; ε_c – энергия формирования частиц c смеси; $\langle \dots \rangle_{rot}$ обозначает усреднение по вращательной энергии с локальным равновесным распределением Больцмана.

1.6.2 Условия в случае зеркально-диффузной модели рассеяния

Для данной модели взаимодействия частиц с твердой стенкой ядро рассеяния имеет следующий вид:

$$T_l^{cij}(\mathbf{u}_c, \mathbf{u}'_c) = (1 - \sigma_{ci})\delta_{lj}\delta(\mathbf{u}'_c - \mathbf{u}_c + 2u_{cn}\mathbf{n}) + (\sigma_{ci} - \gamma_{ci})\frac{2}{\pi}\left(\frac{m_c}{2kT}\right)^2 \frac{s_j^{ci}}{Z_{rot,ci}(T^w)} \exp\left(-\frac{m_c u_c^2}{2kT^w} - \frac{\varepsilon_j^{ci}}{kT^w}\right) u_{cn}. \quad (119)$$

где σ_{ci} – коэффициент аккомодации, представляющий долю диффузно отраженных частиц сорта ci , в данной модели обычно описывает аккомодацию касательного импульса или полной энергии на поверхности. Первый член в правой части (119) отвечает за зеркальное отражение частиц, в то время как второй показывает диффузное. Введенная выше модель предполагает, что при воздействии неравновесных поверхностных процессов на частицу данного сорта ее последующее отражение в газовую фазу может быть осуществлено с локально-неравновесным максвелл–большцмановским распределением.

Следует отметить что приведенное выше выражение, хотя и является подходящим обобщением, не описывает различные механизмы изменения вращательного состояния молекулы из-за столкновения со стенкой. Одним из возможных способов преодоления этого является введение вероятностей изменения вращательного состояния за счет зеркального и диффузного рассеяния в зависимости от температуры и характеристик твердой стенки.

1.6.2.1 Граничные условия для числовых заселенностей

Для получения скачка заселенностей аддитивным инвариантом, на который умножается (102), может служить любая величина, не зависящая от скорости и произвольно зависящая от колебательного уровня [2]. В качестве такой величины мы выбираем единицу. Тогда выражения для числовых плотностей n_{ci} на внешней границе слоя Кнудсена получаем при интегрировании уравнения (102) по $u_{cn} > 0$ и суммирования по j :

$$\sum_j \int_{u_{cn}>0} u_{cn} f_{cij}^+ d\mathbf{u}_c = -(1 - \sigma_{ci}) \sum_j \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c - (\sigma_{ci} - \gamma_{ci}) \sum_l \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cil}^- d\mathbf{u}'_c. \quad (120)$$

Или в упрощенной форме:

$$\sum_j \int_{u_{cn}>0} u_{cn} f_{cij}^+ d\mathbf{u}_c = -(1 - \gamma_{ci}) \sum_j \int_{u'_{cn}<0} u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c. \quad (121)$$

Подстановка функции распределения в форме (108) дает следующее граничное условие для частиц рассматриваемого сорта:

$$\left(1 - \frac{\gamma_{ci}}{2}\right) n_{ci} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} = -\gamma_{ci} n_{ci} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_c}} \left(1 - \frac{1}{2n} b_{ci,0} S_{nn} + \frac{1}{2n} (f_{ci,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,10})\right). \quad (122)$$

Уравнение (122) в однетемпературном подходе может быть записано в форме, соответствующей ранее полученным соотношениям в работах [78, 76]. В первой работе уравнения скачка

концентраций сводятся к выражениям для числовых плотностей n_{ci} через коэффициенты разложения. Выражения недействительны из-за не совсем корректного определения коэффициентов диффузии через коэффициенты разложения. В последующей работе выражения аналогичны (122). Поскольку в (122) можно исключить n_{ci} , уравнения скачка концентраций следует интерпретировать как соотношения для градиентов молярных долей n_{ci}/n , температуры T и скорости \mathbf{v} .

1.6.2.2 Скорость скольжения

Выражение для скорости скольжения по направлению $\boldsymbol{\tau}_l$ ($l = 1, 2$) в касательной плоскости получают путем умножения (102) на касательную составляющую импульса частицы $m_c u_{\tau_l}$, интегрирования по полупространству $u_{cn} > 0$ и суммирования по вращательным и колебательным уровням и сортам частиц:

$$\sum_{cij} m_c \int_{u_{cn} > 0} u_{cn} u_{cl} f_{cij}^+ d\mathbf{u}_c = - \sum_{cij} m_c (1 - \sigma_{ci}) \int_{u'_{cn} < 0} u'_{cn} u'_{cl} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c. \quad (123)$$

Интегрируя полученное выражение для функции распределения в первом приближении, получим

$$v_l = \frac{\sqrt{\frac{\pi k T}{2}} \sum_{ci} (2 - \sigma_{ci}) \frac{n_{ci}}{n} b_{ci,0} S_{ln} - \sum_{ci} \sigma_{ci} n_{ci} \sqrt{m_c} (\mathbf{V}_{ci} - \frac{a_{ci,10}}{4n} \nabla \ln T) \cdot \boldsymbol{\tau}_l}{-\sqrt{\frac{\pi}{2kT}} \sum_{ci} (2 - \sigma_{ci}) m_c n_{ci} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} + \sum_{ci} \sigma_{ci} \frac{n_{ci} \sqrt{m_c}}{2n} (2n - b_{ci,0} S_{nn} + f_{ci,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,10})}. \quad (124)$$

Можно увидеть что выражения для скорости скольжения (124) не зависят явно от коэффициентов рекомбинации. В отличие от скачка концентраций (122), уравнение выше имеет дополнительную зависимость от коэффициента теплопроводности λ'_{tr} , отвечающего за перенос поступательной энергии.

1.6.2.3 Скачок температуры

Выражение для скачка температуры получаем при выборе $m_c^2/2 + \varepsilon_j^i + \varepsilon_i$ в качестве аддитивного инварианта быстрых процессов:

$$\begin{aligned} \sum_{cij} \int_{u_{cn} > 0} \left(\frac{m_c u_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right) u_{cn} f_{cij}^+ d\mathbf{u}_c &= - \sum_{cij} (1 - \sigma_{ci}) \int_{u'_{cn} < 0} \left(\frac{m_c u_c^2}{2} + \varepsilon_j^{ci} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right) \\ &\times u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c - \sum_{cij} (\sigma_{ci} - \gamma_{ci}) (2kT^w + \langle \varepsilon^{ci} \rangle_{rot} + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c) \int_{u'_{cn} < 0} u'_{cn} f_{cij}^- d\mathbf{u}'_c. \end{aligned} \quad (125)$$

Приведенное выше уравнение учитывает влияние внутренней энергии на скачок температуры. Для функции распределения первого порядка получаем следующее соотношение:

$$\frac{T}{T^w} = \frac{\sum_{ci} (2 - \sigma_{ci}) 2n_{ci} \left(1 + \frac{m_c v^2}{4kT^w}\right) \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} + \sqrt{\frac{2kT}{\pi}} Z_1}{\sum_{ci} \frac{5(2 - \sigma_{ci})n_{ci}}{2} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} - \frac{Z_3}{k} \frac{\partial \ln T}{\partial n} + \sqrt{\frac{2kT}{\pi}} \left(\sum_{ci} \frac{3\sigma_{ci}n_{ci}}{n\sqrt{m_c}} \left(\frac{2n}{3} - \frac{b_{ci,0}}{2} S_{nn} + f_{ci,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{i,10}\right) + Z_2\right)}, \quad (126a)$$

$$Z_1 = \sum_{ci} \sigma_{ci} \frac{n_{ci}}{n\sqrt{m_c}} \left(1 + \frac{m_c v^2}{4kT^w}\right) \cdot (2n - b_{ci,0} S_{nn} + f_{ci,10} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,10}), \quad (126b)$$

$$Z_2 = \sum_{ci} \sigma_{ci} \frac{n_{ci}}{n} \sqrt{m_c} \frac{c_{rot,ci}}{k} (f_{ci,01} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,01}), \quad (126c)$$

$$Z_3 = \sum_{ci} (2 - \sigma_{ci}) \frac{n_{ci}}{2n} \left(\frac{5}{2} k a_{ci,10} + m_c c_{rot,ci} a_{ci,01}\right). \quad (126d)$$

Скачок температуры, как и скорость скольжения, из всех введенных коэффициентов поверхностных процессов зависит явно лишь от коэффициентов аккомодации. Также можно видеть что выражение зависит от всех коэффициентов разложения в (108).

Появление члена (126c) и второй части выражения (126d) связано с включенной вращательной энергией. Колебательная энергия и энергия образования не дают вклада в скачок температуры. Стоит отметить, что первая попытка учета влияния внутренних степеней свободы для многокомпонентной газовой смеси была предпринята в работе [78]. Для учета такого влияния в потоки поступательной энергии были включены дополнительные члены состоявшие из потоков массы падающих (или отраженных) частиц, умноженных на среднюю внутреннюю энергию, переносимую каждой частицей. Однако данный подход является непоследовательным, поскольку вклады внутренней энергии не проявляются ни в функции распределения первого порядка, ни в тепловом потоке, ни в нормальном напряжении. Поэтому в скачке температуры не возникает теплопроводности за счет внутренних степеней свободы и объемной вязкости.

1.6.2.4 Запись условий через коэффициенты переноса

Удобно переписать уравнения (122), (124), (126) в терминах коэффициентов переноса. Учитывая выражения (110)–(115), и вводя предположение о независимости коэффициента аккомодации от сорта частицы, мы можем записать граничные условия в следующем виде

$$\mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} = \frac{-\gamma_{ci}}{(2 - \gamma_{ci})n\sqrt{2\pi m_c kT}} (2p - 2\eta_{ci} S_{nn} - \zeta_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{rel,ci}), \quad c = 1, \dots, L, \quad i = 0, \dots, L_c; \quad (127)$$

$$v_l = \frac{\sqrt{\frac{2\pi}{kT}} \frac{2-\sigma}{\sigma} 2\eta S_{ln} - \sum_{ci} n_{ci} \sqrt{m_c} \mathbf{V}_{ci} \cdot \boldsymbol{\tau}_l + \sum_{ci} \frac{n_{ci} \sqrt{m_c}}{5kn} \lambda'_{tr,ci} \frac{\partial \ln T}{\partial \tau_l}}{\frac{1}{kT} \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{2n} \sqrt{m_c} (2p - 2\eta_{ci} S_{nn} - \zeta_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{rel,ci})}; \quad (128)$$

$$\frac{T}{T^w} = \frac{(2 - \sigma) \sum_{ci} n_{ci} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} + \sigma \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} Z_1}{(2 - \sigma) \sum_{ci} \frac{5n_{ci}}{4} \mathbf{V}_{ci} \cdot \mathbf{n} - \frac{(2 - \sigma)\lambda'}{2k} \frac{\partial \ln T}{\partial n} + \sigma \sqrt{\frac{2}{\pi k T}} (Z_2 + T \sum_{ci} \frac{n_{ci} c_{rot,ci} \sqrt{m_c}}{2nk} (f_{ci,01} \nabla \cdot \mathbf{v} + g_{ci,01}))}, \quad (129a)$$

$$Z_1 = \sum_{ci} \frac{n_{ci}}{2n\sqrt{m_c}} \left(1 + \frac{m_c v^2}{4kT^w} \right) \cdot (2p - 2\eta_{ci} S_{nn} - \zeta_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{rel,ci}), \quad (129b)$$

$$Z_2 = \sum_{ci} \frac{3n_{ci}}{2n\sqrt{m_c}} (2/3p - \eta_{ci} S_{nn} - \zeta_{ci} \nabla \cdot \mathbf{v} - p_{rel,ci}). \quad (129c)$$

В приведенных выражениях отчетливо виден вклад различных процессов переноса в граничные условия. Следует также отметить, что выражения сводятся к общепринятым выражениям в нулевом приближении: $v = 0$, $T = T^w$ (в этом случае все коэффициенты переноса равны нулю и химические реакции на стенке не учитываются).

1.6.3 Выводы

Представленные граничные условия скольжения, полученные в поуровневом приближении впервые позволяют рассматривать течения смесей газов около твердой стенки и учитывать при этом поверхностные эффекты. В данном разделе также продемонстрирована связь граничных условий с коэффициентами переноса; при этом зависимость от объемной вязкости и релаксационного давления до этого не была обнаружена. Реализация полученных граничных условий в кодах для моделирования неравновесных течений не должна вызывать дополнительных сложностей, поскольку вычисление коэффициентов разложений реализуется в модулях для расчета коэффициентов переноса и поэтому не требует введения новых функций; единственная сложность — высокая стоимость их вычисления из-за большого числа коэффициентов. При рассмотрении, например, течений смесей с CO_2 данное число можно оценить в десятки тысяч. Данная проблема может быть эффективно решена с применением алгоритмов машинного обучения для нахождения обозначенных эффективных коэффициентов переноса. Тем не менее существующие в рамках данного проекта методы нуждаются в модификации поскольку сразу дают выражения без нахождения непосредственно коэффициентов разложений.

Результаты данной работы опубликованы в [81].

1.7 Выводы раздела 1.

В первом разделе обсуждается дальнейшее развитие и усовершенствование теоретических моделей неравновесных высокотемпературных течений реагирующих смесей газов. Рассмотрены детальные поуровневые и сокращенные гибридные модели колебательно-химической кинетики многокомпонентных смесей и однокомпонентного углекислого газа. Разработаны модели различной степени сложности для расчета релаксационных членов в уравнениях неравновесной колебательной и химической кинетики. Реализованы как базовые, так и наиболее современные модели коэффициентов скорости обменов колебательной энергией (модель Шварца–Славского–Герцфельда, модель нагруженного гармонического осциллятора, обобщенного на случай межмодовых обменов в углекислом газе) и поуровневых химических реакций. Оценена вычислительная сложность расчета релаксационных членов в поуровневом и гибридном подходе. Проведена валидация построенных моделей. Показано, что простая в реализации модель SSH удовлетворительно описывает кинетику двухатомных молекул, однако не подходит для расчета коэффициентов скорости межмодового обмена в углекислом газе. Для корректного моделирования неравновесной кинетики CO_2 необходимо применение точной, но вычислительно сложной модели нагруженного гармонического осциллятора (FHO), что приводит к существенным затратам вычислительных ресурсов. Для успешного применения этой модели рекомендовано использование методов машинного обучения (см. следующий раздел). В задаче об отраженной ударной волне показана важность моделирования неравновесной кинетики в промежутке между падающей и отраженной волнами: пренебрежение колебательной релаксацией за падающей ударной волной ведет к заметной потере точности при расчете давления за отраженной ударной волной. Построен метод получения граничных условий скольжения, позволяющий применять континуальный подход при рассмотрении течений разреженных смесей газов около твердой стенки. Полученные граничные условия для модели Максвелла выражаются через эффективные коэффициенты переноса и поэтому не требуют дополнительных вычислительных затрат, а проблема их высокой стоимости также может быть решена с применением алгоритмов машинного обучения.

Более подробно результаты исследований изложены в подготовленных статьях [1, 17, 47, 81, 82].

2 Разработка и анализ методов машинного обучения в приложении к построенным теоретическим моделям

2.1 Разработка программного модуля для использования методов машинного обучения в задачах неравновесной газодинамики

В последнее время большое внимание уделяется развитию методов машинного обучения, в том числе нейронных сетей, для решения задач неравновесной газодинамики [85, 86, 87]. Реализация детального поуровневого подхода при моделировании течений вязкого газа с учетом колебательно-электронной релаксации и химических реакций является одним из наиболее перспективных направлений вычислительной гидродинамики (CFD) [72, 2, 88, 89]. Подобный подход требует больших вычислительных ресурсов для точного расчета таких величин как, например, коэффициенты переноса и коэффициенты скоростей релаксации. Для оценки поуровневых коэффициентов скоростей реакций и процессов переноса, связанных с колебательным и электронным возбуждением, химическими реакциями и ионизацией в потоках разреженных газов, в наших предыдущих исследованиях использовались модули программ *KAPPA* [84] и *PAINeT* [90, 91, 92]. *KAPPA* и *PAINeT* могут быть связаны с CFD-решателями для определения свойств переноса различных газовых смесей с учетом сильных отклонений от термодинамического равновесия [90]. Тем не менее, подобная реализация по-прежнему достаточно затратна с вычислительной точки зрения. Чтобы использовать поуровневый подход при моделировании реальных потоков газа, можно применять методы грубой детализации, направленные на снижение вычислительных затрат [93, 94]. Хотя эти методы показывают высокую эффективность при моделировании невязких течений, их применение для моделирования вязких течений ограничено, поскольку для таких подходов еще не разработана кинетическая теория переноса. Одной из целей настоящего исследования является разработка новых методов для ускорения расчетов как в задачах колебательно-химической кинетики, так и при расчете коэффициентов переноса.

Методы машинного обучения призваны значительно сократить вычислительные затраты за счет обработки большого количества имеющихся данных для дальнейшего прогнозирования заданных величин с определенной точностью. Это позволит применять на практике точные модели кинетики и процессов переноса [95, 96, 97]. В частности, в наших предварительных исследованиях по использованию нейронных сетей для ускорения времени вычислений при расчете теплоемкости, теплопроводности и сдвиговой вязкости было показано, что для различных однокомпонентных газов и смесей в зависимости от времени обучения сети можно получить коэффициент ускорения до 1000 раз [95]. Кроме того, методы машинного обучения способны находить наиболее информативные признаки из имеющихся данных, чтобы прогнозировать необходимые величины без существенной потери качества, тем самым уменьшая размерность данных и ускоряя процесс обучения модели. Это особенно важно в задачах с поуровневым подходом, так как в этом случае количество признаков значительно возрастает.

В настоящее время использование методов машинного обучения в задачах неравновесной газодинамики по-прежнему ограничено, поскольку большая часть практической ра-

боты происходит посредством взаимодействия с высокоуровневыми библиотеками, такими как *TensorFlow*, *PyTorch*, *scikit-learn* и т. д., вместо прямого использования методов машинного обучения в интерактивной среде. Эти библиотеки иногда замедляют процесс решения задач, поскольку необходимо понимать их API, а также особенности самого языка. В связи с этим в настоящей работе мы разрабатываем программный модуль с собственным пользовательским интерфейсом. Данный модуль позволяет обрабатывать входные данные, строить модели, обучать их и анализировать результаты в интерактивном формате. Это позволяет использовать модуль для различных задач, а также сосредоточиться непосредственно на их решении и быстро менять необходимые настройки модели в процессе анализа.

В настоящем исследовании программный модуль был использован для оценки коэффициентов переноса в поуровневом приближении.

2.1.1 Структура программного модуля

Программный модуль был написан на языке программирования *Python* с использованием интерактивной среды *Jupyter Notebook*, а также *TensorFlow 1.15 Functional API*. Для развертывания и запуска модуля используется *Docker*-образ, наследуемый от образа *Python 3.7*. Также стоит отметить, что блокнот *Jupyter Notebook* можно открыть и использовать в среде *Google Colab*.

Отдельные модули, такие как работа с набором данных, конфигурация модели, обучение модели и анализ результатов представлены в виде отдельных ячеек блокнота. Взаимодействие с ними происходит посредством библиотеки *ipywidgets*.

Последовательный запуск каждой ячейки приводит к пошаговой процедуре построения проекта. В следующих подразделах подробно рассматривается содержание каждой отдельной ячейки.

2.1.1.1 Подготовка данных

Чтобы обеспечить эффективность модели, данные для обучения сначала должны быть преобразованы в формат *NumPy*. Файл данных со всеми заголовками признаков можно поместить в отдельную папку репозитория, а затем загрузить из блокнота. Также можно осуществить предварительный просмотр файла с данными и построить графики зависимостей отдельных признаков для некоторого исследовательского анализа прямо в ячейке.

На Рис. 16 показан пример подготовки данных. В качестве входного вектора представлены данные температуры, давления, молярных долей и коэффициентов переноса (см. названия столбцов). Количество образцов и признаков после окончания процесса загрузки файла отображается автоматически. По выбору пользователя могут быть построены графики по данным отдельных столбцов. Стоит отметить, что изначально данные должны быть загружены в формате *.txt*. Когда подготовка данных завершена, с целью увеличения производительности при работе с данными, преобразованные данные необходимо сохранить в файл в формате *.npy* при дальнейшем обучении модели.

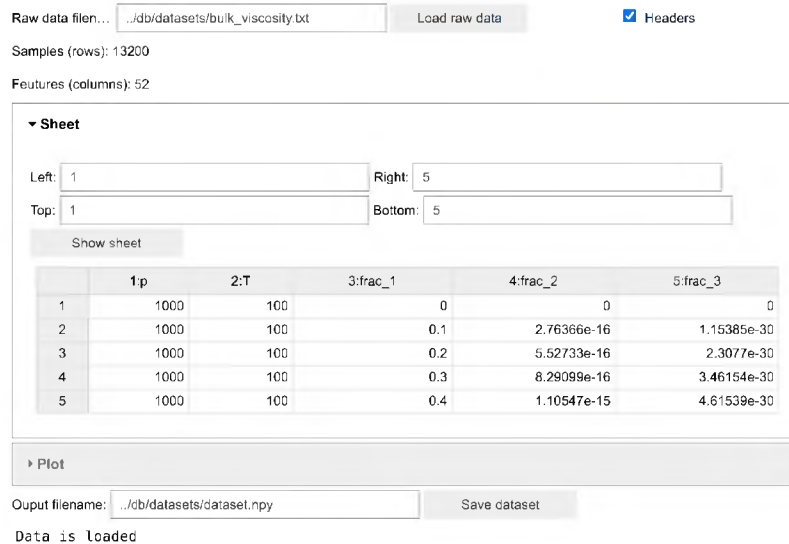


Рисунок 16 — Пример подготовки данных.

2.1.1.2 Построение модели

Следующим шагом является построение модели. Для этого используется *TensorFlow 1.15 Functional API*, позволяющий строить достаточно гибкие модели с разным количеством слоев.

На Рис. 17 приведен пример построения модели. Можно либо загрузить существующую модель и изменить ее конфигурацию, либо создать новую. При создании новой модели необходимо поочередно настраивать ее слои, начиная с входного *Input*, в котором указано количество входных узлов. Далее можно подключить другие слои, например, *Dense* или *Concatenate*. В каждом слое можно использовать различные функции активации: линейную (*linear*), гиперболический тангенс (*tanh*) или *ReLU*:

$$f(x) = \max(0, x).$$

Графическое представление, а также сводные параметры модели будут отображаться в окне ячейки по мере настройки ее конфигурации. После завершения построения модели ее можно сохранить в файл формата *.json* или *.h5*.

2.1.1.3 Обучение модели

На следующем этапе пользователю необходимо настроить процесс обучения. На Рис. 18 представлен пример обучения модели. На первом шаге есть возможность загрузить настроенную модель в окне ячейки и подготовленный набор данных, которые были получены на предыдущих шагах.

Далее необходимо скомпилировать построенную модель. Это возможно с учетом выбора оптимизатора (*Adaptive Moment Estimation (ADAM)*, *Stochastic Gradient Descent (SGD)*) с набором гиперпараметров обучения, а также функции потерь (бинарная кросс-энтропия *Binary Crossentropy*, средняя абсолютная ошибка *Mean Absolute Error (MAE)*, средняя квадратичная ошибка *Mean Squared Error (MSE)*). Кроме того, возможно указать отслеживаемые метрики обучения для валидации модели: точность *Accuracy*, *Binary*

Crossentropy, *MAE*, *MSE*. После установки указанных параметров модель можно скомпилировать.

Наконец, необходимо выбрать параметры подгонки данных (data fitting) для скомпилированной модели. Это включает в себя процедуру выбор таких гиперпараметров как размер модуля (batch size) и количество эпох, а также выбор части набора данных, которая будет использоваться при валидации модели. Кроме того, возможно выбрать несколько обратных вызовов (callbacks) для процесса обучения: *CSV Logger*, *Early Stopping*, *Model Checkpoint*.

В результате начнется процесс обучения модели, который будет интерактивно отображаться в окне вывода соответствующей ячейки.

2.1.1.4 Анализ результатов обучения

Последняя ячейка блокнота отвечает за углубленный анализ результатов обучения модели. На этом этапе используется инструмент *TensorBoard*, который позволяет в интерактивном режиме исследовать полученный график функции потерь и все метрики, выбранные для отслеживания. Кроме того, есть возможность изучить график модели, просмотреть гистограммы весов (weights) и смещений (biases) и т. д., что облегчает процесс исследования.

The screenshot shows a configuration window for a neural network model. At the top, there are 'Config settings' and a 'Save/load config' button. The 'Model name' is set to 'Model'. Below this, there is a 'Create' button and an 'Add new layer' section. The 'Add new layer' section has the following settings: Layer name: 'output', Type: 'Dense', Units: '1', Connect to: 'dense_5', and Activation: 'Linear'. There is an 'Add' button below these settings. To the right of the 'Add new layer' section is an 'Outputs' section with a list of layers: 'input', 'dense_1', 'dense_2', 'dense_3', 'dense_4', 'dense_5', and 'output'. Each layer has a checked checkbox next to it. There is a 'Set' button at the bottom of the 'Outputs' section.

Below the configuration window is a 'Summary' section. It contains a table with the following data:

Layer (type)	Output Shape	Param #
input (InputLayer)	[(None, 51)]	0
dense_1 (Dense)	(None, 51)	2652
dense_2 (Dense)	(None, 100)	5200
dense_3 (Dense)	(None, 100)	10100
dense_4 (Dense)	(None, 50)	5050
dense_5 (Dense)	(None, 50)	2550
output (Dense)	(None, 1)	51

Below the table, there is a summary of parameters:

```
Total params: 25,603
Trainable params: 25,603
Non-trainable params: 0
```

Рисунок 17 — Пример построения модели.

2.1.2 Результаты

В данном разделе коэффициенты переноса в поуровневом приближении (теплопроводность, сдвиговая вязкость и объемная вязкость смеси (N_2, N)) моделируются с использованием программного модуля, описанного в предыдущем разделе. В поуровневом подходе количество частиц в смеси (N_2, N) составляет $N = 49$, что включает в себя 48 молекул N_2 на соответствующих колебательных уровнях, а также атомарный азот N . Коэффициенты переноса находятся путем численного решения систем линейных алгебраических уравнений, содержащих интегральные скобки, выраженные через интегралы столкновений, времена релаксации и удельные теплоемкости [2]; количество уравнений, необходимых для расчета коэффициентов теплопроводности, сдвиговой вязкости и объемной вязкости (λ, η, ζ) , составляет соответственно 146, 49 и 100. Этот строгий, но вычислительно затратный алгоритм реализован в библиотеке *KAPPA* [84] и программном модуле *PAINeT* [95].

На первом этапе, с помощью программного модуля *KAPPA* были рассчитаны все коэффициенты переноса 49-компонентной смеси. Температура, давление, заселенности колебательных уровней и мольные доли атомов были использованы в качестве признаков данных для входного вектора. Всего для прогнозирования одной целевой переменной использовался 51 признак, а весь набор данных содержал 13200 образцов этих признаков для каждого коэффициента. На этапе предварительной обработки все значения были нормали-

The image displays two screenshots of a software interface for model compilation and training. The top screenshot shows the 'Compile' tab with the following settings: Optimizer: Adam, Learning rate: 0.001, Decay 1: 0.9, Decay 2: 0.999, Losses: Mean squared error (selected), and Metrics: Mean squared error and Mean absolute error (both selected). The bottom screenshot shows the 'Fit' tab with the following settings: Batch size: 128, Epochs: 30, Validation: 0.15, Callbacks: CSV Logger, Early Stopping, Model Checkpoint, Tensor Board (selected), Monitor: val_loss, Min delta: 0, Patience: 10, Model filename: logs/model.h5, Monitor: val_loss, Log dir: logs/graph, Histogram frequency: 0, and Write graph and Write images (both selected).

Рисунок 18 — Пример компилирования и обучения модели.

зованы с помощью *MinMaxScaler*. Кроме того, изначальный набор данных был разделен на обучающую и тестовую выборки в пропорциях 0,9 и 0,1, соответственно.

На Рис. 19 показан график построенной регрессионной модели, по которой рассчитывались все коэффициенты. Входной слой содержит 51 значение рассматриваемых признаков. За ним следуют 5 слоев Dense, содержащих 51, 100, 100, 50 и 50 узлов соответственно. В каждом из этих слоев реализована функция активации *ReLU*. Последний слой содержит один узел, представляющий значение, предсказанное процессом регрессии, и имеет линейную функцию активации. Всего модель содержит 25603 обучаемых параметров.

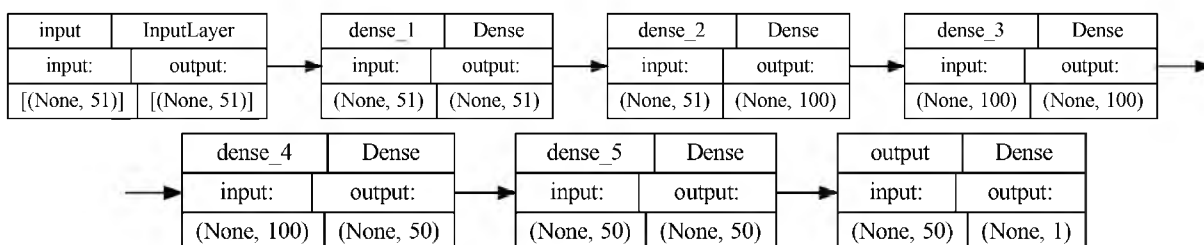


Рисунок 19 — Граф строения модели.

Модель скомпилирована с использованием оптимизатора *Adam* (с параметрами по умолчанию) и обучена на 30 эпохах с размером модуля (batch size) 128. Тестовая выборка на каждой эпохе составляет 15% от общей тренировочной. Несмотря на относительную простоту модели, были получены удовлетворительные результаты моделирования. На Рис. 20 отражены графики функции потерь: *MeanSquaredError* на обучающей и тестовой выборках для каждого коэффициента. Можно заметить, что значения достигают погрешности порядка 10^{-5} – 10^{-6} практически сразу, что обусловлено начальной нормализацией данных, так как разброс оригинальных значений для имеющихся характеристик достаточно большой.

На Рис. 21 также показаны графики дополнительной метрики — *MeanAbsoluteError*, отслеживаемой во время обучения модели для каждого коэффициента на обучающей и тестовой выборках. Видно, что данная функция также практически сразу выходит на малые значения.

После обучения модель оценивается на обратно преобразованных проверочных данных. В Таблице 7 показаны значения функции потерь (MSE) и отслеживаемой метрики (MAE). Стоит отметить, что оценка модели на немасштабированных данных, как и ожидалось, ухудшила оба показателя, однако эти результаты все же можно считать удовлетворительными. Следует отметить, что в дальнейшем можно экспериментировать с различными

Таблица 7 — Результаты оценки модели.

Метрики	Теплопроводность	Сдвиговая вязкость	Объемная вязкость
Функция потерь (MSE)	0.0044	0.0060	0.0040
Средняя абсолютная ошибка (MAE)	0.0661	0.0772	0.0630
Средняя ошибка аппроксимации	0.42%	0.29%	1.07%

конфигурациями как архитектуры модели, так и гиперпараметров обучения, чтобы улучшить полученные результаты.

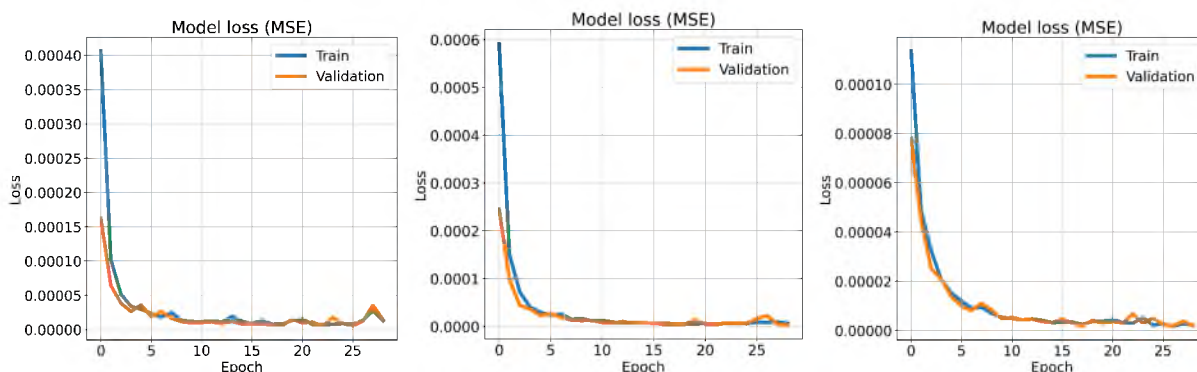


Рисунок 20 — Функция потерь модели (средняя квадратичная ошибка). Слева направо: теплопроводность, сдвиговая вязкость, объемная вязкость.

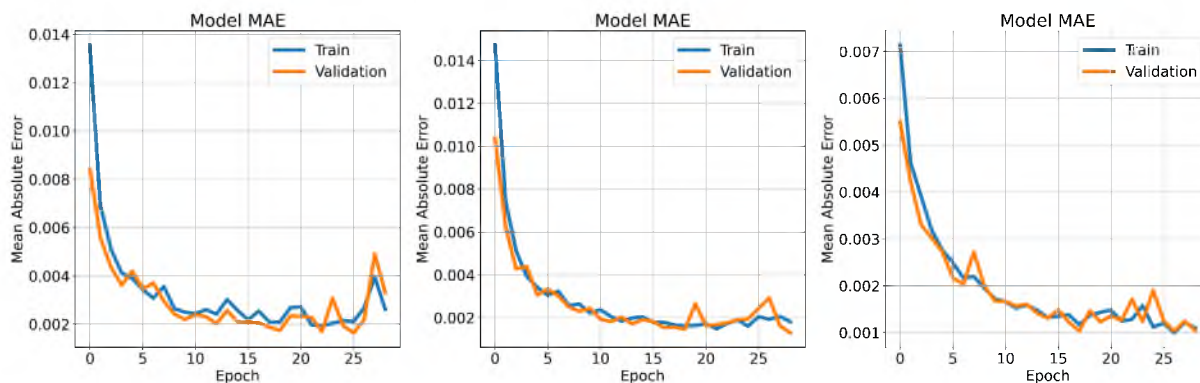


Рисунок 21 — Средняя абсолютная ошибка модели. Слева направо: теплопроводность, сдвиговая вязкость, объемная вязкость.

Итоговая точность обученной модели в значениях относительной погрешности остается равной 99%, что свидетельствует об очень хорошем согласии между оригинальными и полученными значениями. Наиболее важным достижением является значительное ускорение времени расчета коэффициентов. Сравним точные расчеты коэффициентов переноса с помощью *PAINeT* (в отличие от *KAPPA*, в *PAINeT* их расчет уже распараллелен на процессорах, и поэтому является более вычислительно эффективным) и методами машинного обучения, предложенными выше. Сравнение выполнено на персональном компьютере со следующими характеристиками: процессор Intel Core i5-6500 3,20 ГГц. Для заданного выходного вектора (λ, η, ζ) достигается увеличение производительности вычислений до 100 раз: с 5.5 секунд через *PAINeT* до 0.057 секунд через нейронную сеть, построенную с помощью программного модуля. Стоит отметить, что для такого рода сравнения мы не использовали время подготовки набора данных (около часа) и время обучения модели (около 10 секунд). Несмотря на это, уменьшение вычислительного времени на один расчетный шаг весьма существенно. Это особенно полезно для задач 2D- и 3D-моделирования, где количество таких расчетных шагов может быть очень большим в зависимости от сетки.

После обучения и сохранения модели с помощью разработанного программного модуля данные могут быть сохранены в формате *.json* или *.h5*, а затем загружены непосредственно как готовая инженерная модель [98] во внешние решатели CFD. Полученные результаты показывают многообещающие возможности для реализации разработанного программного модуля в CFD-решателях для задач моделирования неравновесных течений вязкого реагирующего газа.

2.1.3 Выводы

Было рассмотрено применение методов машинного обучения для моделирования неравновесных течений вязкого реагирующего газа. С помощью разработанного программного модуля, предоставляющего удобный пользовательский интерфейс для работы с современными библиотеками машинного обучения, построена регрессионная модель. Модель рассчитывала следующие коэффициенты переноса: теплопроводность, сдвиговую вязкость и объемную вязкость. Модель была обучена и протестирована на обучающей и тестовой выборках. Результаты рассмотренных метрик показали достаточно высокую скорость расчета и предсказательную способность модели. Производительность модели возможно улучшать и оптимизировать в зависимости от требований конкретной задачи. При использовании программного модуля расчет таких вычислительно затратных величин становится намного удобнее, проще и быстрее с использованием методов машинного обучения.

По результатам работы над этим разделом подготовлена и направлена в печать статья: V. A. Istomin, E. V. Kustova, S. M. Lagutin and I. Y. Shalamov, Software Application with Machine Learning Methods for Implementation on Gas Dynamic Problems // направлено в AIP Conference Proceedings.

2.2 Нейросетевой подход к описанию колебательной кинетики углекислого газа

Для снижения вычислительных затрат при моделировании неравновесных течений CO_2 построены несколько современных многотемпературных моделей, учитывающих межмодовый обмен энергией [11, 13]. Основная проблема при использовании многотемпературных моделей — корректное моделирование скорости колебательной релаксации с учетом различных механизмов энергообмена. В разработанной в [13] гибридной четырехтемпературной модели предложено вычислять релаксационные члены на основе осредненных поуровневых скоростей процессов, из-за этого модель сохраняет точность, однако теряет вычислительную эффективность.

Наравне с традиционными численными методами в последние годы обретает популярность подход, заключающийся в обучении нейронных сетей с целью их применения в качестве решателя систем дифференциальных уравнений [99, 100]. В подобных методах нейронные сети обучаются на основе ряда численных решений системы дифференциальных уравнений и позволяют эффективно вычислять решения систем для различных наборов входных условий параметров с высокой степенью достоверности. Хотя такой подход неприменим при решении задачи поуровневой кинетики из-за высокой размерности системы, представляется перспективным его использование для многотемпературных моделей.

Помимо явного использования нейронных сетей для решения систем дифференциальных уравнений методы машинного обучения могут применяться для нахождения локальных параметров течения или аппроксимации различных характеристик. Например, нейронные сети применялись для нахождения коэффициентов переноса [101, 95]. В работах [97, 96] рассматривалась применимость ряда методов машинного обучения в поуровневом моделировании скорости колебательной релаксации в смесях компонентов воздуха, однако полученные результаты не удалось использовать в многотемпературных подходах. Более того, при моделировании кинетики углекислого газа методы машинного обучения ранее не применялись. Единственная попытка была сделана в работе [94] и связана со спектральной кластеризацией энергетических уровней.

Целью настоящей работы является оптимизация расчета скорости колебательной релаксации в гибридных многотемпературных моделях на основе методов машинного обучения, оценка точности и эффективности нейросетевых подходов при решении задач неравновесной газовой динамики, численное моделирование задач о пространственно однородной релаксации и неравновесном течении углекислого газа за плоской ударной волной.

2.2.1 Теоретическая модель

Применение полной поуровневой модели [102, 4] при изучении кинетики CO_2 вызывает значительные сложности в связи с необходимостью численного решения большого числа дифференциальных уравнений для заселенностей колебательных уровней. Поэтому на практике часто используются многотемпературные подходы, основанные на том, что скорости обменов колебательной энергией могут различаться на несколько порядков, что приводит к установлению квазистационарных колебательных распределений в различных колебательных модах. Для моделирования кинетики углекислого газа наиболее часто ис-

пользуются многотемпературные подходы [8, 13] со скоростями колебательной релаксации, описываемыми приближенными формулами Ландау–Теллера. Ограничения данных подходов обсуждаются в [11, 4, 13]. В частности, в [11] показано, что модель Ландау–Теллера пригодна лишь при слабых отклонениях от равновесия, а в [4] сделан вывод о том, что учет различных температур в симметричной и деформационной модах обеспечивает наилучшее согласие с результатами полного поуровневого моделирования. В связи с вышеизложенным в данной работе рассматривается четырехтемпературная модель.

Четырехтемпературная модель основана на предположении о том, что внутримодовые VV_m ($m = 1,2,3$) обмены колебательной энергией являются быстрыми процессами, а все межмодовые VV_{m-k} обмены и VT_m переходы колебательной энергии в поступательную — медленными [13]. При таком условии набор макропараметров для замкнутого описания неравновесного течения включает плотность ρ и скорость газа \mathbf{v} , полную удельную энергию U , температуры всех колебательных мод T_1, T_2, T_3 . При этом заселенности колебательных уровней задаются квазистационарными распределениями Тринора (для ангармонического осциллятора) или Больцмана (для гармонического осциллятора). Распределение Тринора в CO_2 имеет вид [4]

$$n_{i_1, i_2, i_3} = \frac{n s_{i_1, i_2, i_3}}{Z^{\text{vibr}}(T, T_1, T_2, T_3)} \exp \left(- \frac{\varepsilon_{i_1, i_2, i_3} - (i_1 \varepsilon_{1,0,0} + i_2 \varepsilon_{0,1,0} + i_3 \varepsilon_{0,0,1})}{k_B T} - \frac{i_1 \varepsilon_{1,0,0}}{k_B T_1} - \frac{i_2 \varepsilon_{0,1,0}}{k_B T_2} - \frac{i_3 \varepsilon_{0,0,1}}{k_B T_3} \right), \quad (130)$$

где n — числовая плотность газа, $s_{i_1, i_2, i_3} = i_2 + 1$ — колебательный статистический вес, $\varepsilon_{i_1, i_2, i_3}$ — колебательная энергия уровня (i_1, i_2, i_3) , k_B — постоянная Больцмана, Z^{vibr} — колебательная статистическая сумма. В такой постановке полная удельная энергия является функцией температуры газа и всех колебательных температур. Для гармонического осциллятора первые слагаемые под экспонентой равны нулю, и распределение (130) переходит в распределение Больцмана.

Система уравнений для идеального газа содержит уравнения сохранения массы, количества движения и полной энергии, дополненные релаксационными уравнениями для удельных чисел колебательных квантов в различных модах W_m :

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (131)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla p = 0, \quad (132)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + p \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (133)$$

$$\rho \frac{dW_m}{dt} = R_m, \quad m = 1,2,3, \quad (134)$$

где p — давление, R_m — скорость релаксации в m -ой моде. Удельные числа колебательных квантов W_m в m -ой моде вводятся формулами:

$$\rho W_m(T, T_1, T_2, T_3) = \sum_{i_1, i_2, i_3} i_m n_{i_1, i_2, i_3}, \quad m = 1,2,3, \quad (135)$$

i_m — колебательное квантовое число, соответствующее m -й моде. Следует отметить, что введение полной удельной энергии U и удельного числа колебательных квантов W_m в каждой моде колебаний в качестве макроскопических переменных эквивалентно введению температуры газа T и трех колебательных температур симметричной, деформационной и асимметричной мод молекул CO_2 T_1, T_2, T_3 .

Важной особенностью представленной многотемпературной (4Т) модели является отказ от использования приближенных формул Ландау–Теллера для расчета релаксационных членов R_m . В данной модели они вычисляются на основании осреднения поуровневых релаксационных членов R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr} [13]:

$$R_m = \sum_{i_1, i_2, i_3} i_m R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr}, \quad m = 1, 2, 3. \quad (136)$$

Например, для VT обмена в деформационной моде релаксационный член имеет вид

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_2} = n_{i_1, i_2-1, i_3} k_{i_2-1 \rightarrow i_2} + n_{i_1, i_2+1, i_3} k_{i_2+1 \rightarrow i_2} - n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_2 \rightarrow i_2-1} + k_{i_2 \rightarrow i_2+1}), \quad (137)$$

где $k_{i \rightarrow i'}$ — коэффициенты скорости соответствующих переходов.

Преимуществом такого гибридного подхода является хорошее совпадение результатов моделирования неравновесных течений углекислого газа с результатами полного поуровневого расчета, а также существенное сокращение числа дифференциальных уравнений: от нескольких тысяч до 6. Тем не менее, недостатком гибридного подхода являются высокие вычислительные затраты при расчете релаксационных членов, сравнимые с использованием полного поуровневого подхода.

Для решения системы (131)–(134) требуется вычисление коэффициентов скорости переходов энергии в каждом из колебательных состояний. В некоторых ситуациях возможно использование экспериментальных данных, однако эти данные ограничены нижними состояниями и низкими температурами (меньше 2000 К) и описывают не все типы энергообменов. В отсутствие результатов экспериментальных данных приходится использовать приближенные теоретические модели. В настоящей работе коэффициенты скорости переходов энергии находятся из формул Шварца, Славского и Герцфельда [16], обобщенных на случай ангармонического осциллятора (модель SSH). Для повышения эффективности расчета коэффициентов используется описанная в предыдущей работе [103] структура данных.

2.2.2 Нейросетевые подходы к оптимизации расчетов

Рассмотрим некоторые подходы к оптимизации поставленной выше задачи. Первая выбранная стратегия предполагала применение методов машинного обучения к непосредственному решению системы дифференциальных уравнений. Классическим способом оптимизации решения динамической системы является замена решателя на нейронную сеть, обученную на ряде решений. В работе [100] показана эффективность такого подхода для систем обыкновенных дифференциальных уравнений и систем уравнений в частных производных. Однако в случае с жесткими системами приходится брать слишком большую выборку значений и проводить обучение в течение большого числа эпох, что приводит к

проблеме переобучения: ситуации, когда нейронная сеть дает точные предсказания на элементах из тестовой выборки и существенные отклонения на остальных значениях.

Альтернативным подходом к ускорению моделирования кинетики является использование алгоритмов искусственного интеллекта для быстрого выполнения вычислительно сложных шагов численного метода, таких как расчет релаксационных членов. В [96] было показано, что методы машинного обучения значительно менее чувствительны к увеличению размерности системы дифференциальных уравнений, чем традиционные численные алгоритмы. Анализ возможности использования методов машинного обучения для предсказания значений релаксационных членов в системе уравнений полной поуровневой кинетики углекислого газа показал, что такой подход не даст положительного эффекта, поскольку количество вычисляемых релаксационных членов асимптотически равняется числу действий, выполняемых при явном их расчете. Таким образом, более реалистичным является улучшение алгоритма моделирования кинетики углекислого газа в гибридном 4-х температурном приближении за счет аппроксимации значений релаксационных членов.

Наиболее распространенными подходами для аппроксимации функций с помощью алгоритмов машинного обучения являются: регрессионный анализ; методы, основанные на алгоритме k ближайших соседей (k -NN); нейросетевой подход. Нахождение регрессионной модели, позволяющей достичь высокой точности аппроксимации для релаксационных членов каждой из мод, является крайне сложной задачей в связи с сильной нелинейностью зависимости этих значений от температур. Простые линейные и нелинейные методы применимы в узком диапазоне температур (интервал не превышает 50 K). Для охвата всей четырехмерной области значений температур нужно обучить тысячи простых регрессионных моделей для каждого уровня энергии, и использование такого подхода не будет эффективнее, чем прямое вычисление.

В работе [97] рассматривалась применимость аппроксимаций, основанных на методах k -NN и градиентного бустинга для расчета релаксационных членов при моделировании кинетики бинарной смеси в поуровневом приближении. По результатам сравнения подход, основанный на k -NN, показал себя наиболее эффективным при расчетах, базирующихся на коэффициентах скорости переходов энергии по вычислительно затратной модели нагруженного гармонического осциллятора (ГНО) [40, 11]. Однако при использовании экономичной SSH-теории явный расчет оказывается значительно более эффективным, чем рассмотренные методы машинного обучения. Поскольку в данной работе используется модель SSH и основанные на ее регрессии аппроксимации, был сделан вывод о нецелесообразности применения методов k -NN и градиентного бустинга.

Рассмотрим иную стратегию, основанную на нейросетевом подходе. Согласно теореме Цыбенко (Universal approximation theorem) искусственная нейронная сеть прямой связи с одним скрытым слоем может аппроксимировать любую непрерывную функцию многих переменных с любой точностью. Условия для такой аппроксимации: достаточное количество нейронов скрытого слоя, удачный подбор весов между входными нейронами и нейронами скрытого слоя, весов между связями от нейронов скрытого слоя и выходным нейроном и смещений для нейронов входного слоя.

Для численных экспериментов использовались три нейронных сети со следующей топологией (см. рис. 22):

- использовалась однослойная модель топологии сети с прямым доступом, в связи с тем, что нейронная сеть применяется в качестве регрессионной модели;
- размер входного слоя соответствует числу входных переменных — 4 значения температуры;
- размер выходного слоя соответствует числу искомых значений — один релаксационный член для соответствующей колебательной моды;
- скрытый слой состоит из 100 нейронов для первой и второй моды и 200 для третьей,
- в качестве активационной функции использовался гиперболический тангенс.

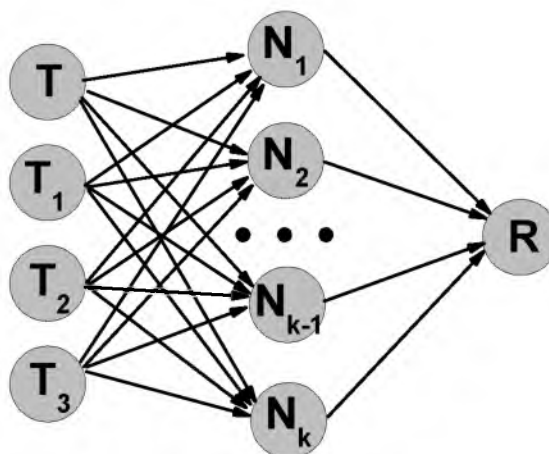


Рисунок 22 — Граф топологии нейронной сети.

Для обучения нейронных сетей были сгенерированы выборки, состоящие из примерно 5,000,000 векторов температур (T, T_1, T_2, T_3) и соответствующих им релаксационных членов $(R_1(T, T_1, T_2, T_3), R_2(T, T_1, T_2, T_3), R_3(T, T_1, T_2, T_3))$. Эти векторы выбирались на основе плотности распределения значений температур, возникающих на шагах решения задачи моделирования пространственно однородного углекислого газа в четырехтемпературном приближении. Обучение нейронной сети проводилось на языке Python с помощью библиотеки `scilearn`. Создание обучающей и тестировочной выборки является крайне вычислительно затратной операцией и заняло около двух недель. Обучение каждой нейронной сети требует около 4-х часов. При этом обучение нейронных сетей выполняется только один раз, а результаты обучения используются при решении различных задач.

Обученная нейронная сеть позволяет получать предсказанные значения релаксационных членов, близкие к точным, для температур, отдаленных от границ интервала, на котором проводилось обучение. При значениях температуры от 2200 К до 8000 К разница между предсказанными и вычисленными явно значениями релаксационных членов не превосходит 1%. Попытка расширения области с подобной точностью приводит к переобучению

нейронной сети. Поэтому, если в рассматриваемой гидродинамической задаче диапазон изменения температур предполагается шире, необходимо построение нескольких нейронных сетей, соответствующих различным подмножествам полного диапазона температур. При этом использование нескольких нейронных сетей не приводит к заметному усложнению задачи и уменьшению скорости расчета.

Полученные нейронные сети были интегрированы в код для моделирования пространственно однородной релаксации углекислого газа в гибридном четырехтемпературном приближении. Для этого, на основе полученных весовых коэффициентов, нейронные сети были реализованы на языке C++. После проверки нейронных сетей на тестовых выборках было проведено моделирование пространственно однородного углекислого газа в четырехтемпературном приближении на основе предсказанных значений релаксационных членов. Данные были разделены на обучающую и тестовую выборку в пропорции 2:3. Относительная погрешность решения, основанного на аппроксимации релаксационных членов, не превышает 4%.

2.2.3 Результаты и обсуждение

При численном моделировании пространственно однородного углекислого газа в поуровневом и четырехтемпературном приближении использовался код, основанный на численной схеме AT-EBDF-4 [102]. Были рассмотрены несколько тестовых случаев с различными начальными условиями, характерными для разных типов течений. Во всех случаях начальное давление рассматривалось равным 100 Па. Начальные значения температуры и колебательных температур каждой из мод:

- TC1: $T = 5000\text{ K}$, $T_1 = T_2 = T_3 = 1000\text{ K}$;
- TC2: $T = 3000\text{ K}$, $T_1 = T_2 = T_3 = 1000\text{ K}$;
- TC3: $T = 490\text{ K}$, $T_1 = T_2 = 490\text{ K}$, $T_3 = 2000\text{ K}$.
- TC4: $T = 400\text{ K}$, и $T_1 = T_2 = 500\text{ K}$, $T_3 = 1070\text{ K}$.
- TC5: $T = 3000\text{ K}$, $T_1 = 300\text{ K}$, $T_2 = 700\text{ K}$, $T_3 = 1200\text{ K}$.

На рисунке 23 приводятся зависимости от времени температур T , T_1 , T_2 , T_3 для случаев TC1 и TC2, соответствующих условиям в ударных волнах. Температуры рассчитаны в гибридном 4Т приближении с явным вычислением релаксационных членов и с использованием нейросетевого подхода. Решения, полученные с использованием нейронных сетей, хорошо согласуются с точными 4Т-решениями: максимальная ошибка для всех температур не превышает 1.5%, что является очень хорошим результатом. В обоих случаях самая быстрая релаксация наблюдается в деформационной моде, а антисимметричная мода выходит на равновесие значительно медленнее остальных. При повышении начальной температуры скорости релаксации первой и второй мод становятся близки, а время выхода на полное равновесие уменьшается.

Теперь рассмотрим два примера с начальными условиями, характерными для разрядов (рис. 24). Случай TC3 соответствует капиллярным разрядам в лазерных смесях; при

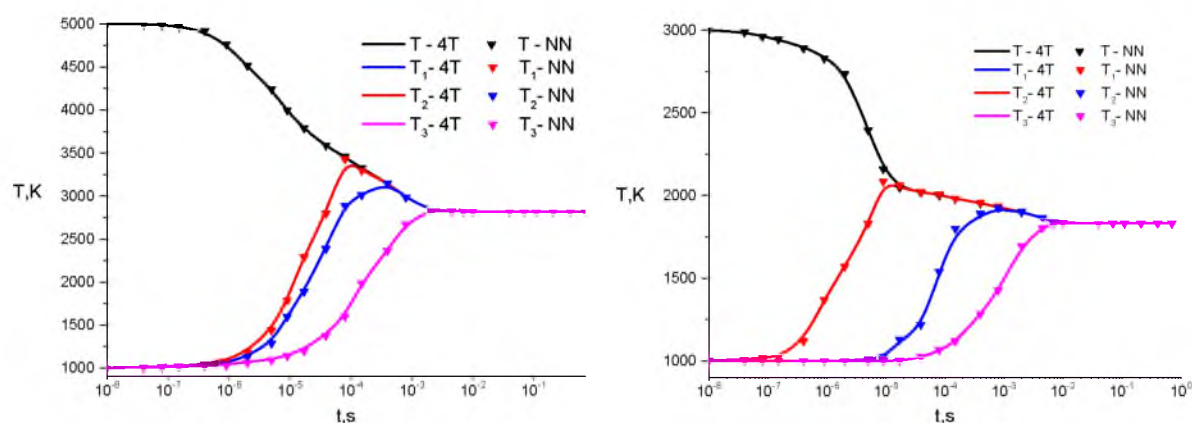


Рисунок 23 — Распределение температур в гибридном многотемпературном приближении для явного (4Т) и нейросетевого (NN) способов вычисления релаксационных членов в условиях $TC1$ (слева) и $TC2$ (справа).

этом антисимметричная мода существенно возбуждена, а симметричная и деформационная находятся в равновесии с поступательно-вращательными модами. Распределение температур, рассчитанное в 4Т приближении для данного случая, показывает, что в процессе релаксации не происходит нарушения равновесия между T , T_1 и T_2 , и релаксация идет через антисимметричную моду (VT_3 и межмодовые VV_{2-3} , VV_{1-2-3} обмены). Тестовый пример $TC4$ соответствует условиям тлеющего разряда с небольшим возбуждением симметричной и деформационной мод и существенным возбуждением антисимметричной моды. В этом случае релаксация первой и второй мод происходит быстро, менее чем за микросекунду, в то время как релаксация антисимметричной моды продолжается несколько секунд. Заметна небольшая разница в скорости релаксации T_1 и T_2 ; температура деформационной моды сравнивается с T несколько раньше.

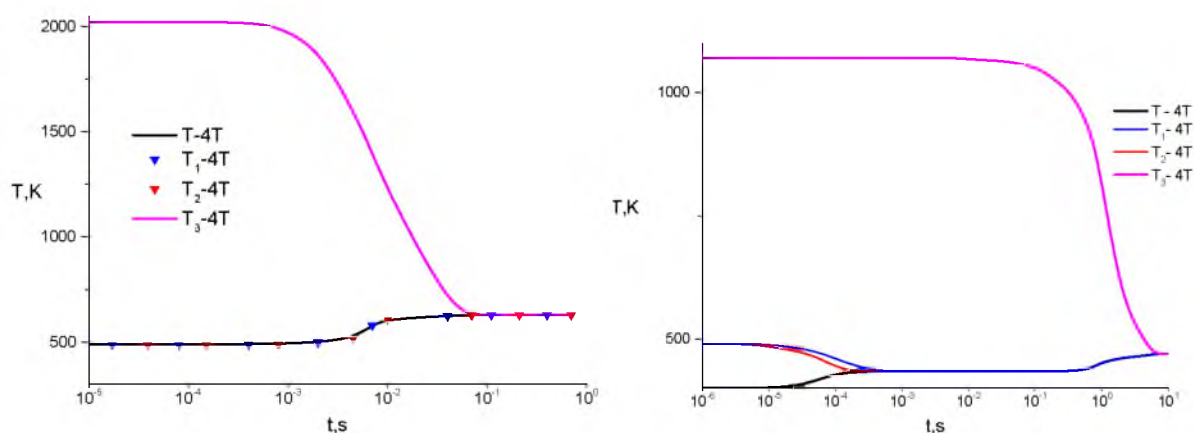


Рисунок 24 — Распределение температур в гибридном многотемпературном приближении для явного способа вычисления релаксационных членов в условиях $TC3$ (слева) и $TC4$ (справа).

Тестовый пример $TC5$ с существенно различающимися начальными температурами всех мод был выбран для демонстрации работоспособности предложенных подходов. Он

не имеет явно выраженного физического аналога, однако может служить тестом на корректность работы кода. Использование всех подходов (полного поуровневого, 4Т с различными способами вычисления релаксационных членов) дает близкие результаты (см. рис. 25), однако нейросетевой подход оказывается значительно более вычислительно эффективным.

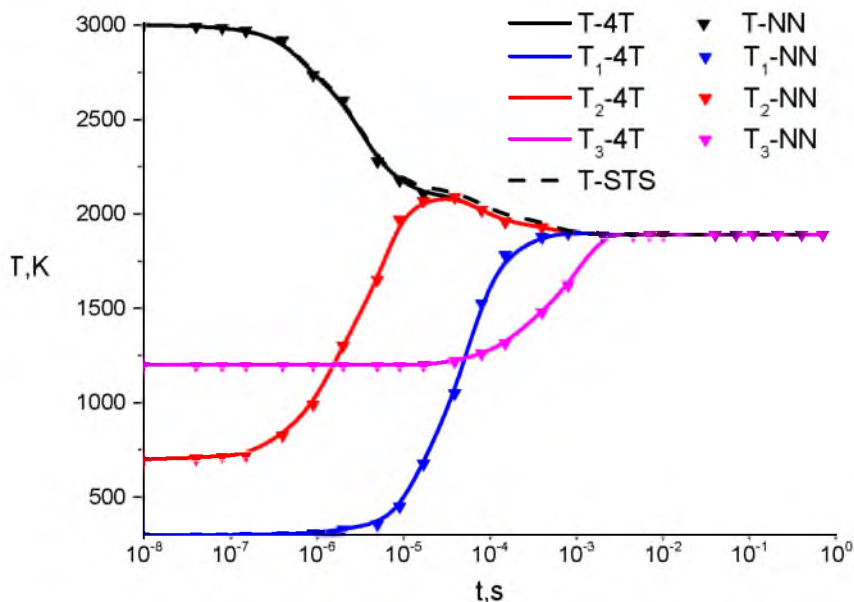


Рисунок 25 — Распределение температур в поуровневом (STS), гибридном многотемпературном приближении для явного (4Т) и нейросетевого (NN) способов вычисления релаксационных членов в условиях $TC5$

Таблица 8 — Эффективность по времени расчета релаксационных членов ($TIME_R$), времени, затрачиваемого на численный метод ($TIME_{num}$), и общего времени решения системы ($TIME_{sys}$) для полного поуровневого, гибридного 4Т и предсказанного нейронной сетью 4Т подходов в задаче о пространственно однородной релаксации.

	$TIME_R$, с	$TIME_{num}$, с	$TIME_{sys}$, с
State-to-state	1130	370	1507
4-temperature	890	80	982
Neural Network	65	80	148

Сравнение эффективности различных подходов приведено в таблице 8. При использовании нейросетевого подхода скорость вычисления релаксационных членов в многотемпературном приближении возросла более чем в 17 раз. Общее решение системы достигается на порядок быстрее. Отметим, что максимальная относительная ошибка решения пространственно однородной задачи с использованием регрессионных формул для нахождения коэффициентов скорости переходов энергии относительно прямого использования формул SSH-теории составляет 2%, что не превышает погрешность вычислений.

При численном исследовании течения за ударной волной были рассмотрены следующие условия в набегающем потоке: $T_0 = 300$ К, $\rho = 1,18 \cdot 10^{-4}$ кг/м³, $p = 6,66$ Па, число Маха варьировалось от 5 до 10. Заселенности колебательных уровней предполагались равновесными (распределения Больцмана с температурой газа T_0).

Для верификации модели сравним результаты, полученные для $M=5$, с результатами работы [13], где в рамках 4-температурной модели проводились расчеты в пакете MATLAB, см. рисунок 26. Линии на рисунке соответствуют данной работе, символы — результатам [13]. Видно, что получено хорошее согласие результатов. Кроме того, на рисунке приведены результаты, полученные для более грубой двухтемпературной модели колебательной релаксации с использованием формул Ландау–Теллера для релаксационных членов [8]. Распределение температуры, полученное в рамках двухтемпературной модели, существенно отличается, релаксация начинается заметно позже, а полное равновесие достигается раньше. Поскольку двухтемпературная модель не учитывает межмодовых обменов энергии, можно сделать вывод о значительном вкладе этих процессов в характер релаксации за ударными волнами.

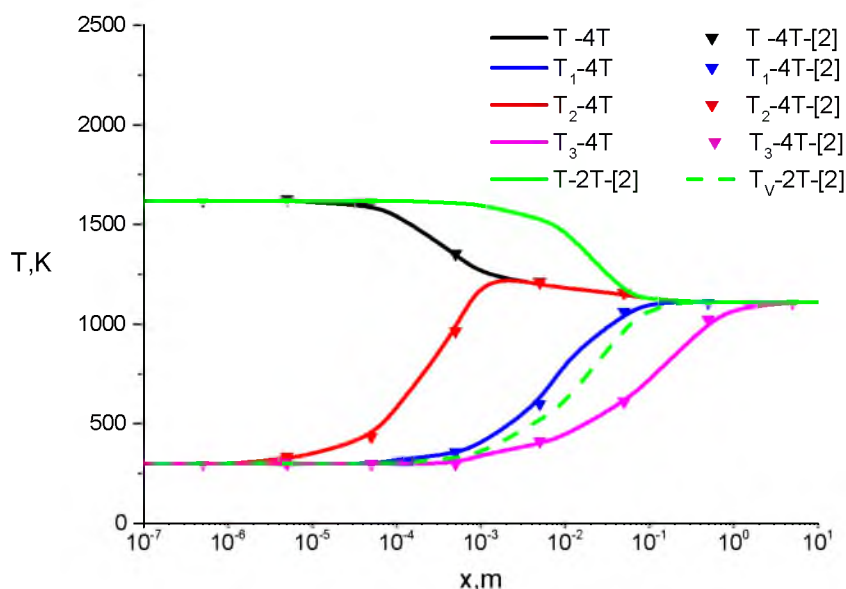


Рисунок 26 — Распределение температур за фронтом ударной волны. $M=5$. Сравнение с результатами [13].

На рисунке 27 представлены распределения температур за фронтом ударной волны при числах Маха 8 и 10. Сравниваются решения, полученные в рамках полного поуровневого приближения (STS), гибридного многотемпературного с явным расчетом релаксационных членов (4T) и многотемпературного с использованием нейронных сетей (NN). Для поуровневого приближения приводится только температура газа T . Следует отметить, что моделирование течения за ударной волной в полном поуровневом приближении ранее не проводилось. Во всех рассмотренных случаях наиболее медленным процессом является колебательная релаксация антисимметричной моды, а наиболее быстрым — релаксация деформационных колебаний. С ростом температуры увеличивается скорость VV_{1-2} обмена,

что ведет к быстрому обмену энергией между первой и второй модами. Поэтому с увеличением числа Маха скорость релаксации в этих модах выравнивается.

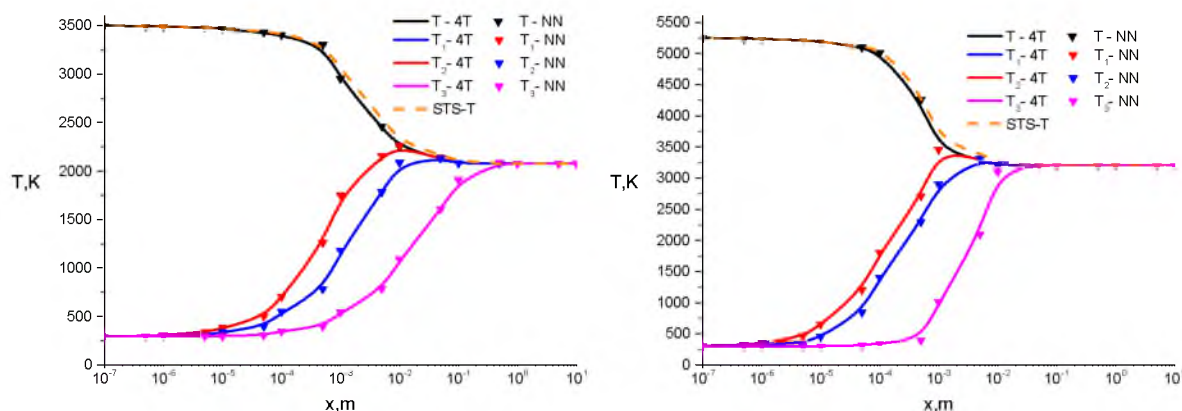


Рисунок 27 — Распределение температур за фронтом ударной волны. $M=8$ (слева) и $M=10$ (справа).

Как показало сравнение результатов, все рассмотренные подходы дают близкие распределения температур за ударной волной, среднее отклонение от эталонного поуровневого решения (STS) составляет 2,5–3%, максимальное — 4–6% для чисел Маха выше 6. Для более низких чисел Маха значение максимальной относительной ошибки чуть выше (9%), но абсолютные значения относительных погрешностей близки для всех тестовых случаев. При этом достигнутый при решении задачи выигрыш в производительности оказывается существенным, что подтверждает перспективность использования многотемпературных моделей в комбинации с нейросетевым расчетом скорости релаксации.

Таблица 9 — Эффективность по времени расчета релаксационных членов ($TIME_R$), времени, затрачиваемого на численный метод ($TIME_{num}$), и общего времени решения системы ($TIME_{sys}$) для полного поуровневого, гибридного 4Т и предсказанного нейронной сетью 4Т подходов в задаче об ударной волне.

	$TIME_R$, с	$TIME_{num}$, с	$TIME_{sys}$, с
State-to-state	1214	1090	2310
4-temperature	1186	80	1270
Neural Network	106	85	190

В таблице 9 приведено сравнение эффективности решения задачи в полном поуровневом приближении и гибридном многотемпературном приближении с явным и нейросетевым способом вычисления релаксационных членов. Временные затраты на расчет релаксационных членов близки к таковым при решении задачи моделирования пространственно однородной кинетики. Тем не менее, время, затрачиваемое на использование численного метода в поуровневом приближении, выросло на порядок, тогда как для гибридной модели эти показатели близки. Это связано с высокой размерностью системы уравнений, из-за ко-

торой сильно растет вычислительная сложность решения систем линейных алгебраических уравнений. Многотемпературный подход позволяет избежать этой проблемы и оказывается почти вдвое более эффективным при явном вычислении релаксационных членов и в 12 раз более эффективным с применением нейронных сетей. Из этого можно сделать вывод, что при дальнейшем усложнении задачи, например при моделировании двумерного или трехмерного потока, выгода от применения гибридного подхода и нейронных сетей может вырасти ещё в несколько раз.

2.2.4 Выводы

Рассмотрены различные стратегии повышения эффективности моделирования кинетики CO_2 с помощью методов машинного обучения. Показано, что применение нейронных сетей к непосредственному решению дифференциальных уравнений не дает желаемого результата. Наиболее перспективным оказывается нейросетевой подход к расчету скорости колебательной релаксации в гибридной многотемпературной модели: скорость решения пространственно однородной задачи увеличилась более чем на порядок.

Впервые проведено моделирование течения CO_2 за ударной волной в полном поуровневом приближении. Проведена оценка точности и эффективности полученных результатов. Проведено сравнение с работами других авторов, показывающее, что отклонение полученных решений не превышает погрешности вычислений. Гибридный четырехтемпературный подход, использующий нейросетевой способ вычисления релаксационных членов, показал наилучшие результаты по времени при сохранении точности моделирования. Ожидается, что в более сложных двумерных и трехмерных задачах и при учете химических реакций выигрыш будет еще более существенным.

Результаты данной работы приняты к публикации, см. Гориховский В.И., Кустова Е.В. Нейросетевой подход к описанию колебательной кинетики углекислого газа // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2022. Т. 9 (67). Вып. 4. Принято в печать.

2.3 Применение метода **Random Forest** в задаче о пространственно-однородной релаксации бинарной смеси

Данный пункт отчёта представляет собой продолжение исследования методов машинного обучения при решении задачи о релаксации бинарной смеси. Задача была расширена и, помимо обмена колебательной энергией молекул, учитывались химические реакции.

2.3.1 Постановка задачи о 0D релаксации

Рассмотрим два подхода к решению задачи о колебательно-химической релаксации смеси O_2/O : поуровневый и многотемпературный.

Поуровневая модель позволяет учесть процессы VT -обмена энергией между поступательными и колебательными степенями свободы, VV -обмена колебательной энергией при столкновении молекул, химические реакции диссоциации и рекомбинации (DR). Система уравнений модели включает в себя уравнения изменения заселённости колебательных уровней молекул кислорода n_i , числовых плотностей атомарного компонента смеси n_a и уравнение сохранения полной энергии смеси U :

$$\frac{dn_i}{dt} = R_i^{VT} + R_i^{VV} + R_i^{DR}, \quad i = 0, \dots, l_{max}, \quad (138a)$$

$$\frac{dn_a}{dt} = -2 \sum_{i=0}^{l_{max}} R_i^{DR}, \quad (138b)$$

$$\frac{d(\rho U)}{dt} = \frac{d}{dt}(\rho(E_{tr} + E_{rot} + E_{vibr} + E_f)) = 0. \quad (138c)$$

Здесь $\rho = \sum_c \rho_c$ – плотность смеси, которая представляет собой сумму плотностей её компонент ρ_c (c обозначает сорт компонента смеси, $c = m$ для молекул и $c = a$ для атомов). Полная энергия смеси на единицу массы U равна сумме поступательной E_{tr} , вращательной E_{rot} , колебательной E_{vibr} энергий и энергии образования E_f :

$$\rho E_{tr} = \frac{3}{2} n k_B T, \quad (139)$$

$$\rho E_{rot} = n_m k_B T, \quad (140)$$

$$\rho E_{vibr} = \sum_{i=0}^{l_{max}} n_i \varepsilon_i, \quad (141)$$

$$\rho E_f = \sum_c n_c \varepsilon_c, \quad c = m, a. \quad (142)$$

n – числовая плотность смеси, $n_m = \sum_i n_i$ – числовая плотность молекул, k_B – постоянная Больцмана, T – температура газа, ε_i – колебательная энергия молекулы на i -м колебательном уровне, l_{max} – номер верхнего возможного колебательного состояния молекулы, ε_c – энергия образования частиц сорта c .

Многотемпературное описание предполагает, что процессы VV -обмена относятся к быстрым, а значит, устанавливаются квазистационарные распределения молекул по колебательным состояниям. В этом случае система уравнений, описывающая колебательно-химическую релаксацию, включает уравнения изменения числовых плотностей компонент смеси

вследствие химических превращений, уравнение сохранения энергии, аналогичное (138с), и уравнение изменения числа колебательных квантов W :

$$\frac{dn_m}{dt} = R_m^{DR}, \quad (143a)$$

$$\frac{dn_a}{dt} = -2R_m^{DR}, \quad (143b)$$

$$\frac{d(\rho U)}{dt} = 0, \quad (143c)$$

$$\rho_m \frac{dW}{dt} = R^w - m_m W R_m^{DR}. \quad (143d)$$

Здесь m_m – масса молекул O_2 .

В расчётах колебательное распределение молекул считалось бoльцмановским [2] и определялось соотношением

$$n_i = \frac{n_m}{Z_v(T_v)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T_v}\right), \quad (144)$$

где T_v – колебательная температура молекул смеси. Тогда среднее число квантов W рассчитывается по следующим соотношениям:

$$W = \frac{1}{m_m Z_v(T_v)} \sum_i^{l_{max}} i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T_v}\right), \quad (145)$$

$$Z_v(T_v) = \sum_i^{l_{max}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T_v}\right). \quad (146)$$

2.3.2 Методы расчёта релаксационных членов

При численном решении систем уравнений (138) и (143) необходимо знать релаксационные члены R , описывающие кинетику процессов в смеси.

При реализации поуровневого подхода в проекте рассматривались одноквантовые VT -обмены энергией с переходами молекулы на верхнее или нижнее состояние при столкновении с молекулой/атомом:

$$R_i^{VT} = \sum_{M=m,a} n_M (n_{i+1} k_{i+1,i}^M + n_{i-1} k_{i-1,i}^M - n_i [k_{i,i+1}^M + k_{i,i-1}^M]), \quad (147)$$

и одноквантовый VV -энергообмен между молекулами при их столкновении:

$$R_i^{VV} = \sum_k \left(n_{i+1} n_{k-1} k_{i+1,i}^{k-1,k} + n_{i-1} n_{k+1} k_{i-1,i}^{k+1,k} - n_i n_k [k_{i,i+1}^{k,k-1} + k_{i,i-1}^{k,k+1}] \right). \quad (148)$$

Выше $k_{i+1,i}^M$ – коэффициент скорости перехода молекулы с $i+1$ уровень на i -ый при столкновении с частицей сорта M ; $k_{i+1,i}^{k-1,k}$ – коэффициент скорости обмена колебательной энергией с переходом 1-й молекулы с $i+1$ уровень на i -ый и 2-й – с $k-1$ на k .

Реакции диссоциации и рекомбинации описываются следующими соотношениями:

$$R_i^{DR} = \sum_{M=m,a} n_M (n_a^2 k_{rec,i}^M - n_i k_{dis,i}^M), \quad (149)$$

где $k_{dis,i}^M$ и $k_{rec,i}^M$ – поуровневые коэффициенты скорости диссоциации молекулы с i -го уровня и рекомбинации на i -й уровень при столкновении с частицей сорта M .

В многотемпературном подходе предлагается использовать для расчета R_m^{DR} и R^w осреднение поуровневых релаксационных членов:

$$R_m^{DR} = \sum_i^{l_{max}} R_i^{DR}, \quad (150)$$

$$R^w = \sum_i^{l_{max}} i(R_i^{DR} + R_i^{VT}). \quad (151)$$

Такой подход позволяет напрямую учесть взаимное влияние химических реакций и энергообменов в смеси.

В проекте задача о релаксации решалась тремя разными способами:

1. в поуровневой постановке (138);
2. в многотемпературной постановке (143), где релаксационные члены определялись через осреднение поуровневых (150) и (151) на каждом шаге решения;
3. в многотемпературной постановке с релаксационными членами, полученными с помощью алгоритма машинного обучения **Random Forest**. В основе алгоритма лежит построение ансамбля деревьев решений. Это один из популярных алгоритмов для решения нелинейных задач регрессии, к тому же, он позволяет корректировать тенденцию деревьев решений к переобучению.

Коэффициенты скорости процессов в соотношениях (147)-(149) рассчитывались с использованием следующих моделей:

- Модель Schwartz–Slavsky–Herzfeld (SSH) [16] для VT и VV обменов.
- Модель Маррона–Тринора [104] для реакций диссоциации с параметрами Парка [105] для равновесных коэффициентов скорости диссоциации и параметром модели $U = D/6k_B$.

Коэффициенты скорости обратных процессов рассчитывались с использованием принципа детального баланса.

В случае 3 для обучающей и тестовой выборки были использованы релаксационные члены R_i , полученные для поуровневой задачи (138) по формулам (147) и (149) и преобразованные в многотемпературные по формулам (150) и (151). Затем, на выборке R_m^{DR} и R^w был обучен алгоритм **Random Forest**, который использовался для решения задачи (143).

2.3.3 Особенности реализации алгоритмов ML

Основная сложность вычисления поуровневых релаксационных членов связана в большим числом входных параметров. В общем случае релаксационные члены в определённый момент времени зависят от вектора заселённости колебательных уровней n_i , числовых плотностей атомов смеси n_a , температуры T :

$$R_i = f(n_i, n_a, T, t), \quad i = 0, \dots, l_{max}.$$

При расчёте многотемпературных релаксационных членов с известным распределением молекул по колебательным уровням входных параметров существенно меньше:

$$R^w, R_m^{DR} = f(n_m, n_a, T, T_v, t).$$

Вычислительную сложность для расчета релаксационных членов согласно формулам (147)-(149) и с учётом осреднения (150) и (151) можно оценить следующим образом:

- а) для $R^w - O((l_{max} + 1)^4)$;
- б) для $R_m^{DR} - O((l_{max} + 1)^2)$.

Отметим, что с увеличением числа компонент смеси будет расти и вычислительная сложность. Для произвольной смеси она составит:

- а) для всех возможных энергетических переходов колебательной энергии молекул сорта c $R_{ci}^{vibr} - O(l \cdot l_c^3)$, где l – это количество сортов в смеси, l_c – количество колебательных уровней молекулы сорта c (одного порядка).
- б) для химических превращений с участием молекул сорта c $R_{ci}^{react} - O(l_c \cdot l)$;
- в) для $R_c^w - O(l \cdot \bar{l}_c^3 \cdot l_c)$;
- г) для $R_c^{react} - O(l_c \cdot l_c \cdot l)$.

Для **Random Forest** алгоритмическая сложность составляет $O(DK \log N)$, где D – размерность входных данных (в нашем случае – $D = 3$, в общем случае, при генерации выборки для сложной смеси, учитывая разные начальные распределения и концентрации $(n_c, T, T_v, t) - D = 2l_c + 2$). K – количество решающих деревьев, которое является гиперпараметром алгоритма и выбирается на основе кроссвалидации. N – размер выборки.

Можно избавиться от зависимости от размера выборки, задав гиперпараметр максимальной глубины одного дерева h , тогда сложность предсказания будет $O(DKh)$. В данном случае использовались: $K = 80$, $h = 30$.

Стоит также учитывать, что использованная SSH-теории требует достаточно малое время для вычисления коэффициентов скорости энергообменов. В случае использования более сложной модели, например, нагруженного гармонического осциллятора [106] (ФНО) уже в рассматриваемой задаче о релаксации двухкомпонентной смеси классический метод даёт худшие результаты, так как на каждом шаге вычислений мы вынуждены решать нелинейное уравнение.

При этом время работы методов с использованием машинного обучения будет зависеть от состава смеси и используемого метода расчёта коэффициентов скорости только косвенно, – гиперпараметры настраиваются заново для новых данных – а сама оценка не изменится.

При использовании алгоритмов машинного обучения важно также рассмотреть время обучения алгоритма, которое происходит до непосредственного решения задачи.

В случае **Random Forest** оно пропорционально $O(KDN^2h)$ или $O(KDN^2 \log N)$, в зависимости от того, регулируем ли мы максимальную глубину деревьев. Для обучающей

выборки из 42759 сэмплов время обучения **Random Forest** с заданными выше гиперпараметрами $t \approx 7$ сек.

В случае сложных задач для методов с использованием ML и алгоритма RF в частности мы получим лучшую оценку, так как появление дополнительных параметров не сильно влияет на сложность предсказания. В частности, для задачи поуровневой релаксации бинарной смеси при использовании алгоритма, основанного на FHO модели было показано, что некоторые рассмотренные алгоритмы ML дают лучший результат, чем прямые вычисления.

Далее мы проверим, даёт ли метод с использованием ML качественно и количественно удовлетворительные результаты и насколько они соответствуют результатам, полученными классическими методами.

2.3.4 Решение нульмерной задачи

На первом этапе было выполнено сравнение поуровневых релаксационных членов и осредненных многотемпературных, полученных по формулам (150) и (151).

Ниже на рисунках 28 и 29 приведено сравнение релаксационных членов (для химических реакций и релаксации числа колебательных квантов), полученных в результате STS и MT моделирования для различных начальных температурных условий. Для удобства сравнения сетка в случае многотемпературного приближения выбрана в два раза меньше, также используется логарифмическая шкала по оси абсцисс.

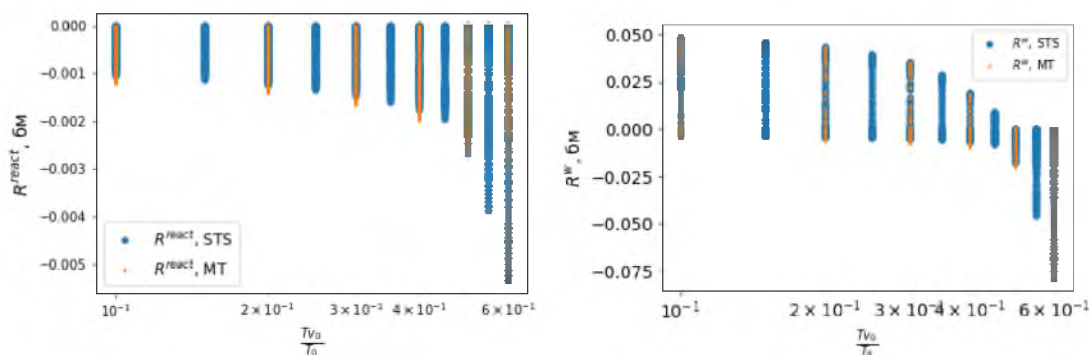


Рисунок 28 — Сравнение R_m^{DR} и R^w , полученных разными способами, в зависимости от начальной неравновесности T_{v0}/T_0

Хорошо различимое отличие на рис. 29 связано с тем, что реальные колебательные распределения (в случае STS) вследствие различных кинетических процессов существенно отличаются от больцмановской формы, которая лежит в основе MT подхода. Основное отличие распределений локализовано на верхних колебательных состояниях молекул, обладающих большей энергией и, соответственно, более вероятно участвующих в процессах обмена энергией и химических реакциях. Одним из путей уменьшения такого различия является использование более сложного триноровского распределения [2] и учёт ангармоничности колебательного спектра.

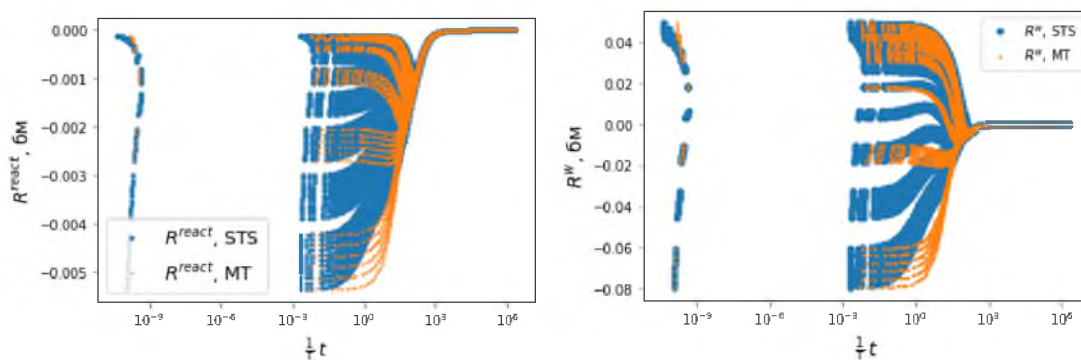


Рисунок 29 — Сравнение R_m^{DR} и R^w , полученных разными способами, в зависимости от безразмерного времени

Далее выборка R_m^{DR} и R^w , полученная на основе релаксационных членов для поуровневого приближения, была разделена на обучающую и тестовую (1:3).

Для алгоритма случайного леса лучшие гиперпараметры выбирались с помощью метода GridSearch.

Обучив алгоритм случайного леса (**Random Forest**) на обучающей выборке, получаем следующие оценки: коэффициент детерминации $R2 = 0.999847408608363$ для R^w и 0.9998396373044925 для R_m^{DR} . При оценке регрессионных моделей коэффициент детерминации используется для оценки соответствия модели данным. При этом значение $R2 > 0.8$ можно признать достаточно хорошим.

Система уравнений (143) решалась двумя способами: с использованием релаксационных членов, посчитанных: 1) путём осреднения поуровневых, 2) с помощью алгоритма **Random Forest**, обученного на выборке R_m^{DR} и R^w . Далее на рисунках первый подход будем обозначать — MT, второй — STS + RF. Также задача о нульмерной релаксации была решена с использованием поуровневого описания (138), на рисунках обозначено STS. Сравнение полученных решений представлено ниже на рисунках 30 и 31.

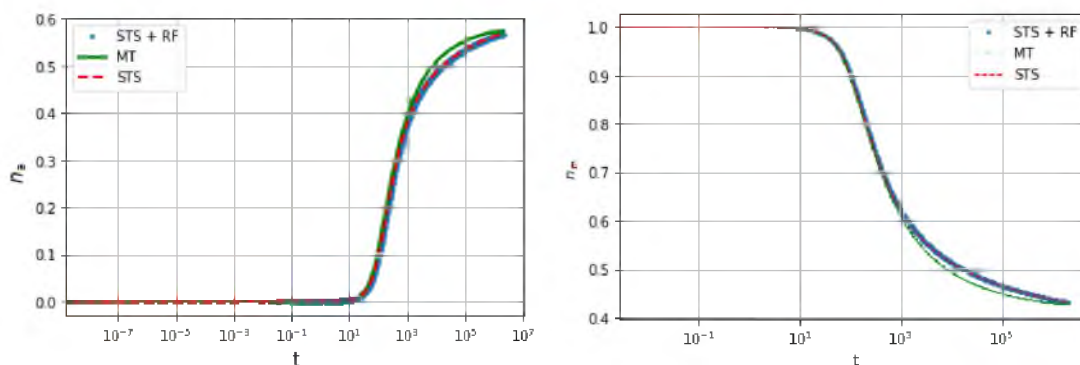


Рисунок 30 — Эволюция числовых плотностей атомов и молекул кислорода, полученная разными подходами

Анализируя полученные результаты для параметров смеси, можно отметить отличную сходимость на всем участке интегрирования n_m , n_a и T , полученных в поуровневом моделировании и многотемпературном с помощью алгоритма **Random Forest**. Традиционному

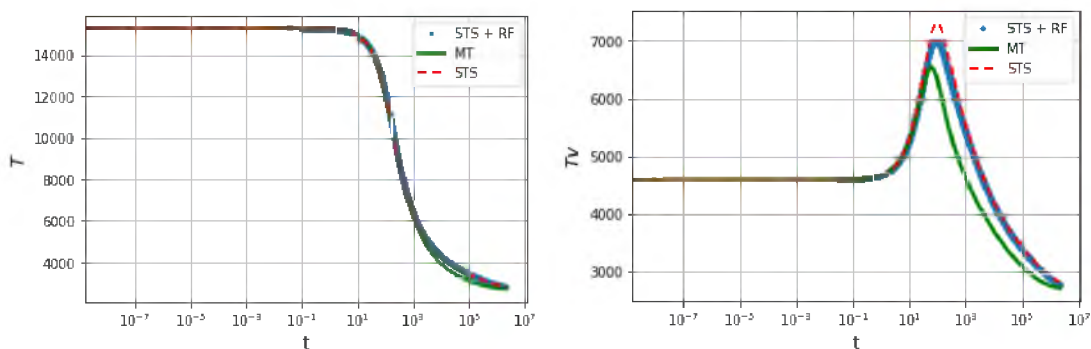


Рисунок 31 — Эволюция температуры смеси и колебательной температуры молекул, полученная разными подходами

MT подходу не удастся корректно описать параметры на участке $\bar{t} \gtrsim 10^3$ и до момента выхода на равновесные параметры. Различия традиционных STS и MT подходов, как отмечалось ранее, напрямую связано с невозможностью MT подхода корректно описать неравновесные колебательные распределения. В свою очередь, это влияет на сравнение колебательной температуры (см. рис. 31, справа), т.к. её расчёт в STS подходе осуществляется не напрямую, как в MT методе, а опосредованно через заселенности двух нижних состояний молекул. Для более наглядного подтверждения данного факта на рисунке 32 сделано сравнение наиболее заселённого основного состояния молекул, полученного в двух подходах моделирования. Отмечена точка начала расхождения неравновесного поуровневого значения n_0 и болцмановского, используемого в MT моделировании. Данная точка согласуется с началом расхождения колебательных температур, показанным справа на рис. 32.

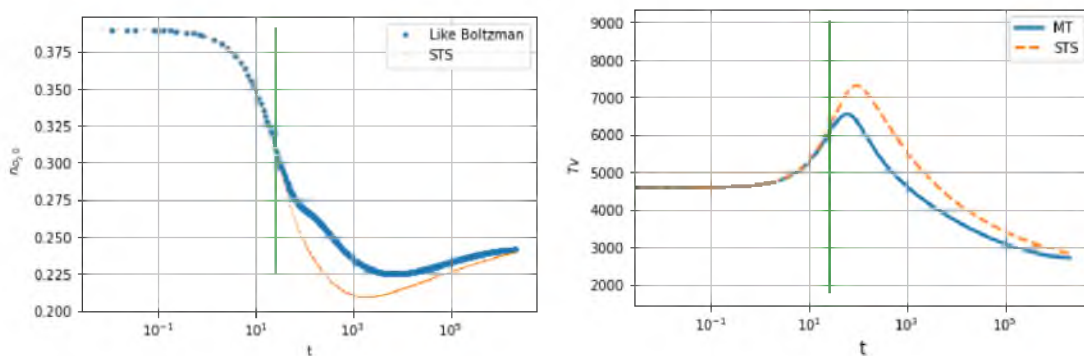


Рисунок 32 — Зелёным отмечен момент расхождения: слева – заселенности 0-го уровня молекулы O_2 в STS и MT расчётах; справа – колебательной температуры в MT и STS+RF расчётах.

Ниже в таблицах 10 и 11 приведено сравнение времени, затраченного на решение нульмерной задачи тремя разными способами, и максимальная невязка сохранения плотности и полной энергии смеси.

Для простой задачи нульмерной релаксации бинарной смеси использование алгоритма **Random Forest** не даёт выигрыша по времени, однако, этот метод даёт лучшую асимптотическую оценку, чем прямые вычисления и позволяет получить достоверный результат.

MT	STS	STS+RF
≈ 0.5	≈ 0.65	≈ 195

Таблица 10 — Время решения нульмерной задачи, сек

	MT	STS	STS+RF
ρ	$3.2329e - 15$	$1.5933e - 9$	$1.2931e - 14$
E	$2.5218 - 8$	$6.0495e - 9$	$1.4006e - 6$

Таблица 11 — Максимальная невязка

Он также не требует подсчёта дополнительных параметров, таких как заселенности, в каждый момент времени в отличие от стандартного алгоритма, использующего осреднение поуровневых релаксационных членов. Таким образом, использование **Random Forest** может быть полезно в более сложных задачах кинетической теории.

2.3.5 Выводы

Использование алгоритмов машинного обучения позволило получить достаточно точное решение задачи о пространственно однородной релаксации бинарной смеси, но не обеспечило ускорения расчета. Так как время работы рассмотренных алгоритмов зависит в основном от гиперпараметров, а не от начальных условий задачи, применение подобного подхода оправдано в случае, когда рассматриваются многокомпонентные смеси и двух- или трехмерные задачи.

2.4 Методы машинного обучения для расчета поуровневых коэффициентов скорости диссоциации

При расчете течения газов в поуровневом приближении одной из важных задач является расчет коэффициентов скорости химических процессов: диссоциации, рекомбинации, обменных реакций. Коэффициенты скорости реакций вычисляются для всех возможных температур и колебательных состояний реагентов. При численном моделировании чаще всего используются две упрощенные модели коэффициентов скорости диссоциации: лестничная модель (предполагает диссоциацию только с последнего энергетического уровня) [107, 108, 109], и модель Тринора–Маррона (позволяет описать диссоциацию с любого колебательного уровня) [9]. Для получения наиболее точных значений коэффициентов скорости диссоциации применяют траекторные расчеты, основанные на методах молекулярной динамики и квантовой химии [110, 111, 112]. Но эти методы требуют больших вычислительных затрат и в настоящее время не могут быть непосредственно интегрированы в решатели инженерных задач.

Независимо от того, рассматриваем ли мы модель Тринора–Маррона или траекторные расчеты, коэффициенты скорости рекомбинации и диссоциации связаны соотношением детального баланса [113]:

$$k_{\text{rec},i}^d = k_{i,\text{diss}}^d K_i(T), \quad (152)$$

$$K_i(T) = \left(\frac{m_m}{m_a^2} \right)^{3/2} h^3 (2\pi kT)^{-3/2} Z^{\text{rot}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - D}{kT} \right). \quad (153)$$

Здесь m_m — масса молекулы, m_a — масса атома, $h = 6.6261 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка, $k = 1.3806 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, Z^{rot} — вращательная статистическая сумма, ε_i — энергия i -го колебательного уровня, D — энергия диссоциации. Последнее соотношение позволяет нам уделить основное внимание изучению коэффициентов скорости диссоциации.

Для скорости диссоциации молекулы с i -го колебательного уровня можно записать следующее выражение:

$$k_{i,\text{diss}}^d = Z_i^d(T) k_{\text{diss,eq}}^d(T), \quad (154)$$

где $k_{\text{diss,eq}}^d(T)$ — равновесный коэффициент скорости диссоциации, а Z_i^d — множитель, отвечающий за колебательное возбуждение (неравновесный фактор). Равновесный коэффициент скорости диссоциации определяется из закона Аррениуса:

$$k_{\text{diss,eq}}^d = AT^n \exp\left(-\frac{D}{kT} \right) \quad (155)$$

Значения параметров A , n , входящих в указанное выражение, обычно получают из экспериментальных данных, и их можно найти в различной литературе [114, 115, 116, 8].

Неравновесный фактор в модели Тринора–Маррона вычисляется с использованием выражения [9, 113]:

$$Z_i^d(T) = Z_i(T, U) = \frac{Z^{\text{vibr}}(T)}{Z^{\text{vibr}}(-U)} \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{k} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right), \quad (156)$$

где Z^{vibr} — равновесная колебательная статистическая сумма:

$$Z_c^{\text{vibr}} = Z_c^{\text{vibr}}(T) = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right), \quad (157)$$

U — параметр модели Тринора–Маррона, имеющий размерность температуры. Он отвечает за убывание скорости диссоциации с уменьшением колебательного уровня молекулы. При $U = \infty$ получаем описание с равной вероятностью диссоциации с любого колебательного состояния.

При правильном выборе параметра U можно получить качественное совпадение рассчитанных коэффициентов скорости диссоциации (154) с данными современных траекторных расчетов. В литературе для величины U чаще всего используются значения $U = \infty$, $U = D/(6k)$, $U = 3T$. В предыдущих несколько лет нашей группой достаточно хорошо изучен вопрос оптимального выбора параметра U и параметров закона Аррениуса. Рекомендуемый набор этих параметров для реакций диссоциации в воздушной смеси представлен в работе [15].

Несмотря на то, что представленная модель является достаточно точной и простой, при расчете сложных смесей с большим числом различных молекул, количество коэффициентов скорости диссоциации для каждой расчетной ячейки составляет сотни, а в случае сложных молекул — десятки тысяч штук. При этом для вычисления каждого коэффициента необходимо считать колебательные статистические суммы по всем возможным состояниям молекулы. В связи с этим представляется полезным получить способ корректного получения коэффициентов скорости диссоциации без проведения непосредственных вычислений для всех возможных значений температуры. В текущем году такое исследование проводилось для коэффициентов скорости диссоциации в воздухе.

2.4.1 Сбор и обработка данных

Представленную проблему можно свести к задаче глубоких нейронных сетей или множественной регрессии. В качестве входных данных на данном этапе использовались температура, тип реакции (например, $N_2 + O$ или $O_2 + O_2$), а также последовательность значений энергии колебательных уровней для молекул O_2 , NO , N_2 . Тип реакции является категориальным признаком, а не числовым, поэтому для получения подходящего входного вектора для модели каждый тип из известных можно представить в виде вектора, состоящего из 0 и 1 по принципу One-Hot Encoding.

Одним из важнейших этапов при решении любой задачи машинного обучения является сбор достаточного количества данных и препроцессинг — для генерации данных был подготовлен Python-скрипт, точно вычисляющий по передаваемым данным искомый выходной вектор по формуле скорости диссоциации молекулы для i -х колебательных уровней (154). Размер создаваемого датасета зависит от выбираемого диапазона температур и шага между двумя соседними значениями (например, можно сгенерировать вектора для каждого значения температуры от $2000K$ до $10000K$ с шагом $100K$). Результаты ниже были получены при обучении моделей датасетом из более 500 векторов.

Как известно, малое количество данных часто является причиной низкой точности алгоритмов машинного обучения. Поэтому, изменяя количество интересующих нас значений температуры, было получено большое количество векторов для тренировки модели. Этапами препроцессинга были: поиск аномалий среди полученных векторов, приведение их к общей длине, стандартизация и l_2 -нормализация – это необходимо для более корректной настройки весов алгоритмом, отсутствие стандартизации в этой задаче приводит к увеличению ошибки на несколько порядков.

Другой сложностью препроцессинга является разное количество энергетических уровней рассматриваемых молекул. Для решения этой проблемы были использованы методы дозаполнения пропущенных значений и выделение отдельных моделей под каждую из рассматриваемых молекул O_2 , NO , N_2 .

2.4.2 Результаты и будущие шаги

В ходе исследования при выборе функции потерь было решено остановиться на средней абсолютной процентной ошибке MAPE [117], поскольку это простая в понимании метрика и в силу физической специфики задачи нам важна именно процентная точность отклонения, так как проценты не зависят от масштаба значений векторов.

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_i - x_i}{y_i} \right| \quad (158)$$

Здесь y_i – истинное значение, x_i – прогнозируемое значение, n – длина вектора x_i (y_i).

Для более качественной оценки качества модели сбор метрик осуществлялся методом перекрестной проверки [118]. Такая проверка заключается в разбиении исходного массива данных на k меньших наборов, для каждого из которых подготавливается и обучается новая модель с исходными гиперпараметрами, и с классическим разделением на `train` и `test` с последующим вычислением и сохранением метрики. В качестве итоговой оценки было рассмотрено среднее из всех полученных оценок. Подобный подход позволяет избежать ситуации, когда модель переобучится и при этом не сможет предсказать ничего полезного на новых данных.

В ходе исследования были рассмотрены простые многослойные Sequential нейронные сети, слои которых состоят из количества нейронов, сопоставимых с количеством уровней для конкретной молекулы и такие регрессионные модели, как: линейная регрессия, регрессия дерева решений и k -NN регрессия. Наилучший результат был достигнут при помощи последних алгоритмов, причем при детальном сравнении истинных и предсказанных векторов (на Рис. 33) установлено, что величина ошибки убывает с ростом температуры и колебательной энергии.

На Рис. 33 представлено сравнение векторов, рассчитанных по теоретической формуле, и предсказанных с помощью методов машинного обучения. Можно видеть, что полученные модели демонстрируют хорошее согласие с расчетными данными, особенно для высоких температур и верхних колебательных состояний. При этом скорость вычисления каждого отдельного вектора ускоряется в более, чем 8 раз (среднее время математическо-

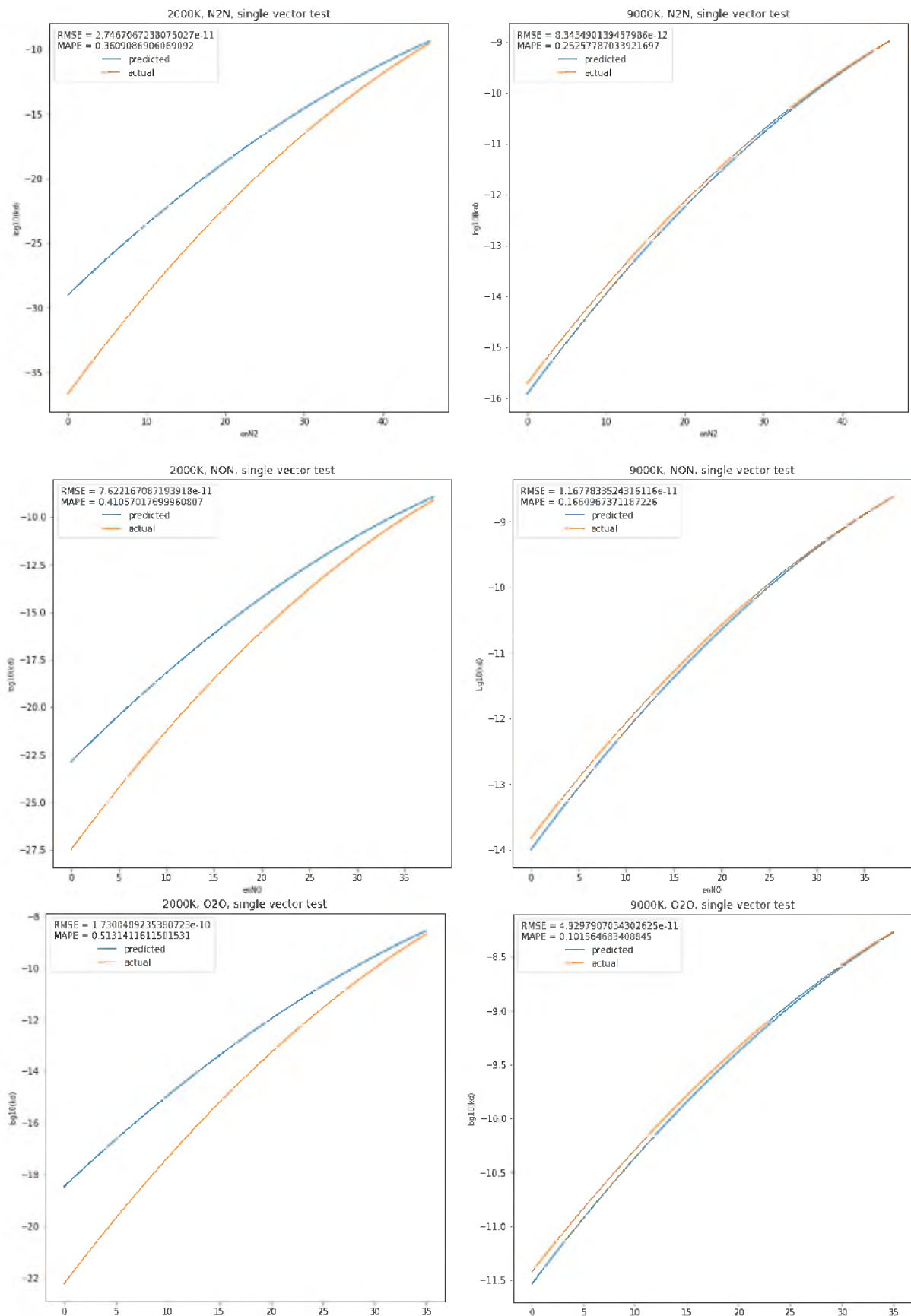


Рисунок 33 — Сравнение расчетных (actual) и предсказанных (predicted) значений. Логарифмический вывод.

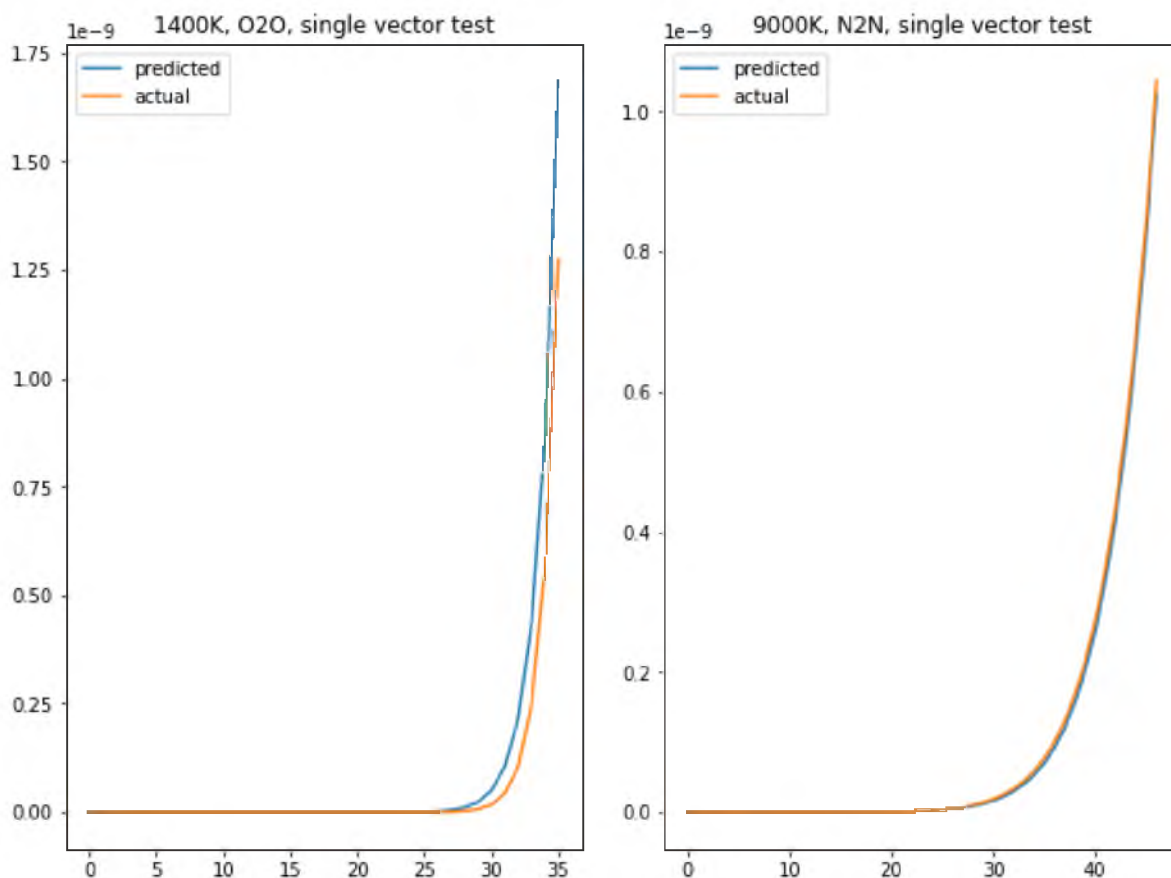


Рисунок 34 — Сравнение расчетных (actual) и предсказанных (predicted) векторов при разных входных данных. Линейный вывод.

го вычисления составляет 0.03 доли секунды, а модельного - 0.0035). Основные расхождения результатов наблюдаются для низких колебательных состояний и малых значений температуры. Так как при низких температурах частицы преимущественно находятся в слабовозбужденном состоянии, для точного проведения расчетов течений при низких температурах требуется провести работу по устранению этого недостатка. С другой стороны, в работе [15] приводились примеры траекторных данных с указанной погрешностью их получения: для низких температур и колебательных состояний погрешность могла превышать сами значения на несколько порядков. В рассмотренном подходе мы предсказываем непосредственно полный вектор коэффициентов скорости реакции, но вместо того, чтобы усложнять обучение модели и высчитывать точно подобные многомерные вектора из чисел малых размерностей, в качестве альтернативного подхода можно также рассмотреть вариант с предсказанием наиболее ресурсоемкой части расчета: отношения статистических сумм. Такой подход позволит явным образом избавиться от зависимости от колебательной энергии, так как будет предсказываться одно число, определяющее характеристики вектора, а непосредственно вектор будет получаться домножением на равновесную константу и характеристический вектор.

Таким образом на текущем этапе использования методов ML для предсказания полного вектора коэффициентов скорости диссоциации для требуемой температуры имеются

регрессионные модели, делающие вычисления высокой точности (на высоких температурах, близких к $10000K$, достигающие средней ошибки отклонения по вектору всего 10-20%, на низких - около 35-50%) и ускоряющие получение векторов в сравнении с полными математическими вычислениями в среднем более, чем в 8 раз. В рамках решения задачи по улучшению получаемых результатов планируется в ближайшее время завершить настройку системы и тесты для уже имеющихся и указанных выше подходов, а также ввести дополнительные метрики отклонения векторов от истинных значений, обучение системы предсказанию не самого вектора коэффициентов, а отношения статистических сумм. Логическим завершением работы будет сбор финальной картины метрик, сравнение каждого многообещающего подхода и переноса наиболее успешных и точных из них на обменные реакции, диссоциацию углекислого газа и реакции с учетом колебательного и электронного возбуждения всех частиц, участвующих в реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На втором этапе работы над проектом исследования проводились по следующим направлениям:

- а) построение и усовершенствование теоретических моделей для описания неравновесных течений реагирующих смесей; валидация теоретических моделей путем сравнения с экспериментальными данными;
- б) анализ и разработка методов машинного обучения для решения задач неравновесной аэромеханики на основе построенных теоретических моделей.

В рамках работы по первому направлению получены следующие основные результаты:

- Предложенный ранее гибридный подход моделирования колебательной и химической кинетики был применен к решению задачи о 0D релаксации углекислого газа и продуктов его распада. Данный подход основан на использовании в многотемпературной постановке поуровневых источников членов и позволяет учесть колебательные температуры всех мод молекул CO_2 и двухатомных частиц, множество механизмов релаксации, включая внутримодовые, межмодовые и межмолекулярные энергетические переходы, а также зависящие от колебательного состояния молекул реакции диссоциации и обмена. Было выполнено сравнение результатов моделирования, полученных в рамках наиболее детального поуровневого подхода, требующего существенных вычислительных затрат, менее затратного гибридного подхода и более простых многотемпературных моделей. Сравнение показало хорошую точность новой модели в широком диапазоне начальных условий, в то же время традиционные многотемпературные подходы не позволяли точно прогнозировать неравновесные параметры смеси при произвольных отклонениях от равновесия. Можно отметить высокую численную эффективность разработанной модели по сравнению с поуровневым подходом.
- Показано, что ключевым фактором, влияющим на механизм релаксации в многоатомном газе, является модель вероятностей переходов колебательной энергии. Наилучшее согласие с экспериментальными значениями полного времени колебательной релаксации получено для модели FHO. Модель SSH сильно завышает общую скорость релаксации и в то же время занижает скорость межмодового колебательного обмена энергией. Это приводит к несвязанным двухступенчатым механизмам релаксации в низкотемпературных условиях: квазистационарные распределения сначала устанавливаются в результате VT-релаксации в деформационной моде, а затем медленно приходят к равновесию через межмодовые переходы. При использовании модели FHO механизм релаксации совершенно иной: обмены VT и межмодовые VV сильно связаны, и общая скорость релаксации значительно выше. Поэтому использование различных моделей вероятностей переходов может заметно изменить теоретические предсказания механизмов релаксации в многоатомных газах.

- В рамках поуровневого приближения проведена валидация построенных ранее теоретических моделей для задачи о релаксации кислорода за фронтом отражённой ударной волны. Наилучшее согласие с экспериментальными данными для всех газодинамических параметров получено для модели колебательной релаксации SSH в сочетании с моделью диссоциации Маррона–Тринора с параметром $U = 3T$. Одновременно с этим показано большое влияние учёта промежуточной релаксации между падающей и отражённой волнами на релаксацию газа.
- Построена трехтемпературная модель неравновесного вязкого одномерного течения смеси аргона и углекислого газа с учетом колебательной релаксации в CO_2 при отсутствии химических реакций. Записаны система уравнений для макропараметров смеси и выражения для расчета коэффициентов переноса. Учтены скорости диффузии компонент смеси и коэффициент объемной вязкости. Данная модель будет использована на следующем этапе для оценки тепловых потоков и сравнения их с экспериментальными данными. Освещены проблемы, которые возникают при численной реализации модели.
- Проведено численное моделирование движения газа в ударной трубе и экспериментальное исследование динамики локального теплового потока на стенке ударной трубы. При прохождении фронта ударной волны значительно возрастают давление и температура газа, что приводит к интенсивному теплообмену и увеличению плотности теплового потока. Изменение теплового потока при прохождении контактной поверхности происходит достаточно плавно, потому что требуется время для смешения нагретого газа, следующего за ударной волной, и толкающего газа. В пограничном слое на поверхности трубы холодный толкающий газ наслаивается на горячие медленно движущиеся слои, оставшиеся после прохождения ударной волны. На контактной поверхности в ядре потока происходит обмен тепловой энергией между горячим и холодным газами. Проведено сравнение данных расчета и эксперимента и показано, что использование предложенной методики обработки показаний датчика позволяет существенно скорректировать временные характеристики данных о тепловом потоке, получаемых из эксперимента.
- Разработан подход для нахождения граничных условий скольжения для смесей газов в рамках модели поуровневой кинетики. Условия непосредственно получены для двух наиболее часто рассматриваемых моделей рассеяния — Максвелла и Черчиньяни-Лампис. При рассмотрении задачи о течении пятикомпонентного воздуха в пограничном слое около точки торможения выявлено, что полученные условия имеют ограничения, связанные с описанием каталитичности твердой стенки и влиянием ее на динамику газа около стенки. Причина — в записи скачка заселенностей колебательных уровней для частиц данного сорта только лишь через массовые доли частиц этого же сорта, что не может корректно описать неравновесные поверхностные процессы. Также было показано, что полученные условия сводятся к другим известным в литературе, что говорит о похожей проблеме и в работах других авторов. В связи с этим предложено

обобщение метода получения граничных условий, позволяющее исправить указанную проблему.

В рамках второго основного направления получены следующие результаты:

- Изучались особенности применения методов машинного обучения для моделирования неравновесных течений вязкого реагирующего газа. Был разработан программный модуль, предоставляющий удобный пользовательский интерфейс для работы с современными библиотеками машинного обучения, с помощью которого строились регрессионные модели для расчета коэффициентов переноса. Результаты рассмотренных метрик показали достаточно высокую скорость расчета и предсказательную способность моделей.
- Рассмотрены различные стратегии повышения эффективности моделирования кинетики углекислого газа с помощью методов машинного обучения. Наиболее перспективным оказался нейросетевой подход к расчету скорости колебательной релаксации в гибридной многотемпературной модели: скорость решения пространственно однородной задачи увеличилась более чем на порядок; для одномерной задачи о течении за ударной волной получено еще более заметное ускорение вычислений. Ожидается, что в сложных двумерных и трехмерных задачах, а также при учете химических реакций выигрыш будет еще более существенным. Кроме того, перспективным является применение аналогичной нейронной сети для расчета скорости колебательной релаксации на основе точной, но значительно более вычислительно затратной модели нагруженного гармонического осциллятора ФНО: в этом случае предполагается ускорение расчетов в сотни и тысячи раз.
- На примере задачи о релаксации бинарной смеси был продолжен анализ эффективности методов машинного обучения. В качестве базовых использовались два подхода к моделированию: 1) детальный поуровневый подход, 2) гибридный подход, в основе которого лежит многотемпературная постановка с осредненными поуровневыми релаксационными членами для описания кинетических процессов в смеси. Было выполнено решение задачи в рамках гибридного подхода с помощью алгоритма **Random Forest**, обученного на выборке данных осредненных релаксационных членов. Результаты сравнивались с традиционными подходами и показали хорошее согласие. В нульмерной задаче для случая бинарной смеси двухатомных молекул и атомов метод **Random Forest** не даёт заметного выигрыша по времени (в силу малой сложности задачи). Более перспективным будет его использование в многоатомных газах, многокомпонентных смесях и двух–трехмерных течениях.
- Был изучен вопрос использования методов машинного обучения для предсказания полного вектора поуровневых коэффициентов скорости диссоциации в воздухе при заданной температуре. Были обучены регрессионные модели, позволившие получать полный набор коэффициентов с погрешностью не более 20% для высоких температур и высоких колебательных состояний, при этом скорость расчета вектора увеличивается почти в 10 раз по сравнению с прямым расчетом для случая простых молекул.

Дальнейшая тонкая настройка используемых моделей позволит улучшить предсказание для низких температур и колебательных состояний и перенести модель на более сложные молекулы и коэффициенты с учетом колебательного возбуждения партнеров и электронного возбуждения всех участников реакции.

- По итогам работы по второму этапу проекта «Машинное обучение в задачах неравновесной аэромеханики» опубликовано/принято к публикации 14 статей, из них 6 в журналах Q1/Q2, 14 — в изданиях, индексируемых в Scopus и Web of Science, 5 — в изданиях, индексируемых в РИНЦ, 1 статья направлена в издание, индексируемое в Scopus и Web of Science, получено 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ, подано 5 заявок на проекты для привлечения финансирования, защищены 2 выпускные квалификационные работы аспирантов и 1 выпускная квалификационная работа магистра, подготовлены к защите 3 диссертации на соискание ученой степени кандидата наук. К работе над проектом было привлечено 7 студентов, 7 аспирантов и 4 кандидата наук в возрасте до 39 лет.

План работы на следующий год:

На следующем этапе проекта для решения задачи об отражённой ударной волне в код будут добавлены модули расчёта, основанные на нейросетевых методах. С помощью данной технологии будут рассчитаны релаксационные члены колебательных энергообменов, а также реакций диссоциации-рекомбинации. Задача будет решена с помощью гибридного подхода и параметров, полученных при анализе поуровневого решения. Валидация полученных данных будет произведена на основе экспериментальных данных, а также расчётов в поуровневом и многотемпературном приближении. Будет рассмотрена задача моделирования отражённой УВ для смеси O_2 -Ar. Это позволит расширить возможности валидации на базе экспериментальных данных. Кислород в смесях с аргоном будет моделироваться в поуровневом приближении при различных концентрациях, а именно 2, 5, 20, 50% O_2 в Ar. Это позволит рассмотреть неравновесной кинетики при более высоких температурах, а также с использованием расширенной кинетической схемы. Исследование химии в кислородосодержащих смесях будет дополнено рассмотрением новых механизмов, выводя его на иной уровень детальности. Так, будут рассмотрены два первых электронных возбуждённых состояния O_2 в поуровневой постановке. Это позволит использовать модели Алиата и Савельева для описания процессов диссоциации-рекомбинации и провести их сравнение с классической моделью Маррона-Тринора. Также это позволит оценить влияние учёта в расчётах электронного возбуждения при фиксированной комбинации моделей кинетики.

На данном этапе была описана трехтемпературная модель неравновесного вязкого одномерного течения смеси аргона и углекислого газа с учетом колебательной релаксации в CO_2 , коэффициентов диффузии и объемной вязкости при отсутствии химических реакций. На следующем этапе планируется применить полученный результат для численного решения системы уравнений динамики смеси CO_2 – Ar за ударной волной, оценить тепловые потоки и скорость диффузии. При этом для оптимизации алгоритма расчета коэффициен-

тов переноса будут использованы методы машинного обучения, предложенные на текущем этапе проекта.

В случае задачи о граничных условиях скольжения планируется исследование их влияния на течения неравновесных смесей около твердой стенки, а также учет эффекта каталитичности. При этом задача будет поставлена для: (1) пятикомпонентного воздуха в пограничном слое около точки торможения, описываемого в рамках поуровневого приближения; (2) течения Куэтта в случае бинарной смеси, состоящей из атомов и молекул кислорода. Как было показано ранее, условия скольжения выражаются через эффективные коэффициенты переноса, определяемые линейным образом через коэффициенты разложений. Таким образом, данная задача не должна вызвать дополнительных вычислительных затрат при имеющейся реализации обозначенных коэффициентов. Построенные к настоящему моменту алгоритмы вычисления коэффициентов переноса с применением методов машинного обучения нуждаются в таком случае в некоторой модификации, поскольку сразу дают выражения коэффициентов переноса без непосредственного нахождения коэффициентов разложений.

С учетом результатов текущего этапа будет разработан нейросетевой метод для предсказания поуровневых коэффициентов скорости более сложных химических реакций: обмен, диссоциация углекислого газа, диссоциация с учетом электронного возбуждения реагента и колебательного возбуждения партнера, а также для расчета релаксационных членов в гибридной четырехтемпературной модели релаксации углекислого газа на основе модели FHO.

На следующем этапе выполнения проекта предполагается расширение функционала разработанного программного модуля посредством включения возможности использования различных оптимизационных схем первого и второго порядков, а также быстрообучаемых оптимизаторов для нахождения оптимальных вычислительных конфигураций с заданным уровнем точности проводимых расчетов. Предполагается изучение возможности редуцирования поуровневой системы к многотемпературной посредством применения нейросетевых алгоритмов, а также проведение большой серии расчетов с помощью кодов для пространственно-однородной задачи; генерация обучающей и валидационной выборок, достаточных для проведения машинного обучения. Будет изучена возможность имплементации методов главных компонент (PCA) и автокодировщика (автоэнкодера) для снижения размерности при использовании точного поуровневого приближения. Будет произведено обучение глубокой нейронной сети и регрессоров для построения аппроксимации релаксационных членов в уравнениях поуровневой кинетики. Результаты, полученные с использованием нейронных сетей, метода главных компонент, автокодировщика и других регрессоров, будут основываться на накопленном массиве данных по коэффициентам скорости поуровневых химических реакций в компонентах воздуха для построения моделей расчета скоростей реакций с помощью методов машинного обучения и регрессии.

Планируется представление результатов работы на XIII Всероссийском съезде по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики, на XXIII Международной конференции по Вычислительной механике и современным прикладным про-

граммным системам (ВМСППС'2023), 2-й Международной научно-технической конференции "Скоростной транспорт будущего: перспективы, проблемы, решения".

СПИСОК ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, относящихся к Q1 и Q2 по Web of Science или Scopus (запланировано — 2, опубликовано — 6):

1. Campoli L., Kustova E., Maltseva P. Assessment of machine learning methods for state-to-state approaches // Mathematics. 2022. 10, 6, 928 <https://doi.org/10.3390/math10060928> (Q1)
2. Shakurova L., Kustova E. State-specific boundary conditions for nonequilibrium gas flows in slip regime // Phys. Rev. E. 2022. Vol. 105, Iss. 3. P. 034126. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.105.034126> (Q1)
3. Kosareva A., Kunova O., Kustova E., Nagnibeda E. Hybrid approach to accurate modeling of coupled vibrational-chemical kinetics in carbon dioxide // Physics of Fluids. 2022. 34, 026105 <https://doi.org/10.1063/5.0079664> (Q1)
4. Kustova E., Kosareva A., Mekhonosina M. Assessment of multi-temperature relaxation models for carbon dioxide vibrational kinetics // Plasma Sources Sci. Technol. 2022. 31, 104002 <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac91f2> (Q1)
5. Gimelshein S.F., Wysong I.J., Fangman A.J., Andrienko D.A., Kunova O.V., Kustova E.V., Morgado F., Garbacz C., Fossati M., Hanquist K.M. Kinetic and Continuum Modeling of High-Temperature Air Relaxation // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. 2022. P. 1-23. <https://doi.org/10.2514/1.T6462> (Q2)
6. D'Angola A., Colonna G., and Kustova E. Editorial: Thermal and Non-Thermal Plasmas at Atmospheric Pressure // Front. Phys. 2022. 10:852905. <https://doi.org/10.3389/fphy.2022.852905> (Q2)

Статьи в иных научных изданиях, индексируемых в Web of Science или Scopus (запланировано — 3, опубликовано/принято в печать — 6):

1. Melnik M.Yu., Kustova E.V. Impact of electronic excitation on the state-to-state vibrational-chemical CO kinetics // J. Phys.: Conf. Ser. 2308 012014 2022. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2308/1/012014>
2. Gorikhovskii V., Evdokimova T., Poletansky V. Neural networks in solving differential equations // The Twenty-second International Conference on Computational Mechanics and Modern Applied Software Systems (CMMASS 2021). J. Phys.: Conf. Ser. 2308 012008 2022. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2308/1/012008>
3. Bushmakova, M.A., Kustova, E.V. Modeling the Vibrational Relaxation Rate Using Machine-Learning Methods // Vestnik St.Petersb. Univ. Math. 55, 87–95 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1063454122010022>
4. Shakurova L.A., Kustova E.V. Boundary Conditions for Fluid-Dynamic Parameters of a Single-Component Gas Flow with Vibrational Deactivation on a Solid Wall // Vestnik St. Petersburg University, Mathematics, 2022, Vol. 55, No. 2, pp. 249–256. <https://doi.org/10.1134/S1063454122020121>
5. Kravchenko D.S., Kustova E.V., Melnik M.Y. Modeling of State-to-State Oxygen Kinetics behind Reflected Shock Waves // Vestnik St.Petersb. Univ. Math. 55, 281–289 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1063454122030104>

6. Gorikhovsky V.I., Kustova E.V. Neural network approach to modeling vibrational kinetics of carbon dioxide // Vestnik St.Petersb. Univ. Math. 2022. Vol. 55, No 4. (indexed in the RSCI, translation - in Scopus, Web of Science). Accepted for publication.

Статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в ядре РИНЦ (запланировано — 2, опубликовано/принято в печать — 5):

1. Добров Ю.В., Лашков В.А. Измерение тепловых потоков на стенке ударной трубы // Журнал Технической Физики. 92(9). 1327. 2022 <https://doi.org/10.21883/JTF.2022.09.52923.39-22>

2. Кравченко Д.С., Кустова Е.В., Мельник М.Ю. Моделирование поуровневой кинетики кислорода за отражёнными ударными волнами // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2022. Т. 9 (67). Вып. 3. 2022. (индексируется в РИНЦ, перевод — в Scopus, Web of Science)

3. Шакурова Л.А., Кустова Е.В. Граничные условия для макропараметров однокомпонентного газа с учетом колебательной дезактивации на твердой стенке // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2022. Т. 9 (67). Вып. 2. 2022. С. 367–378. (индексируется в РИНЦ, перевод — в Scopus, Web of Science) <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.216>

4. Бушмакова М. А., Кустова Е. В. Моделирование скорости колебательной релаксации с помощью методов машинного обучения // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2022. Т. 9 (67). Вып. 1. С. 113–125. (индексируется в РИНЦ, перевод — в Scopus, Web of Science) <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.111>

5. Гориховский В.И., Кустова Е.В. Нейросетевой подход к описанию колебательной кинетики углекислого газа // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2022. Т. 9 (67). Вып. 4. (индексируется в РИНЦ, перевод — в Scopus, Web of Science). Принято в печать.

Статьи, направленные в научные издания, индексируемые в Web of Science или Scopus:

1. V. A. Istomin, E. V. Kustova, S. M. Lagutin and I. Y. Shalamov, Software Application with Machine Learning Methods for Implementation on Gas Dynamic Problems // направлено в AIP Conference Proceedings

Доклады на международных и всероссийских конференциях (1 пленарный, 2 приглашенных и 8 устных):

1. 32 международный симпозиум по разреженным газам (32nd International Symposium on Rarefied Gas Dynamics), 04.07-08.07, Сеул, Южная Корея, New Challenges in Modeling Non-equilibrium Carbon Dioxide Flows, Kustova E.V. Пленарный доклад

2. 32 международный симпозиум по разреженным газам (32nd International Symposium on Rarefied Gas Dynamics), 04.07-08.07, Сеул, Южная Корея, “High Temperature Flow Simulations: Reduced Models and Data Validation (VOD)”, Kustova E.V., Kunova O.V., Kravchenko D.S., Melnik V.Yu. Приглашенный доклад

3. 32 международный симпозиум по разреженным газам (32nd International Symposium on Rarefied Gas Dynamics), 04.07-08.07, Сеул, Южная Корея, “Continuum Models

for Bulk Viscosity and Relaxation in Polyatomic Gases (VOD)”, Kustova E.V., Mekhonoshina M.A., Betchina A.I., Lagutin S.M., Alekseev I.V. Приглашенный доклад

4. 32 международный симпозиум по разреженным газам (32nd International Symposium on Rarefied Gas Dynamics), 04.07-08.07, Сеул, Южная Корея, Implementation of Machine Learning Methods For Non-Equilibrium Gas Dynamics Problems, Istomin V.A., Kustova E.V., Lagutin S.M., Shalamov I.Y. Устный доклад

5. 32 международный симпозиум по разреженным газам (32nd International Symposium on Rarefied Gas Dynamics), 04.07-08.07, Сеул, Южная Корея, "Slip boundary conditions for gas mixture flows with state-to-state vibrational-chemical kinetics”, Shakurova L.A., Kustova E.V. Устный доклад

6. XXVI Всероссийский семинар по струйным, отрывным и нестационарным течениям. 27.06.22-01.07.22, БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова, г. Санкт-Петербург. “Колебательно-химическая кинетика кислорода за отраженной ударной волной”, Кравченко Д.С., Кустова Е.В. Устный доклад

7. XXVI Всероссийский семинар по струйным, отрывным и нестационарным течениям. 27.06.22-01.07.22, БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова, г. Санкт-Петербург. “Численное моделирование неравновесных процессов за ударной волной в смеси CO₂ и Ar”, С.А. Баталов, Е.В. Кустова Устный доклад

8. XXI Международная конференция по методам аэрофизических исследований (ICMAR'2022). 08.08.22-14.08.22, Академгородок, г.Новосибирск. “Валидация моделей кинетики на основе поуровневых расчетов релаксации кислорода за отраженными ударными волнами”, Кравченко Д.С., Кустова Е.В., Мельник М.Ю. Устный доклад

9. XXI Международная конференция по методам аэрофизических исследований (ICMAR 2022), 8 - 14 августа 2022 г., Академгородок, г. Новосибирск. “Влияние граничных условий скольжения на неравновесную кинетику на примере плоской задачи Куэтта”, Алексеев И.В., Кустова Е.В., Шакурова Л.А. Устный доклад

10. XIV международная конференция по Прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли, 4-13 сентября, база МАИ Алушта, Крым. “Влияние параметров течения на степень ионизации идеального одноатомного газа”, Савельев А.С. Устный доклад

11. XIV Международная конференции по Прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (АММАИ'2022), 4 - 13 сентября 2022 г., база Оздоровительно-учебного центра МАИ «Алушта», Республика Крым, “Влияние граничных условий скольжения на процессы переноса в смеси O/O₂”, Шакурова Л.А., Кустова Е.В. Устный доклад

Регистрация программы для ЭВМ: Программный комплекс для расчета структуры ударных волн в вязких одноатомных и многоатомных газах” (SW-NSF-Solver) Кустова, Е. В., Алексеев, И. В., Косарева, А. А., ноя 2021, Патент № RU 2021668154, 19 окт 2021, Дата приоритета 28 окт 2021

Привлеченное софинансирование (запланировано – 1.8 млн., привлечено – 7.3 млн.):

1. Договор с индустриальным партнером "Исследование полного коэффициента затухания в газах ООО НПП Куйбышев Телеком-Метрология, Pure id 91106336, 300000 руб.

2. Грант РФФ 22-01-00078 "Развитие передовых методов моделирования неравновесных течений газовых смесей с использованием высокопроизводительных вычислительных систем" руководитель Титарев В.А., 7000000 руб.

Список поданных заявок на проекты:

Российский Научный Фонд:

1. Применение методов машинного обучения при моделировании физико-химических процессов в задачах газодинамики, руководитель Истомин В.А

Конкурс грантов для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга:

1. Влияние электронного возбуждения на коэффициенты скорости химических реакций, руководитель Савельев А.С.

2. Моделирование релаксации неравновесных газов с учётом электронной кинетики в поуровневом приближении, руководитель Мельник М.Ю.

3. Граничные условия скольжения для сильнонеравновесных газовых течений в поуровневом приближении, руководитель Шакурова Л.А.

Фонд развития теоретической физики и математики «БАЗИС» Грант 22-1-1-17-3 за участие в конкурсе «Ведущий ученый (Теоретическая физика)», руководитель Кустова Е.В.

Список защищенных квалификационных работ по теме проекта:

1. А.С. Савельев "Исследование поверхностей сильного разрыва в ионизованных одноатомных газах". Выпускная квалификационная работа аспиранта, научная специальность 1.1.9. Механика жидкости, газа и плазмы, 2022.

2. И.В. Алексеев "Расчет структуры ударной волны в трехтемпературном приближении". Выпускная квалификационная работа аспиранта, научная специальность 1.1.9. Механика жидкости, газа и плазмы, 2022.

3. И.Ю. Шаламов "Исследование влияния ионизации на газодинамические параметры диссоциированной воздушной смеси". Выпускная квалификационная работа магистра, направление подготовки Механика и математическое моделирование, 2022.

Список диссертаций на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, представленных к защите по теме проекта:

1. И.В. Алексеев "Ударные волны в вязких неравновесных течениях углекислого газа / Shock waves in viscous nonequilibrium carbon dioxide flows". Научная специальность 1.1.9. Механика жидкости, газа и плазмы. 2022. <https://disser.spbu.ru/zashchita-uchenoj-stepeni-spbgu/802-alekseev-ilya-vladimirovich.html>

2. Ю.В. Добров "Исследование нестационарного теплового потока на поверхности обтекаемого тела в условиях локального энергоподвода / Investigation

of unstationary heat flow on streamlined body surface after local energy supply".
Научная специальность 1.1.9. Механика жидкости, газа и плазмы. 2022.
<https://disser.spbu.ru/zashchita-uchenoj-stepeni-spbgu/779-dobrov-yurij-vladimirovich.html>

3. В.И. Гориховский "Эффективные вычислительные подходы к моделированию кинетики углекислого газа / Efficient computational approaches to modeling the kinetics of carbon dioxide". Научная специальность 1.1.9. Механика жидкости, газа и плазмы. 2022.
<https://disser.spbu.ru/zashchita-uchenoj-stepeni-spbgu/826-gorikhovskij-vyacheslav-igorevich.html>

К работе над проектом было привлечено 7 студентов, 7 аспирантов и 4 кандидата наук в возрасте до 39 лет.

Все заявленные результаты получены в полном объеме. Число публикаций, докладов на конференциях, объем софинансирования значительно превышают запланированные показатели.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hybrid approach to accurate modeling of coupled vibrational-chemical kinetics in carbon dioxide / A. Kosareva, O. Kunova, E. Kustova, E. Nagnibeda // *Physics of Fluids*. — 2022. — Vol. 34, no. 2. — P. 026105.
2. Nagnibeda, E. *Nonequilibrium Reacting Gas Flows. Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes* / E. Nagnibeda, E. Kustova. — Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2009.
3. Armenise, I. *State-to-State Models for CO₂ Molecules: from the Theory to an Application to Hypersonic Boundary Layers* / I. Armenise, E. Kustova // *Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 415. — Pp. 269–281.
4. *Vibrational Relaxation of Carbon Dioxide in Various Approaches* / O. Kunova, A. Kosareva, E. Kustova, E. Nagnibeda // *Physical Review Fluids*. — 2020. — Vol. 5. — P. 123401.
5. Aerts, R. *Influence of Vibrational States on CO₂ Splitting by Dielectric Barrier Discharges* / R. Aerts, T. Martens, A. Bogaerts // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2012. — Vol. 116. — Pp. 23257–23273.
6. Kinetic study of low-temperature CO₂ plasmas under non-equilibrium conditions. I. Relaxation of vibrational energy / T. Silva, M. Grofulović, B.L.M. Klarenaar et al. // *Plasma Sources Sci. Technol.* — 2018. — Vol. 27, no. 1. — P. 015019.
7. Kotov, V. *Two-modes model of the non-equilibrium plasma chemical dissociation of CO₂* / V. Kotov // *Plasma Sources Sci. Technol.* — 2021. — Vol. 30, no. 5. — P. 055003.
8. Park, C. *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics* / C. Park. — New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: J.Wiley and Sons, 1990.
9. Marrone, P.V. *Chemical Relaxation with Preferential Dissociation from Excited Vibrational Levels* / P.V. Marrone, C.E. Treanor // *Phys. Fluids*. — 1963. — Vol. 6, no. 9. — Pp. 1215–1221.
10. Knab, O. *Theory and Validation of the Physically consistent Coupled Vibration-Chemistry-Vibration Model* / O. Knab, H.H. Frühauf, E.W. Messerschmid // *J. Thermophys. Heat Transfer*. — 1995. — Vol. 9, no. 2. — Pp. 219–226.
11. Kustova, E. *Multi-temperature Vibrational Energy Relaxation Rates in CO₂* / E. Kustova, M. Mekhonoshina // *Phys. Fluids*. — 2020. — Vol. 32. — P. 096101.
12. Herzberg, G. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* / G. Herzberg. — New York: D.Van Nostrand Company, Inc., 1951.
13. *Four-temperature kinetic model for CO₂ vibrational relaxation* / A. Kosareva, O. Kunova, E. Kustova, E. Nagnibeda // *Physics of Fluids*. — 2021. — Vol. 33, no. 1. — P. 016103.

14. Kustova, E. State-Resolved Dissociation and Exchange Reactions in CO₂ Flows. / E. Kustova, A. Savelev, I. Armenise // J. Phys. Chem. A. — 2019. — Vol. 123, no. 49. — Pp. 10529–10542.
15. Kustova, E. Generalized model for state-resolved chemical reaction rate coefficients in high-temperature air / E Kustova, A Savelev // Journal of Physics: Conference Series. — 2021. — Vol. 1959, no. 1. — P. 012033.
16. Schwartz, R.N. Calculation of Vibrational Relaxation Times in Gases / R.N. Schwartz, Z.I. Slawsky, K.F. Herzfeld // J. Chem. Phys. — 1952. — Vol. 20. — P. 1591.
17. Kosareva, A. Assessment of multi-temperature relaxation models for carbon dioxide vibrational kinetics / A. Kosareva, M. Mekhonoshina, E. Kustova // Plasma Sources Sci. Technol. — 2022. — Vol. 31. — P. 104002.
18. Kustova, E.V. On a correct description of a multi-temperature dissociating CO₂ flow / E.V. Kustova, E.A. Nagnibeda // Chem. Phys. — 2006. — Vol. 321. — Pp. 293–310.
19. Kustova, E. Relaxation processes in carbon dioxide / E. Kustova, M. Mekhonoshina, A. Kosareva // Phys. Fluids. — 2019. — Vol. 31. — P. 046104.
20. Losev, S.A. Gasdynamic Lasers / S.A. Losev. — Moscow: Nauka, 1977.
21. Kustova, E.V. Kinetic model for multi-temperature flows of reacting carbon dioxide mixture / E.V. Kustova, E.A. Nagnibeda // Chem. Phys. — 2012. — Vol. 398. — Pp. 111–117.
22. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model / I.V. Adamovich, S.O. Macheret, J.W. Rich, C.E. Treanor // J. Thermophys. Heat Transfer. — 1998. — Vol. 12, no. 1. — Pp. 57–65.
23. Vargas, João. Heavy Particle Impact Vibrational Excitation and Dissociation Processes in CO₂ / João Vargas, Bruno Lopez, Mário Lino da Silva // The Journal of Physical Chemistry A. — 2021. — Vol. 125, no. 2. — Pp. 493–512.
24. Kustova, E. Novel approach for evaluation of CO₂ vibrational relaxation times / E. Kustova, M. Mekhonoshina // Chem. Phys. Lett. — 2021. — Vol. 764. — P. 138288.
25. Andrienko, D.A. High fidelity modeling of thermal relaxation and dissociation of oxygen / D.A. Andrienko, I.D. Boyd // Phys. Fluids. — 2015. — Vol. 27, no. 11. — P. 116101.
26. Simpson, C. J. S. M. Shock-tube study of vibrational relaxation in carbon dioxide / C. J. S. M. Simpson, K. B. Bridgman, T. R. D. Chandler // J. Chem. Phys. — 1968. — Vol. 49. — Pp. 509–513.
27. Blackman, Vernon. Vibrational relaxation in oxygen and nitrogen / Vernon Blackman // Journal of Fluid Mechanics. — 1956. — Vol. 1, no. 1. — Pp. 61–85.
28. Griffith, Wayland. Structure of shock waves in polyatomic gases / Wayland Griffith, David Brickl, Vernon Blackman // Physical Review. — 1956. — Vol. 102, no. 5. — P. 1209.

29. Baganoff, D. Experiments on the wall-pressure history in shock-reflexion processes / D. Baganoff // *J. Fluid Mech.* — 1965. — Vol. 23, no. 2. — Pp. 209–228.
30. van Itterbeek, A. Sound absorption in light gases / A van Itterbeek, P Mariens // *Physica.* — 1940. — Vol. 7, no. 10. — Pp. 938–944.
31. Eucken, A. Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. IV. / A Eucken, E Nümann // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* — 1937. — Vol. 36, no. 1. — Pp. 163–183.
32. Effect of oxygen atoms on the vibrational kinetics of CO₂ and CO revealed by the use of a large surface area material / A S Morillo-Candas, B L M Klarenaar, C Amoedo et al. // *Journal of Physics D: Applied Physics.* — 2020. — dec. — Vol. 54, no. 9. — P. 095208. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abc992>.
33. Spiridonov, Maxim V. Diagnostics of the active medium of a waveguide CO₂ laser: Vibrational distributions and plasma-chemical processes / Maxim V. Spiridonov, Susan McKenna-Lawlor, Serguey Y. Savinov // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* — 1994. — Vol. 52, no. 5. — Pp. 621–630. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022407394900280>.
34. Plasma activation of N₂, CH₄ and CO₂: an assessment of the vibrational non-equilibrium time window / A W van de Steeg, T Butterworth, D C M van den Bekerom et al. // *Plasma Sources Science and Technology.* — 2020. — nov. — Vol. 29, no. 11. — P. 115001. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/abbae4>.
35. Nagnibeda, E.A. Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes in Nonequilibrium Reacting Gas Flows / E.A. Nagnibeda, E.V. Kustova. — Saint Petersburg: Saint Petersburg University Press, 2003.
36. Models validation and code profiling in state-to-state simulations of shock heated air flows / L. Campoli, O. Kunova, E. Kustova, M. Melnik // *Acta Astronautica.* — 2020. — Vol. 175. — Pp. 493–509.
37. Валидация моделей поуровневой кинетики кислорода за фронтом ударной волны / О. Кунова, Е. Кустова, М. Мельник, А. Савельев // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике.* — 2018. — Т. 19, № 3.
38. Kinetic and Continuum Modeling of High Temperature Air Relaxation / S.F. Gimelshein, I.J. Wysong, A.J. Fangman et al. // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, submitted. — 2021.
39. Streicher, J. W. Coupled vibration-dissociation time-histories and rate measurements in shock-heated, nondilute O₂ and O₂-Ar mixtures from 6000 to 14000 K / J. W. Streicher, A. Krish, R. K. Hanson // *Phys. Fluids.* — 2021. — Vol. 33. — P. 056107.

40. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model / I.V. Adamovich, S.O. Macheret, J.W. Rich, C.E. Treanor // *J. Thermophys. Heat Transfer*. — 1998. — Vol. 12, no. 1. — Pp. 57–65.
41. Kunova, O. Generalized Treanor–Marrone model for state-specific dissociation rate coefficients / O. Kunova, E. Kustova, A. Savelev // *Chem. Phys. Lett.* — 2016. — Vol. 659. — Pp. 80–87.
42. Pogosbekyan, M. Simulation of the oxygen dissociation reaction under thermally nonequilibrium conditions: models, trajectory calculations, and the experiment / M Pogosbekyan, A Sergievskaya // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. — 2018. — Vol. 12, no. 2. — Pp. 208–218.
43. Review of Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions, II: Mars Entries / C. Park, J.T. Howe, R.L. Howe et al. // *J. Thermophys. Heat Transfer*. — 1994. — Vol. 8, no. 1. — Pp. 9–23.
44. Gimelshein, S. F. Particle Modeling of Reflected Shock Waves / S. F. Gimelshein // *J. Thermophys. Heat Transfer*. — 2021. — Vol. 35, no. 2. — Pp. 362–371.
45. Adamovich, I.V. Three-dimensional nonperturbative analytic model of vibrational energy transfer in atom-molecule collisions / I.V. Adamovich, J.W. Rich // *J. Chem. Phys.* — 1998. — Vol. 109, no. 18. — Pp. 7711–7724.
46. Adamovich, I.V. Three-Dimensional Analytic Model of Vibrational Energy Transfer in Molecule-Molecule Collisions / I.V. Adamovich // *AIAA Journal*. — 2001. — Vol. 39, no. 10. — Pp. 1916–1925.
47. Кравченко, Д. С. Моделирование поуровневой кинетики кислорода за отражёнными ударными волнами / Д. С. Кравченко, Е. В. Кустова, М. Ю. Мельник // *Вестник СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия*. — 2022. — Vol. 9 (67), no. 3. — Pp. 426–439.
48. Neumann, R. Instrumentation of hypersonic structures - A review of past applications and needs for the future / R. Neumann, P. Erbland, L. Kretz // *23rd Thermophysics, Plasmadynamics and Lasers Conference. 27-29 June 1988*. — 1988. — Vol. AIAA 88-2612. — Pp. 1–29.
49. Геращенко, О. А. Основы теплотрии / О. А. Геращенко. — Киев: Наукова думка, 1971. — P. 192.
50. Sapozhnikov, S. Z. Measurements of nonstationary heat fluxes by gradient sensors based on single-crystalline anisotropic bismuth / S. Z. Sapozhnikov, V. Y Mitiakov, A. V. Mitiakov // *Technical Physics*. — 2004. — Vol. 49. — Pp. 920–926.
51. Харитонов, А. М. Техника и методы аэрофизического эксперимента. Ч.2. Методы и средства аэрофизических измерений: учебник / А. М. Харитонов. — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2007. — P. 455.

52. Самойлович, А. Г. Термоэлектрические и термомагнитные методы превращения энергии: Конспект лекций / А. Г. Самойлович. — М.: Издательство ЛКИ, 2007. — Р. 224.
53. Novel sensor for fast heat-flux measurements / H. Knauss, T. Roediger, D. A. Bountin et al. // *Journal of Spacecraft and Rockets*. — 2009. — Vol. 46. — Pp. 255–276.
54. Time-Resolved Heat Transfer Measurements on the Tip Wall of a Ribbed Channel Using a Novel Heat Flux Sensor-Part I: Sensor and Benchmarks / T. Roediger, H. Knauss, U. Gaisbauer et al. // *ASME. J. Turbomach.* — 2008. — Vol. 130. — Pp. 011018–1–8.
55. Сапожников, С. З. Основы градиентной теплотометрии / С. З. Сапожников, В. Ю. Митяков, А. В. Митяков. — СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. — Р. 203.
56. Gradient heat flux sensors for high temperature environments / A. V. Mityakov, S. Z. Sapozhnikov, V. Y. Mityakov et al. // *Sensors and Actuators: A*. — 2012. — Vol. 176. — Pp. 1–9.
57. Измерение теплового потока на внутренних стенках канала ударной трубы / С. З. Сапожников, В. Ю. Митяков, А. В. Митяков et al. // *Письма в ЖТФ*. — 2004. — Т. 30. — С. 76–80.
58. Измерение теплового потока на внутренних стенках канала ударной трубы / С. З. Сапожников, В. Ю. Митяков, А. В. Митяков et al. // *Современная наука*. — 2011. — Т. 2. — С. 172–177.
59. Поляков, Ю. А. Тепловая диагностика пограничного слоя за фронтом ударной волны / Ю. А. Поляков, Ю. В. Макаров // *Технологии техносферной безопасности*. — 2015. — Т. 4. — С. 1–9.
60. Измерение тепловых потоков датчиками на анизотропных термоэлементах в газодинамическом эксперименте на ударных трубах / П. А. Попов, В. А. Сахаров, Т. А. Лапушкина et al. // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. — 2021. — Т. 22. — С. 1–11.
61. Использование анизотропных датчиков теплового потока в аэродинамическом эксперименте / С. В. Бобашев, Н. П. Менде, П. А. Попов et al. // *Письма в ЖТФ*. — 2009. — Т. 35. — С. 36–42.
62. Метод расчета нестационарного теплового потока по сигналу датчика на основе анизотропных термоэлементов из монокристалла висмута / П. А. Попов, С. В. Бобашев, Б. И. Резников, В. А. Сахаров // *Письма в ЖТФ*. — 2018. — Т. 44. — С. 3–10.
63. Влияние тепло-физических свойств подложки анизотропного термоэлемента на величину термоэдс в нестационарном тепловом режиме / П. А. Попов, С. В. Бобашев, Б. И. Резников, В. А. Сахаров // *Письма в ЖТФ*. — 2017. — Т. 43. — С. 24–31.

64. Измерение теплового потока анизотропным термоэлементом в импульсных процессах / Н. А. Попов, Б. И. Резников, В. А. Сахаров, А. С. Штейнберг // Письма в ЖТФ. — 2011. — Т. 37. — С. 26–31.
65. Лыков, А. В. Теория теплопроводности / А. В. Лыков. — М.: Высшая школа, 1967. — Р. 600.
66. Измерение существенно нестационарных тепловых потоков градиентным датчиком на основе висмута / Ю. В. Добров, В. А. Лашков, И. Ч. Машек et al. // ЖТФ. — 2021. — Т. 91. — С. 240–246.
67. Heat flux measurement at the initial phase of normal shock wave reflection using the sensor on anisotropic thermoelements / P. A. Popov, V. A. Sakharov, S. A. Poniaev et al. // J. Phys.: Conf. Ser. — 2021. — Vol. 1697. — Pp. 1–5.
68. Добров, Ю.В. Измерение тепловых потоков на стенке ударной трубы / Ю.В. Добров, В.А Лашков // ЖТФ. — 2022. — Т. 92. — С. 1327–1333.
69. The Influence of Nonequilibrium Kinetics on the Heat Transfer and Diffusion Near Re-entering Body / I. Armenise, M. Capitelli, E.V. Kustova, E.A. Nagnibeda // J. Thermophys. Heat Transfer. — 1999. — Vol. 13, no. 2. — Pp. 210–218.
70. State-to-State Catalytic Models, Kinetics and Transport in Hypersonic Boundary Layers / I. Armenise, M. Barbato, M. Capitelli, E.V. Kustova // J. Thermophys. Heat Transfer. — 2006. — Vol. 20, no. 3. — Pp. 465–476.
71. Non-equilibrium kinetics, diffusion and heat transfer in shock heated flows of N_2/N and O_2/O mixtures / O. Kunova, E. Kustova, M. Mekhonoshina, E. Nagnibeda // Chem. Phys. — 2015. — Vol. 463. — Pp. 70–81.
72. Vibrationally relaxing flow of n past an infinite cylinder / D. Giordano, V. Bellucci, G. Colonna et al. // J. Thermophys. Heat Transfer. — 1997. — Vol. 11, no. 1. — Pp. 27–35.
73. Josyula, E. Computational Study of Vibrationally Relaxing Gas Past Blunt Body in Hypersonic Flows / E. Josyula // J. Thermophys. Heat Transfer. — 2000. — Vol. 14, no. 1. — Pp. 18–26.
74. Patterson, G. N. Molecular Flow of Gases / G. N. Patterson. — Wiley, New York, 1956.
75. Grad, Harold. On the kinetic theory of rarefied gases / Harold Grad // Comm. Pure Appl. Math. — 1949. — Vol. 2, no. 4. — Pp. 331–407. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cpa.3160020403>.
76. Gupta, R. Slip-boundary equations for multicomponent nonequilibrium airflow / R. Gupta, Carl Scott, J. Moss // NASA Technical Paper 85820. — 1985.
77. Kiryutin, B. A. Slip boundary conditions on a catalytic surface in a multicomponent gas flow / B. A. Kiryutin, G. A. Tirskaa // Fluid Dyn. — 1996. — Vol. 31. — Pp. 134–143. <https://doi.org/10.1007/BF02230758>.

78. Zade, Azad. Slip/jump boundary conditions for rarefied reacting/non-reacting multi-component gaseous flows / Azad Zade, Metin Renksizbulut, Jacob Friedman // *Int. J. Heat Mass Transf.* — 2008. — Vol. 51, no. 21. — Pp. 5063–5071. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0017931008001798>.
79. Theoretical derivation of slip boundary conditions for single-species gas and binary gas mixture / Jun Zhang, Peng Luan, Junchao Deng et al. // *Phys. Rev. E.* — 2021. — Vol. 104. — P. 055103. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.104.055103>.
80. Struchtrup, Henning. Maxwell boundary condition and velocity dependent accommodation coefficient / Henning Struchtrup // *Phys. Fluids.* — 2013. — Vol. 25, no. 11. — P. 112001. <https://doi.org/10.1063/1.4829907>.
81. Shakurova, L. State-specific boundary conditions for nonequilibrium gas flows in slip regime / L. Shakurova, E. Kustova // *Phys. Rev. E.* — 2022. — Vol. 105. — P. 034126. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.105.034126>.
82. Shakurova, L. A. Boundary conditions for fluid-dynamic parameters of a single-component gas flow with vibrational deactivation on a solid wall / L. A. Shakurova, E. V. Kustova // *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy.* — 2022. — Vol. 9, no. 2. — Pp. 366–377. <https://math-mech-astr-journal.spbu.ru/article/view/13908>.
83. Cercignani, Carlo. *The Boltzmann Equation and Its Applications* / Carlo Cercignani. — Springer, New York, NY, 1988.
84. Campoli, L. KAPPA: Kinetic approach to physical processes in atmospheres library in C++ / L. Campoli, G.P. Oblapenko, E.V. Kustova // *Comp. Phys. Comm.* — 2019. — Vol. 236. — Pp. 244–267.
85. Self-consistent electron-THF cross sections derived using data-driven swarm analysis with a neural network model / P W Stokes, M J E Casey, D G Cocks et al. // *Plasma Sources Science and Technology.* — 2020. — Vol. 29, no. 10. — Pp. 1–10. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/abb4f6>.
86. Recent advances and applications of machine learning in solid-state materials science / Jonathan Schmidt, Mário R. G. Marques, Silvana Botti, Miguel A. L. Marques // *npj Computational Materials.* — 2019. — Vol. 5, no. 1. — Pp. 1–36. <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0221-0>.
87. Brunton, Steven L. *Machine Learning for Fluid Mechanics* / Steven L. Brunton, Bernd R. Noack, Petros Koumoutsakos // *Annual Review of Fluid Mechanics.* — 2020. — Vol. 52, no. 1. — Pp. 477–508. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-010719-060214>.
88. Armenise, I. On different contributions to the heat flux and diffusion in non-equilibrium flows / I. Armenise, E. Kustova // *Chem. Phys.* — 2014. — Vol. 428. — Pp. 90–104.

89. Bonelli, F. Effect of finite-rate catalysis on wall heat flux prediction in hypersonic flow / F. Bonelli, G. Pascazio, G. Colonna // *Phys. Rev. Fluids*. — 2021. — Mar. — Vol. 6. — P. 033201. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevFluids.6.033201>.
90. Istomin, V. Transport coefficients in high-temperature ionized air flows with electronic excitation / V. Istomin, G. Oblapenko // *Physics of Plasmas*. — 2018. — Vol. 25, no. 1. — P. 013514.
91. Istomin, V. A. PAINeT: An object-oriented software package for simulations of flow-field, transport coefficients and flux terms in non-equilibrium gas mixture flows / V. A. Istomin // *AIP Conference Proceedings*. — 2018. — Vol. 1959, no. 1. — P. 060006. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5034667>.
92. Istomin, V. PAINeT: Similarity Criteria and Different Approaches of Kinetic Theory / V. Istomin // *AIP Conference Proceedings*. — 2019. — Vol. 2132. — P. 130005.
93. Munafo, A. Boltzmann rovibrational collisional coarse-grained model for internal energy excitation and dissociation in hypersonic flows / A Munafo, M Panesi, TE Magin // *Physical Review E*. — 2014. — Vol. 89, no. 2. — P. 023001.
94. Adaptive Coarse Graining Method for Energy Transfer and Dissociation Kinetics of Polyatomic Species / A. Sahai, B.E. Lopez, C.O. Johnston, M. Panesi // *J. Chem. Phys.* — 2017. — Vol. 147. — P. 054107.
95. Istomin, V. PAINeT: Implementation of neural networks for transport coefficients calculation / V Istomin, E Kustova // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2021. — Vol. 1959, no. 1. — Pp. 1–8. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1959/1/012024>.
96. Campoli, Lorenzo. Assessment of Machine Learning Methods for State-to-State Approach in Nonequilibrium Flow Simulations / Lorenzo Campoli, Elena Kustova, Polina Maltseva // *Mathematics*. — 2022. — Vol. 10, no. 6. — Pp. 1–21. <https://www.mdpi.com/2227-7390/10/6/928>.
97. Bushmakova, M.A. Modeling the Vibrational Relaxation Rate Using Machine-Learning Methods / M.A. Bushmakova, E.V. Kustova // *Vestnik St. Petersburg University, Mathematics*. — 2022. — April. — Vol. 55, no. 1. — Pp. 87–95.
98. Jiang, P. *Surrogate Model-Based Engineering Design and Optimization* / P. Jiang, Q. Zhou, X. Shao. — Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2020.
99. Regazzoni, F. Machine learning for fast and reliable solution of time-dependent differential equations / F. Regazzoni, L. Dede', A. Quarteroni // *J. Comput. Phys.* — 2019. — Vol. 397.
100. Gorikhovskii, V.I. Neural networks in solving differential equations / V.I. Gorikhovskii, T.O. Evdokimova, V.A. Poletansky // *Proceedings of the XXII international conference on computational mechanics and modern applied software systems (CMMASS'2021)*. — Moskva: Izd. MAI, 2021. — Pp. 111–113.

101. Determining cross sections from transport coefficients using deep neural networks / P. W. Stokes, D. G. Cocks, M. J. Brunger, R. D. White // Plasma Sources Science Technology. — 2020. — Vol. 29, no. 5. — P. 055009.
102. Gorikhovskii, V. Optimization of CO₂ Vibrational Kinetics Modeling in the Full State-to-State Approach / V. Gorikhovskii, E. Nagnibeda // Vestnik St. Petersburg University: Mathematics. — 2020. — Vol. 53, no. 3. — Pp. 358–365.
103. Gorikhovskiy, V.I. Energy Exchange Rate Coefficients in Modeling Carbon Dioxide Kinetics: Calculation Optimization / V.I. Gorikhovskiy, E.A. Nagnibeda // Vestnik St. Petersburg University, Mathematics. — 2019. — Vol. 52, no. 4. — Pp. 428–435.
104. Marrone, P.V. Chemical Relaxation with Preferential Dissociation from Excited Vibrational Levels / P.V. Marrone, C.E. Treanor // Phys. Fluids. — 1963. — Vol. 6, no. 9. — Pp. 1215–1221.
105. Park, C. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions. I-Earth entries / C. Park // J. Thermophys. Heat Transfer. — 1993. — Vol. 7, no. 3. — Pp. 385–398.
106. Vibrational Relaxation and Dissociation behind Shock Waves / I.V. Adamovich, S.O. Macheret, J.W. Rich, C.E. Treanor // AIAA Journal. — 1995. — Vol. 33, no. 6. — Pp. 1064–1075.
107. А.И., Осипов. State-Resolved Dissociation and Exchange Reactions in CO₂ Flows. / Осипов А.И. // Теор. и экп. химия. — 1966. — Vol. 2, no. 11.
108. Nonequilibrium Vibrational Kinetics in the Boundary Layer of Re-entering Bodies / I. Armenise, M. Capitelli, G. Colonna, C. Gorse // J. Thermophys. Heat Transfer. — 1996. — Vol. 10, no. 3. — Pp. 397–405.
109. Capitelli, M. State-to-state approach in the kinetics of air components under re-entry conditions / M. Capitelli, I. Armenise, C. Gorse // J. Thermophys. Heat Transfer. — 1997. — Vol. 11, no. 4. — Pp. 570–578.
110. Armenise, I. Dissociation-Recombination Models in Hypersonic Boundary Layer O₂/O / I. Armenise, F. Esposito // Chem. Phys. — 2012. — Vol. 398. — Pp. 104–110.
111. O-O₂ state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations / F. Esposito, I. Armenise, G. Capitta, M. Capitelli // Chem. Phys. — 2008. — Vol. 351, no. 1–3. — Pp. 91–98.
112. Planetary Entry Integrated models. — <http://phys4entrydb.ba.imip.cnr.it/Phys4EntryDB/>.
113. Нагнибеда Е.А., Кустова Е.В. Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. / Кустова Е.В. Нагнибеда Е.А. — СПб.: Издательство С.-Петербургского университета, 2003.

114. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. / Никитин Е.Е. Кондратьев В.Н. — М.: Наука, 1974.
115. Ступоченко Е.В. Лосев С.А., Осипов А.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. / Осипов А.И. Ступоченко Е.В., Лосев С.А. — М.: Наука, 1968.
116. Физико-химические процессы в газовой динамике / Под ред. Г.Г. Черного, С.А. Лосева. — М.: Издательство Моск. гос. ун-та, 1995.
117. Mean Absolute Percentage Error for regression models / A. de Myttenaere, B. Golden, B. Le Grand, F. Rossi // Neurocomputing, Elsevier, Advances in artificial neural networks, machine learning and computational intelligence - Selected papers from the 23rd European Symposium on Artificial Neural Networks (ESANN 2015), 192. — 2016. — Pp. 38 – 48.
118. Trevor Hastie Robert Tibshirani, Jerome Friedman. The Elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference, and Prediction. 2nd edition. / Jerome Friedman Trevor Hastie, Robert Tibshirani. — Springer-Verlag, 2009.