

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Гориховский Вячеслав Игоревич

**Эффективные вычислительные подходы к  
моделированию кинетики углекислого газа**

1.1.9. Механика жидкости, газа и плазмы

Диссертация

на соискание учёной степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физ.-мат. наук, профессор  
Нагнибеда Екатерина Алексеевна

Санкт-Петербург

2022 г.

## 2 Содержание

Введение . . . . .	4
Обзор современного состояния вопроса . . . . .	4
Общая характеристика и структура работы . . . . .	8
1 Алгоритмы расчета коэффициентов скорости переходов энергии и релаксационных членов для молекулы $\text{CO}_2$ . . . . .	14
1.1 Характеристики молекулы $\text{CO}_2$ . . . . .	14
1.2 Каналы колебательной релаксации углекислого газа . . . . .	19
1.3 Модели различной сложности для описания неравновесных течений углекислого газа . . . . .	20
1.3.1 Поуровневое приближение . . . . .	21
1.3.2 Гибридная многотемпературная модель . . . . .	24
1.4 Коэффициенты скорости внутримодовых и межмодовых обменов колебательной энергией . . . . .	28
1.5 Регрессионные методы для повышения производительности расчета коэффициентов скорости реакций . . . . .	32
1.6 Параллельные алгоритмы вычисления релаксационных членов . . . . .	36
1.7 Выводы по Главе 1 . . . . .	41
2 Оптимизация методов моделирования пространственно-однородной релаксации $\text{CO}_2$ . . . . .	43
2.1 Постановка задачи в полном поуровневом приближении . . . . .	43
2.2 Расширенный метод Гира . . . . .	45
2.3 Адаптивный временной шаг . . . . .	46
2.4 Параллельная версия AT-EBDF . . . . .	47
2.5 Численный эксперимент . . . . .	49
2.6 Задача о пространственно-однородной релаксации углекислого газа в гибридном многотемпературном приближении . . . . .	52
2.7 Применение нейронных сетей для решения дифференциальных уравнений . . . . .	54
2.8 Методы искусственного интеллекта для вычисления релаксационных членов . . . . .	55

2.9	Сравнение результатов моделирования . . . . .	61
2.10	Выводы по Главе 2 . . . . .	69
3	Неравновесные течения углекислого газа за ударными волнами	73
3.1	Постановка задачи в полном поуровневом приближении	73
3.2	Постановка задачи в четырехтемпературном приближении	75
3.3	Методы решения . . . . .	76
3.4	Результаты численного моделирования . . . . .	78
3.5	Выводы по Главе 3 . . . . .	82
	Заключение . . . . .	84
	Список использованных источников . . . . .	87
	Приложение . . . . .	101
	Публикации по теме диссертации . . . . .	101
	Личный вклад автора в публикации . . . . .	102

### Обзор современного состояния вопроса

Моделирование неравновесной кинетики углекислого газа является одной из перспективных задач современной физической механики. Исследование неравновесных процессов в потоках углекислого газа и их влияния на параметры течений необходимо для решения задач космической аэродинамики, включая вход космических аппаратов в атмосферы Марса и Венеры. С другой стороны, углекислый газ — основной нежелательный продукт техногенной деятельности человека, поэтому для улучшения экологической ситуации необходимы эффективные способы его разложения на составляющие. Кроме того, углекислый газ активно используется в химии низкотемпературной плазмы и лазерных технологиях. Важными отличиями от моделирования кинетики воздушных смесей являются сложные механизмы обменов колебательной энергией и недостаточное количество экспериментальных данных для описания молекулы  $\text{CO}_2$ . Наличие нескольких тысяч связанных колебательных состояний делает детальное поуровневое моделирование необычайно требовательным к вычислительным ресурсам и, следовательно, приводит к необходимости разработки современных численных методов и их оптимизации.

Изучение кинетики углекислого газа начало активно развиваться в шестидесятые годы прошлого века и с тех пор нашло множество применений в самых различных областях. Современные лазеры [1, 2, 3] используют теории непрерывных и импульсных систем, которые базируются в первую очередь на подробном рассмотрении соответствующей молекулярной физики, газовой кинетики, процессов возбуждения и релаксации  $\text{CO}_2$ . Исследованиями межзвездных молекулярных облаков  $\text{CO}_2$  [4, 5] активно занимаются астрофизики для развития теории эволюции протозвезд и комет [6]. При разработке современных материалов используется обработка в плазме  $\text{CO}_2$ , при этом во избежание излишней разрушительности потока плазмы требуется изучение его характеристик [7, 8]. Крайне актуальными являются как теоретические [9, 10, 11, 12], так и экспериментальные [13, 14, 15, 16] вопросы, связанные с входом летатель-

ных аппаратов в атмосферу Марса и Венеры. Ведущие научные центры занимаются вопросами конверсии углекислого газа с помощью низкотемпературной плазмы разрядов и накачки энергии в колебательные моды [17, 18, 19, 20, 21, 22].

Для построения надежных теоретических моделей неравновесных течений с учетом физико-химических превращений наиболее подходящим инструментом является кинетическая теория [23]. Использование кинетической теории газов позволяет строить и замыкать математические модели течения в условиях различных отклонений от равновесия. Впервые это замыкание было проведено Чепменом и Энскогом [24] для газов без внутренней структуры. Впоследствии появились попытки учесть возбуждение внутренних степеней свободы при расчете коэффициентов переноса [25]. В работах 1960-1970х годов рассматривались описания газов лишь со слабым отклонением от равновесия [26, 27, 28]. Такие модели неприменимы при более сильных отклонениях от равновесия, при которых обмены энергией и химические реакции могут протекать одновременно. Исследование неравновесных процессов с разными скоростями позволило изучать сильнонеравновесные течения за счет совместного рассмотрения уравнений переноса и релаксации [23].

Многотемпературные модели впервые позволили учесть сильную неравновесность, что привело к рассмотрению квазистационарных колебательных распределений [29, 1]. На основе этих работ была построена теория процессов переноса [30], проводились исследования кинетики и теплообмена за сильными ударными волнами [31]. Ряд экспериментов по изучению колебательной кинетики показал, что в условиях накачки энергии в колебательные степени свободы распределения молекул могут сильно отличаться от больцмановских и триноровских, что приводит к необходимости использования более подробной модели, основывающейся на уравнениях для заселенностей колебательных уровней — поуровнево-му подходу [23, 32, 11, 33]. Этот подход позволяет исследовать различные течения в газах, таких как течения за ударными волнами, в пограничном слое [34, 35], в соплах [36, 37, 38] и пр. Применение поуровневого подхода для изучения кинетики углекислого газа впервые предложено в [39]

для нескольких нижних колебательных состояний, а в полной формулировке — в [32, 40]. Моделирование поуровневой кинетики углекислого газа затрудняется в первую очередь вычислительными затратами в связи с необходимостью решения системы, состоящей из тысяч уравнений. Другой сложностью является необходимость вычисления огромного количества коэффициентов скоростей переходов энергии с одного энергетического уровня на другой, характеризующих кинетику колебаний  $\text{CO}_2$ . Для их расчета используются полуэмпирические методы, а также расчеты на основе теории Шварца-Славского Герцфельда (SSH) полученной из приближенной теорий возмущений первого порядка [41]. Более точные расчеты коэффициентов скоростей переходов энергии могут быть обеспечены с помощью теории вынужденного гармонического осциллятора (ГНО) [42, 43, 44] или методов квантовомеханических и квазиклассических траекторных расчетов [45, 46, 47, 48].

Необходимость снижения вычислительных затрат при моделировании неравновесных течений  $\text{CO}_2$  привела к построению нескольких многотемпературных моделей, учитывающих межмодовый обмен и ангармоничность колебаний [49, 50, 51, 44]. Основная проблема при использовании многотемпературных моделей — корректное моделирование скорости колебательной релаксации с учетом различных типов обмена энергией. В разработанной в [52] гибридной четырехтемпературной модели предложено вычислять релаксационные члены на основе осредненных поуровневых скоростей процессов, из-за этого модель сохраняет точность, однако теряет вычислительную эффективность. Одно из основных направлений исследований в данной диссертационной работе посвящено повышению производительности расчетов по модели [52].

При численном моделировании кинетики углекислого газа возникает проблема жесткости систем уравнений. При решении таких систем используемый численный метод должен быть точным, а также иметь обширную область устойчивости [53]. В последние годы многие исследования были сосредоточены на разработке численных методов на основе введенной Гиром формулы обратного дифференцирования (BDF) [54], обладающей высокой устойчивостью. Наиболее используемые моди-

фикации строятся на основе формулы численного дифференцирования NDF [55]. Другой подход к модификации, обладающий низкой вычислительной сложностью, заключается в предсказании значения конечной разности порядка  $(k + 1)$  [56], благодаря чему метод становится более точным, практически сохраняя устойчивость. Развитием такого подхода являются расширенный метод Гира (EBDF) и модифицированный расширенный метод Гира (MEBDF) [57, 58, 59]. Оба метода для достижения устойчивости используют предсказания в двух точках и неявную многошаговую корректировку [60]. Наконец, наилучшие результаты показывает комплексный алгоритм, в котором предсказания в расширенном методе Гира выполняются с помощью NDF приближения [61, 62]. Такой подход используется в представленной работе, обладает высокой точностью и эффективностью, а также допускает возможность распараллеливания.

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 [63, 64, 65, 66, 67]. 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 [68, 69]. 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. Так в [70] нейронные сети применялись для интерполяции коэффициентов скоростей квантового обмена в азоте и скоростей химических реакций в для кинетики эксимерного лазера для молекулы HCl, для моделирования XeCl лазера [71] и нахождения коэффициентов переноса для гелия, аргона и в воздушной смеси

[72, 73]. В работе [74] рассматривалась применимость в задаче моделирования скорости колебательной релаксации в смеси  $O_2-O$  таких методов машинного обучения, как  $k$ -ближайших соседей ( $k$ -NN), регрессионный анализ, и градиентный бустинг. Для смеси  $N_2-N$  в [75] рассматривался ещё более широкий спектр подходов включающий в себя метод опорных векторов (SVM),  $k$ -NN, анализ гауссовых процессов, регрессионный анализ (GP), случайный лес (RF), сверхслучайные деревья (ERT), многослойные сети перцептронов (MLP) и т.д. Тем не менее, при моделировании кинетики углекислого газа применения методов машинного обучения в литературе практически не встречалось. Единственная попытка была в [76] и связана со спектральной кластеризацией энергетических уровней.

Настоящая работа посвящена вопросам повышения производительности численного моделирования неравновесной кинетики на основе полного поуровневого и гибридного четырехтемпературного приближений. Предложены методы регрессионного анализа для эффективного вычисления коэффициентов скорости переходов энергии и скоростей релаксации. Разработаны численные методы и методы, основанные на машинном обучении, для решения уравнений поуровневой колебательной кинетики углекислого газа. Проведен анализ точности и эффективности этих подходов в рамках решения задачи моделирования пространственно-однородной релаксации и задачи о течении углекислого газа за плоской ударной волной.

## **Общая характеристика и структура работы**

Актуальность темы обусловлена потребностями создания программных инструментов для исследования сложной колебательной кинетики в течениях углекислого газа. Углекислый газ является основным компонентом атмосферы Марса, поэтому сведения о газодинамических процессах с учетом неравновесной кинетики  $CO_2$  необходимы для моделирования входа космических аппаратов в атмосферу Марса. Углекислый газ также является одним из главных нежелательных продуктов техногенной деятельности человека, и его конверсия — одна их важнейших



задач современной промышленности и экологии. Новые методы конверсии углекислого газа с помощью низкотемпературной плазмы основаны на возбуждении антисимметричной моды колебаний  $\text{CO}_2$ , поэтому получение надежных сведений о характере колебательной релаксации и роли межмодового обмена необходимо при создании технологий снижения содержания углекислого газа в атмосфере.

Цель работы:

а) Разработка эффективных алгоритмов расчета коэффициентов скорости внутримодовых и межмодовых переходов колебательной энергии в углекислом газе с использованием методов регрессии и параллельных вычислений.

б) Повышение производительности численных схем для решения уравнений детальной поуровневой колебательной кинетики, реализация разработанных методов в программном коде.

в) Разработка нейросетевого подхода для повышения производительности расчета скоростей колебательной релаксации в различных модах углекислого газа; реализация разработанного подхода и оценка его эффективности.

г) Моделирование пространственно однородной релаксации углекислого газа с учетом внутримодовых и межмодовых обменов колебательной энергией в рамках полного поуровневого и гибридного многотемпературного подходов, а также с использованием нейронных сетей; исследование особенностей процесса релаксации при различных условиях.

д) Численное моделирование течений углекислого газа за плоской ударной волной с учетом различных каналов релаксации в полном поуровневом и гибридном многотемпературном приближениях; оценка точности и эффективности нейросетевого метода при решении одномерной задачи.

Достоверность результатов определяется использованием строгих теоретических моделей неравновесных течений, основанных на кинетической теории газов, и хорошо апробированных численных методов решения жестких систем дифференциальных уравнений; сравнением резуль-

татов, полученных с помощью различных подходов; систематическими оценками погрешностей аппроксимационных формул и результатов, полученных в рамках нейросетевого подхода; согласием результатов моделирования кинетики углекислого газа с результатами других авторов.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

а) Методы регрессионного анализа применены для получения полного набора коэффициентов скорости внутримодовых и межмодовых обменов колебательной энергией в углекислом газе.

б) Изучены возможности параллельного вычисления скорости колебательной релаксации в полном поуровневом приближении.

в) Впервые проведена поэтапная оптимизация численного моделирования неравновесных течений с использованием поуровневого приближения; оптимизация включает снижение размерности системы дифференциальных уравнений с последующим применением нейронных сетей для расчета осредненных релаксационных членов в полученных уравнениях.

г) Проведен анализ точности и производительности нейросетевого подхода при численном моделировании неравновесных течений углекислого газа с несколькими механизмами колебательной релаксации.

Научная ценность диссертации состоит в следующем:

— Предложен способ получения аппроксимаций коэффициентов скорости неравновесных физико-химических процессов на основе регрессионного анализа; данный способ может быть применен к произвольным наборам данных, полученным из эксперимента или теоретических моделей различной сложности.

— Предложена параллельная структура данных для оптимального расчета коэффициентов переходов колебательной энергии в сложных многоатомных молекулах.

— Разработан нейросетевой метод расчета осредненных поуровневых скоростей колебательной релаксации, пригодный для применения в многотемпературных моделях; данный метод может быть легко обобщен на случай более сложных кинетических схем с учетом химических реакций.

— Проведено численное моделирование нульмерной задачи и одномерных течений углекислого газа с учетом полной поуровневой кинетики и сокращенных гибридных подходов; показана применимость упрощенных моделей и возможность существенного повышения эффективности численных расчетов.

Практическая ценность диссертации состоит в следующем:

— Достигнуто значительное повышение производительности при численном моделировании нульмерных и одномерных задач газовой динамики, учитывающих сложные механизмы детальной поуровневой колебательной кинетики углекислого газа.

— Даны рекомендации по выбору алгоритмов параллельного вычисления для получения полного набора коэффициентов скорости колебательных энергообменов в многоатомных газах, включающего до нескольких миллионов элементов.

— Разработан программный код для численного моделирования неравновесных течений углекислого газа, в котором реализованы параллельные алгоритмы и нейросетевой подход к вычислению скорости колебательной релаксации различных мод.

Положения, выносимые на защиту:

а) Аппроксимации коэффициентов скорости переходов колебательной энергии углекислого газа, основанные на регрессионном анализе.

б) Параллельная структура данных, позволяющая существенно оптимизировать расчет полного набора коэффициентов скорости обменов колебательной энергией для многоатомных молекул.

в) Метод расчета осредненных поуровневых скоростей колебательной релаксации, основанный на нейросетевом подходе; предложенный метод существенно повышает производительность численного моделирования неравновесных течений многоатомных газов в рамках гибридного многотемпературного подхода, сохраняя основные преимущества поуровневого моделирования.

г) Результаты численного моделирования неравновесной кинетики углекислого газа в задаче о пространственно однородной релаксации; оценки точности и эффективности гибридных моделей, дополненных нейронными сетями для расчета скорости колебательной релаксации.

д) Результаты численного моделирования течений углекислого газа за плоскими ударными волнами с использованием полного поуровневого и гибридного многотемпературного подходов.

Публикации. Результаты, представленные в диссертации, опубликованы в работах [1\*–9\*] из них 2 в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК, 1 — в рецензируемых изданиях, индексируемых в международной базе цитирования Scopus, 6 — в материалах конференций, индексируемых в РИНЦ. Личный вклад автора в подготовку публикаций описан в Приложении 3.5.

Апробация результатов. Результаты работы над диссертацией докладывались на Всероссийских и международных конференциях:

а) 8th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS), Madrid, 2019;

б) XXI Международная конференция по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2019), Алушта, 2019;

в) 13-я Всероссийская школа-семинар “Аэрофизика и физическая механика классических и квантовых систем” АФМ-2019 (Москва, 2019);

г) 19-я Международная конференция «Авиация и космонавтика», Москва, 2020;

д) XIII Международная конференция по прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (АММАГ'2020), Алушта 2020;

е) Международная конференция по механике “Девятыя Поляховские чтения”, Санкт-Петербург, 2021;

ж) XXII Международная конференция по Вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2021), Алушта, 2021.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы из 118 наименований и приложения. Общий объем диссертации составляет 102 страниц, включая 38 рисунков и 5 таблиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-31-90059), РНФ (проект 19-11-00041) и СПбГУ (проект 121082600050-5, Pure ID 93022273).

# 1 Алгоритмы расчета коэффициентов скорости переходов энергии и релаксационных членов для молекулы $\text{CO}_2$

В первой главе рассматриваются основные свойства молекулы  $\text{CO}_2$  и обсуждаются наиболее вероятные каналы колебательной релаксации углекислого газа. Рассмотрены модели различной сложности для описания неравновесных течений  $\text{CO}_2$ . Описываются и сравниваются различные теоретические способы вычисления коэффициентов скорости переходов энергии. Предложен регрессионный метод для получения аппроксимаций коэффициентов скорости переходов и получения полного набора требуемых коэффициентов. Рассматриваются эффективные параллельные схемы вычисления релаксационных членов в уравнениях колебательной кинетики.

## 1.1 Характеристики молекулы $\text{CO}_2$

Учет неравновесной кинетики в многоатомных молекулах имеет первостепенное значение при моделировании неравновесных течений. При этом кинетическая теория многоатомных молекул описана значительно хуже, чем теория двухатомных или одноатомных газов. Основной причиной для этого является наличие нескольких колебательных мод, что приводит с одной стороны к появлению дополнительных каналов релаксации, которые могут значительно влиять на течение газа, и с другой стороны к экспоненциальному росту количества энергетических уровней в зависимости от числа мод, значительно увеличивающего вычислительные затраты при моделировании.

Рассмотрим подробно молекулу  $\text{CO}_2$ . Углекислый газ является многоатомным газом с линейной симметричной структурой. В основном электронном состоянии молекула  $\text{CO}_2$  имеет три колебательные моды, представленные на рис. 1.1: симметричная валентная мода (частота  $\nu_1$ ), дважды вырожденная деформационная мода (частота  $\nu_2$ ) и антисимметричная мода (частота  $\nu_3$ ).

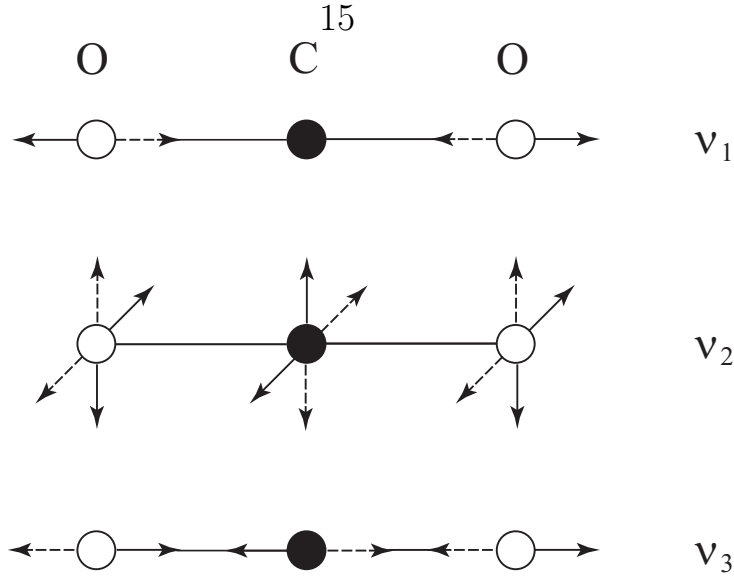


Рисунок 1.1 — Колебательные моды молекулы  $\text{CO}_2$

Для молекулы углекислого газа внутренняя энергия выражается в виде суммы ее вращательной ( $\varepsilon_j^{rot, i_1 i_2 i_3}$ ) и колебательной ( $\varepsilon_{i_1 i_2 i_3}^{vibr}$ ) энергии:

$$\varepsilon_{i_1 i_2 i_3, j} = \varepsilon_j^{rot, i_1 i_2 i_3} + \varepsilon_{i_1 i_2 i_3}^{vibr}, \quad (1.1)$$

где  $i_1, i_2, i_3$  — колебательные квантовые числа, соответствующие симметричной, деформационной и антисимметричной модам  $\text{CO}_2$ ,  $l$  — дополнительное квантовое число, описывающее проекцию момента деформационных колебаний на ось молекулы,  $j$  — вращательный уровень.

В данной работе для расчета колебательной энергии молекулы углекислого газа используется модель ангармонического осциллятора [77]. Для этой модели колебательная энергия молекулы  $\text{CO}_2$  на энергетическом уровне  $(i_1, i_2, i_3)$  вычисляется по формуле:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{i_1 i_2 i_3} = hc & \left( \sum_{m=1}^3 \omega_m^e \left( i_m + \frac{d_m}{2} \right) + \sum_{m=1}^3 \sum_{n \geq m}^3 x_{mn}^e \left( i_m + \frac{d_m}{2} \right) \left( i_n + \frac{d_n}{2} \right) + \right. \\ & + \sum_{m=1}^3 \sum_{n \geq m}^3 \sum_{l \geq n}^3 y_{mnl}^e \left( i_m + \frac{d_m}{2} \right) \left( i_n + \frac{d_n}{2} \right) \left( i_l + \frac{d_l}{2} \right) \\ & \left. + x_{ll}^e l^2 + \sum_{m=1}^3 y_{mll}^e i_m l^2 \right), \quad (1.2) \end{aligned}$$

где  $h$  — постоянная Планка,  $c$  — скорость света,  $\omega_m^e, x_{mn}^e, y_{mnl}^e$  — спектроскопические постоянные, характеризующие частоту колебаний и их

ангармоничность,  $d_m$  — степень вырождения  $m$ -го колебания. Величины спектроскопических постоянных для молекулы  $\text{CO}_2$  приведены в таблице 1.1. Для невырожденных колебаний  $d_m = 1$ , то есть  $d_1 = d_3 = 1$ . Вторая мода молекулы  $\text{CO}_2$  является дважды вырожденной, поэтому  $d_2 = 2$ .

Таблица 1.1 — Спектроскопические постоянные молекулы  $\text{CO}_2$  [78]

$\omega_m^0, \text{cm}^{-1}$	$x_{mn}^0, \text{cm}^{-1}$	$y_{mnl}^0, \text{cm}^{-1}$	$x_{ll}^0, \text{cm}^{-1}$
$\omega_1^0 = 1345.04$	$x_{11}^0 = -3.63$	$y_{111}^0 = 0.13$	$x_{11}^0 = x_{22}^0 =$
$\omega_2^0 = 667.25$	$x_{12}^0 = 3.44$	$y_{112}^0 = 0.08$	$= x_{33}^0 = 0.775$
$\omega_3^0 = 2361.71$	$x_{22}^0 = -0.635$	$y_{113}^0 = 0$	
	$x_{13}^0 = -19.28$	$y_{122}^0 = -0.07$	
	$x_{23}^0 = -12.51$	$y_{123}^0 = 0.02$	
	$x_{33}^0 = -12.56$	$y_{222}^0 = 0.01$	
		$y_{223}^0 = 0$	
		$y_{133}^0 = 0.07$	
		$y_{233}^0 = 0.01$	
		$y_{333}^0 = 0.015$	

Для построения многотемпературных моделей часто используется отсчет энергии от основного колебательного состояния  $(0,0^0,0)$ . Тогда формула (1.2) переписывается в виде:

$$\varepsilon_{i_1 i_2 i_3} = \left( \varepsilon_{i_1 i_2 i_3}^e - \varepsilon_{00^0 0}^e \right) = hc \left( \sum_{m=1}^3 \omega_m^0 i_m + \sum_{m=1}^3 \sum_{n \geq m}^3 x_{mn}^0 i_m i_n + \right. \\ \left. + \sum_{m=1}^3 \sum_{n \geq m}^3 \sum_{l \geq n}^3 y_{mnl}^0 i_m i_n i_l + x_{ll}^0 l^2 + \sum_{m=1}^3 y_{mll}^0 i_m l^2 \right). \quad (1.3)$$

Для молекулы  $\text{CO}_2$  выполняется важное свойство, заключающееся в том, что частота второй моды по величине близка к половине частоты первой моды:

$$\omega_1^0 \approx 2\omega_2^0 \quad (\omega_1^0 = 1345.04 \text{cm}^{-1}, \quad 2\omega_2^0 = 1344.5 \text{cm}^{-1}). \quad (1.4)$$



Такой резонанс между частотами вызывает взаимное возмущение колебательных термов, выражающееся в их смещении, называется резонансом Ферми и описан в [77, 79]. Резонансное взаимодействие возникает между состояниями одинаковой симметрии:  $(i_1, i_2^l, i_3)$  и  $(i_1 - 1, i_2^l + 2, i_3)$ . Вследствие этого эффекта в молекулах углекислого газа происходит быстрый обмен квантами между симметричной и деформационной модами, приводящий к установлению квазиравновесного распределения по колебательным уровням этих мод [50, 49, 80]. Также существуют резонансы более высоких порядков. Резонанс такого типа встречается во многих молекулах, например в COS, CS<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CD<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и др.

Как отмечалось выше, для расчета колебательной энергии используется модель ангармонического осциллятора. При этом полная система энергетических уровней, рассматриваемых при моделировании кинетики углекислого газа, определяется условием, что суммарная энергия трех мод не превышает энергию диссоциации:

$$\varepsilon_{i_1 i_2^l i_3} \leq D_{CO_2}, \quad (1.5)$$

где  $D_{CO_2} = 8.83859 \cdot 10^{-19}$  Дж — энергия диссоциации молекулы.

При выполнении условия (1.5) номера последних возбужденных уровней каждой моды молекул CO<sub>2</sub> при невозбужденных остальных модах равны:  $l_{CO_2,1} = 34$ ,  $l_{CO_2,2} = 67$ ,  $l_{CO_2,3} = 20$ . Полная система энергетических уровней содержит число возбужденных состояний меньше, чем  $l_{CO_2,1} \times l_{CO_2,2} \times l_{CO_2,3}$ . Однако даже при этом, число учитываемых уровней составляет более 8000 для ангармонического осциллятора, что делает моделирование течений CO<sub>2</sub> в полном поуровневом приближении вычислительно сложной задачей. В [40], была использована сокращенная модель с ограничением колебательного спектра энергией в половину энергии диссоциации молекулы CO<sub>2</sub> и общим числом колебательных состояний около 1200. В данной работе рассматриваются как полные так и сокращенные системы энергетических уровней.

Кроме модели ангармонического осциллятора колебательное движение молекулы углекислого газа может описываться менее точной моделью гармонического осциллятора. Использование такой модели позво-

ляет сократить время вычислений, поскольку в разложении (1.2) сохраняются только первые слагаемые [77]:

$$\varepsilon_{i_1, i_2, i_3} = hc \sum_{m=1}^3 \omega_m^e \left( i_m + \frac{1}{2} \right). \quad (1.6)$$

Для модели гармонического осциллятора полная система уровней содержит около 6000 колебательных состояний, что несколько меньше, чем для ангармонического осциллятора. Однако для сильных отклонений от равновесия использование модели гармонического осциллятора может приводить к снижению точности решения.

В данной работе используется модель жесткого ротатора, поэтому вращательная энергия не зависит от колебательной:

$$\varepsilon_j^{rot, i_1 i_2 i_3} = \varepsilon_j. \quad (1.7)$$

Также рассматриваются условия, при которых можно не учитывать влияние химических реакций, ионизации, процессов электронного возбуждения и излучения на характеристики потока.

В общем случае, вращательная энергия многоатомной молекулы зависит от типа симметрии рассматриваемой молекулы и нужно учитывать три главных момента инерции относительно трех осей координат. Для молекулы углекислого газа из рисунка 1.1 видна линейность структуры молекулы. Из этого следует, что у молекулы углекислого газа есть только две вращательные степени свободы, соответствующими вращению относительно двух взаимно перпендикулярных осей и, соответственно, лишь один момент инерции будет иметь отличное от нуля значение. Тогда вращательная энергия молекулы  $\text{CO}_2$  при использовании модели жесткого ротатора может быть вычислена по формуле [77, 80]:

$$\varepsilon_j = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I_c}, \quad (1.8)$$

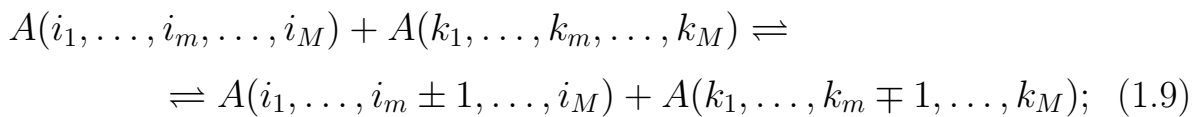
где  $I_c$  — момент инерции молекулы относительно оси вращения ( $I_c = 7.150128 \cdot 10^{-47}$  кг·м<sup>2</sup>).

## 1.2 Каналы колебательной релаксации углекислого газа

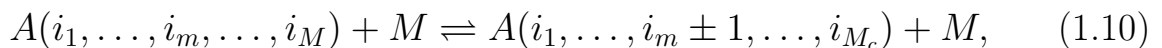
В высокотемпературном углекислом газе может происходить множество различных процессов, приводящих к энергообмену, таких как возбуждение внутренних степеней свободы, обмена энергией между различными модами, а также реакции диссоциации, рекомбинации, ионизации [81, 82]. Наиболее вычислительно затратным является моделирование переходов колебательной энергии в многоатомных молекулах. Поскольку представленная работа посвящена повышению производительности вычислений, то в ней рассмотрены именно эффективные способы моделирования колебательной релаксации  $\text{CO}_2$ . Поэтому выбраны условия, при которых влияние химических реакций или электронного возбуждения молекул на параметры течения — мало. То есть рассматривается чистый однокомпонентный углекислый газ. Несмотря на столь простые условия, вычислительная сложность моделирования кинетики в поуровневом приближении возникает из необходимости описания процессов обмена энергией для более чем 8000 колебательных состояний.

В чистом многоатомном углекислом газе могут происходить следующие типы процессов энергообмена:

–  $VV_m$ -обмены колебательными энергиями внутри каждой  $m$ -ой моды

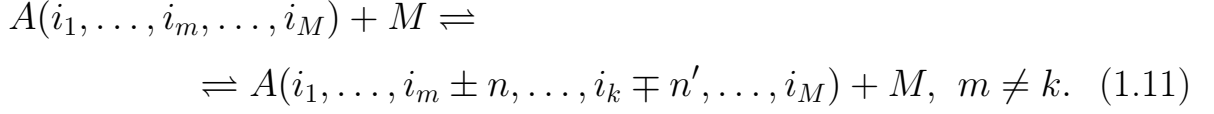


–  $VT_m$ -обмены колебательной энергией каждой  $m$ -ой моды с поступательной:



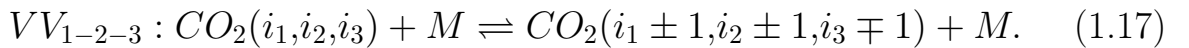
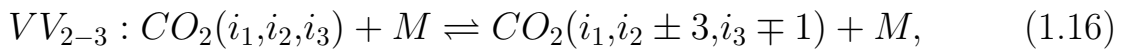
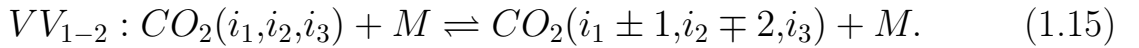
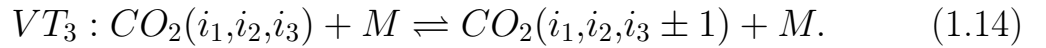
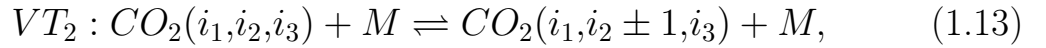
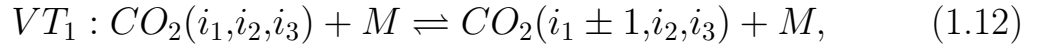
где  $M$  — произвольный партнер по столкновению, не меняющий своего внутреннего состояния;

–  $VV_{m-k}$ -обмены колебательными энергиями между разными модами внутри одной и той же молекулы:



Каждый из энергообменов представляет собой процесс, скорость которого зависит от сечений столкновений соответствующих сортов молекул и температуры газа в потоке. В зависимости от условий, соотношения характерных времен процессов могут различаться.

При исследовании кинетики углекислого газа процессами энергообмена, дающими наибольший вклад в релаксацию, являются [83, 84]  $VT$ -обмены поступательной и колебательной энергией в трех колебательных модах и  $VV$ -обмены колебательной энергией между модами молекулы углекислого газа, сталкивающейся с инертным партнером  $M$ :



Точные модели для коэффициентов скорости данных процессов являются основой для надежного численного моделирования неравновесных течений; их расчет и хранение приводит к большим затратам вычислительных ресурсов. Модели коэффициентов скорости и оптимизация их расчета рассматриваются далее в этой главе.

### 1.3 Модели различной сложности для описания неравновесных течений углекислого газа

Рассмотрим неравновесное течение невязкого нетеплопроводного углекислого газа в отсутствии химических реакций. Степень отклонения

от равновесия характеризуется соотношениями характерных времен поступательной, вращательной релаксации и различных переходов колебательной энергии. Для построения замкнутой макроскопической модели течения на основе обобщенного метода Чепмена–Энскога требуется задать иерархию характерных времен [23]. Чем больше процессов идут в газодинамическом масштабе, тем более детальная модель требуется для описания течения.

### 1.3.1 Поуровневое приближение

Поуровневое описание справедливо для условий, при которых характерные времена удовлетворяют соотношению:

$$\tau_{tr} < \tau_{rot} \ll \tau_{vibr} \sim \theta, \quad (1.18)$$

$\tau_{tr}$ ,  $\tau_{rot}$ ,  $\tau_{vibr}$  — времена поступательной, вращательной и колебательной релаксации,  $\theta$  — время изменения макропараметров течения. Отметим, что при поуровневом описании все механизмы колебательной релаксации относятся к медленным процессам.

Общий метод построения замкнутой модели течения при наличии быстрых и медленных процессов построен в [23], а применительно к течениям углекислого газа — в [49]. Набор макропараметров, дающих замкнутое описание течения, выбирается на основе системы аддитивных инвариантов быстрых процессов. В поуровневом приближении набор макропараметров включает

- заселенность каждого колебательного уровня  $n_{i_1, i_2^l, i_3}$ ;
- скорость газа  $\mathbf{v}$ ;
- полную удельную энергию  $U$ .

Система уравнений переноса для этих переменных получается из уравнения Больцмана и в нулевом приближении обобщенного метода Чепмена–Энскога (для случая невязкого нетеплопроводного газа) имеет вид:

$$\frac{dn_{i_1, i_2^l, i_3}}{dt} + n_{i_1, i_2^l, i_3} \nabla \cdot \mathbf{v} = R_{i_1, i_2^l, i_3}^{vibr}, \quad (1.19)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla p = 0, \quad (1.20)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + p \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (1.21)$$

где  $\rho$  — плотность газа,  $p$  — давление, релаксационный член  $R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr}$  описывает изменение заселенностей колебательных уровней молекул в результате обменов колебательной энергией, значения колебательных квантовых чисел  $i_1, i_2, i_3$  изменяются так, чтобы суммарная энергия не превышала энергии диссоциации. Полная удельная энергия включает вклады поступательных ( $E_{tr}$ ), вращательных ( $E_{rot}$ ) и колебательных ( $E_{vibr}$ ) степеней свободы, при этом поступательная и вращательная энергии являются функциями температуры, а колебательная — функцией заселенностей колебательных уровней:

$$U = E_{tr} + E_{rot} + E_{vibr}, \quad (1.22)$$

$$E_{tr} = \frac{3 k_B T}{2 m}, \quad E_{rot} = \frac{k_B T}{m}, \quad E_{vibr} = \frac{1}{\rho} \sum_{i_1, i_2, i_3} \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} n_{i_1, i_2, i_3},$$

$k_B$  — постоянная Больцмана,  $m$  — масса молекулы.

Система уравнений (1.19)–(1.21) представляет собой аналог уравнений Эйлера для невязкого нетеплопроводного газа, дополненных уравнениями детальной поуровневой кинетики. Следует отметить, что в данном приближении заселенности уровней не описываются квазистационарными распределениями (Больцмана или Тринора), а определяются непосредственно из решения системы уравнений.

Релаксационные члены, характеризующие изменение заселенности колебательных уровней в результате  $VT$  и  $VV$ -обменов в молекулах  $\text{CO}_2$ , вычисляются как сумма релаксационных членов для каждого из классов энергообменов:

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr} = R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_1} + R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_2} + R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_3} + R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{1-2}} + R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{2-3}} + R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{1-2-3}}. \quad (1.23)$$

Для нахождения значений релаксационных членов для каждого типа обмена энергией необходимо определить скорость этого процесса:

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_1} = n_{i_1-1, i_2, i_3} k_{i_1-1 \rightarrow i_1} + n_{i_1+1, i_2, i_3} k_{i_1+1 \rightarrow i_1} - n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_1 \rightarrow i_1-1} + k_{i_1 \rightarrow i_1+1}), \quad (1.24)$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_2} = n_{i_1, i_2-1, i_3} k_{i_2-1 \rightarrow i_2} + n_{i_1, i_2+1, i_3} k_{i_2+1 \rightarrow i_2} - n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_2 \rightarrow i_2-1} + k_{i_2 \rightarrow i_2+1}), \quad (1.25)$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_3} = n_{i_1, i_2, i_3-1} k_{i_3-1 \rightarrow i_3} + n_{i_1, i_2, i_3+1} k_{i_3+1 \rightarrow i_3} - n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_3 \rightarrow i_3-1} + k_{i_3 \rightarrow i_3+1}), \quad (1.26)$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{1-2}} = n_{i_1-1, i_2+2, i_3} k_{i_1-1, i_2+2 \rightarrow i_1, i_2} + n_{i_1+1, i_2-2, i_3} k_{i_1+1, i_2-2 \rightarrow i_1, i_2} - n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_1, i_2 \rightarrow i_1-1, i_2+2} + k_{i_1, i_2 \rightarrow i_1+1, i_2-2}), \quad (1.27)$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{2-3}} = n_{i_1, i_2-3, i_3+1} k_{i_2-3, i_3+1 \rightarrow i_2, i_3} + n_{i_1, i_2+3, i_3-1} k_{i_2+3, i_3-1 \rightarrow i_2, i_3} - n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_2, i_3 \rightarrow i_2-3, i_3+1} + k_{i_2, i_3 \rightarrow i_2+3, i_3-1}), \quad (1.28)$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{1-2-3}} = n_{i_1-1, i_2-1, i_3+1} k_{i_1-1, i_2-1, i_3+1 \rightarrow i_1, i_2, i_3} + n_{i_1+1, i_2+1, i_3-1} k_{i_1+1, i_2+1, i_3-1 \rightarrow i_1, i_2, i_3} - n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_1, i_2, i_3 \rightarrow i_1-1, i_2-1, i_3+1} + k_{i_1, i_2, i_3 \rightarrow i_1+1, i_2+1, i_3-1}), \quad (1.29)$$

где  $k_{i_1, i_2, i_3 \rightarrow i'_1, i'_2, i'_3}$  — зависящие от температуры коэффициенты скорости переходов энергии с уровней  $(i_1, i_2, i_3)$  на уровни  $(i'_1, i'_2, i'_3)$ . Коэффициенты скорости перехода энергии могут быть найдены как аналитически [85, 1], так и с помощью эмпирических формул [86, 87, 88]. В разделе 1.4 более подробно обсуждаются различные подходы к их вычислению.

При численном моделировании кинетики пространственно-однородного углекислого газа или моделировании кинетики за фронтом ударной на каждом шаге вычислительной схемы приходится вычислять значения коэффициентов скорости переходов энергии для каждого колебательного состояния для прямых и обратных процессов для каждого типа энергообмена. Иными словами за всё время моделирования количество вычисляемых значений может превышать десятки миллионов. Данная процедура является наиболее затратной при реализации полной поуровневой модели. С другой стороны, вычисление релаксационных членов после нахождения полного набора коэффициентов скорости переходов

энергии представляет собой простую арифметическую задачу. Алгоритмически ускорить процесс вычисления невозможно, поскольку расчет выполняется за ограниченное постоянной величиной число операций с плавающей точкой: 18 умножений, 23 сложения, 42 обращения к массивам. Использование любых аппроксимаций не даст принципиального ускорения, но может привести к потере точности. Однако, благодаря независимости расчета релаксационных членов, при численном моделировании возможно использование параллельных вычислений.

Для удобства дальнейшего обсуждения, полным набором коэффициентов скорости реакций будем называть множество значений коэффициентов скорости  $VT_1$ ,  $VT_2$ ,  $VT_3$ ,  $VV_{1-2}$ ,  $VV_{2-3}$ ,  $VV_{1-2-3}$  переходов энергии со всех возможных уровней, найденные для некоторой заданной температуры. Также полным набором релаксационных членов будем называть множество значений  $R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr}$  для всех возможных энергетических уровней.

### 1.3.2 Гибридная многотемпературная модель

Применение полной поуровневой модели 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 различных обменов колебательной энергией могут различаться на несколько порядков, что приводит к установлению квазистационарных колебательных распределений в различных колебательных модах [1, 23]. Для моделирования колебательной кинетики углекислого газа наиболее часто используется двухтемпературная и трехтемпературная модели [81, 49]. При этом в двухтемпературной модели вводится общая колебательная температура молекулы, а в трехтемпературной — различные температуры объединенной (симметричной и деформационной) и антисимметричной мод. Правые части релаксационных уравнений в традиционной постановке вычисляются по модели Ландау–Теллера.



Ограничения данных многотемпературных подходов обсуждаются в недавних работах [44, 89, 52]. В частности, в [44] показано, что модель Ландау–Теллера пригодна лишь при слабых отклонениях от равновесия, а в [89] 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  $VV$  обмены колебательной энергией являются быстрыми процессами, а все межмодовые  $VV$  обмены и  $VT$  переходы — медленными:

$$\tau_{tr} < \tau_{rot} < \tau_{VV_m} \ll \tau_{VV_{m-k}} < \tau_{VT_m} \sim \theta. \quad (1.30)$$

Таким образом, по сравнению с трехтемпературной моделью, не используется предположение о быстром межмодовом  $VV_{1-2}$  обмене, который может вносить заметный вклад в распределение заселенностей [89].

При условии (1.30) набор макропараметров включает

- скорость газа  $\mathbf{v}$ ;
- полную удельную энергию  $U$ ;
- температуры всех колебательных мод  $T_1, T_2, T_3$ .

При этом заселенности колебательных уровней уже не являются макропараметрами течения, а задаются квазистационарными распределениями Тринора (для ангармонического осциллятора) или Больцмана (для гармонического осциллятора). Распределение Тринора в углекислом газе имеет вид [89]

$$n_{i_1, i_2, i_3} = \frac{n s_{i_1, i_2, i_3}}{Z^{\text{vibr}}(T, T_1, T_2, T_3)} \times \exp \left( - \frac{\varepsilon_{i_1, i_2, i_3} - (i_1 \varepsilon_{1,0,0} + i_2 \varepsilon_{0,1,0} + i_3 \varepsilon_{0,0,1})}{k_B T} - \frac{i_1 \varepsilon_{1,0,0}}{k_B T_1} - \frac{i_2 \varepsilon_{0,1,0}}{k_B T_2} - \frac{i_3 \varepsilon_{0,0,1}}{k_B T_3} \right), \quad (1.31)$$

где  $n$  — числовая плотность газа,  $s_{i_1, i_2, i_3} = i_2 + 1$  — колебательный статистический вес,  $Z^{\text{vibr}}$  — соответствующая колебательная статистическая сумма

$$Z^{\text{vibr}}(T, T_1, T_2, T_3) = \sum_{i_1, i_2, i_3} s_{i_1, i_2, i_3} \times \exp \left( - \frac{\varepsilon_{i_1, i_2, i_3} - (i_1 \varepsilon_{1,0,0} + i_2 \varepsilon_{0,1,0} + i_3 \varepsilon_{0,0,1})}{k_B T} - \frac{i_1 \varepsilon_{1,0,0}}{k_B T_1} - \frac{i_2 \varepsilon_{0,1,0}}{k_B T_2} - \frac{i_3 \varepsilon_{0,0,1}}{k_B T_3} \right). \quad (1.32)$$

Для гармонического осциллятора первые слагаемые под экспонентой равны нулю, и распределение переходит в распределение Больцмана.

Таким образом, заселенности колебательных уровней и, следовательно, удельная колебательная и полная энергии являются функциями температуры газа и всех колебательных температур:

$$n_{i_1, i_2, i_3} = n_{i_1, i_2, i_3}(T, T_1, T_2, T_3), \quad E_{\text{vibr}} = E_{\text{vibr}}(T, T_1, T_2, T_3), \quad (1.33)$$

$$U = U(T, T_1, T_2, T_3).$$

Система уравнений для макропараметров существенно сокращается и содержит уравнения неразрывности, законы сохранения количества движения и энергии, дополненные релаксационными уравнениями для удельных чисел колебательных квантов в различных модах  $W_m$ :

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (1.34)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla p = 0, \quad (1.35)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + p \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (1.36)$$

$$\rho \frac{dW_1}{dt} = R_1, \quad (1.37)$$

$$\rho \frac{dW_2}{dt} = R_2, \quad (1.38)$$

$$\rho \frac{dW_3}{dt} = R_3, \quad (1.39)$$

Удельные числа колебательных квантов  $W_m$  в  $m$ -ой моде вводятся следующим образом:

$$\rho W_m(T, T_1, T_2, T_3) = \sum_{i_1, i_2, i_3} i_m n_{i_1, i_2, i_3}, \quad m = 1, 2, 3, \quad (1.40)$$

$i_m$  — 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  $\text{CO}_2$   $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ .

Важной особенностью представленной многотемпературной (4Т) модели является отказ от использования формул Ландау–Теллера для расчета релаксационных членов  $R_m$ . В данной модели они вычисляются на основании осреднения поуровневых релаксационных членов, рассмотренных выше:

$$R_m = \sum_{i_1, i_2, i_3} i_m R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr}, \quad m = 1, 2, 3. \quad (1.41)$$

Такой гибридный подход был предложен в [52] и обобщен на случай течений с химическими реакциями в [90]. Преимуществом подхода является хорошее совпадение результатов моделирования неравновесных течений углекислого газа с результатами полного поуровневого моделирования, а также существенное сокращение числа дифференциальных уравнений: от нескольких тысяч до 6. Тем не менее, недостатком гибридного подхода являются высокие вычислительные затраты при вычислении релаксационных членов, сравнимые с использованием полного поуровневого подхода. Это заметно снижает эффективность 4Т модели по сравнению с традиционными, основанными на приближении Ландау–Теллера. Возможности оптимизации данной 4Т модели с помощью нейросетевого подхода обсуждаются в следующей главе.

#### 1.4 Коэффициенты скорости внутримодовых и межмодовых обменов колебательной энергией

Для моделирования колебательной релаксации углекислого газа при решении системы (1.19)–(1.21) требуется вычисление значений коэффициентов скорости переходов энергии для всех уровней в каждом из колебательных состояний. В некоторых ситуациях возможно использование экспериментальных данных [86, 91, 92, 87, 93], однако эти данные ограничены исключительно нижними состояниями, низкими температурами (меньше 2000 К) и описывают не все типы обменов (существуют данные для  $VT_2$ ,  $VV_{2-3}$ ,  $VV_{1-2-3}$  обменов, для других переходов, необходимых при решении задачи в поуровневой постановке, экспериментальные данные отсутствуют).

В последние десятилетия надежным методом нахождения коэффициентов скорости обменов энергией становятся квазиклассические траекторные расчеты (QCT) [45, 94, 95, 96, 47, 48] или квантовомеханические расчеты [97]. Однако для процессов, происходящих при столкновениях углекислого газа, QCT результаты практически отсутствуют, поскольку моделирование поверхностей потенциальной энергии в многоатомных газах является очень сложной задачей. Краткий обзор работ, посвященных определению коэффициентов скорости переходов колебательной энергии молекул  $CO_2$  приведен в [98]. Стоит упомянуть результаты группы Университета Перуджии (Италия), полученные для нескольких переходов в  $CO_2$  [47, 48]. Однако проблема применения этих результатов состоит в том, что переходы, рассчитанные с помощью QCT, не всегда соответствуют переходам, наблюдаемым экспериментально. Кроме того, сложность полуклассического или квантовомеханического моделирования не дает возможность использовать их в серийных расчетах неравновесных течений.

Таким образом, в отсутствии результатов QCT или экспериментальных данных, приходится использовать приближенные теоретические модели. Существует несколько моделей для определения вероятностей переходов колебательной энергии при столкновении. Аналитические методы определения вероятностей переходов колебательной энергии обсуж-

даются в [85, 1]. Наиболее простая в реализации модель основана на теории возмущения первого порядка (модель Шварца, Славского и Герцфельда, SSH) [41]; оригинальная теория была построена для молекул с гармоническим колебательным спектром, однако есть обобщения и на случай ангармонических осцилляторов [99]. Модель дает простые формулы, связывающие вероятности переходов на верхних уровнях  $P^{i \rightarrow f}$ , с вероятностями перехода  $P^{1 \rightarrow 0}$  между первым возбужденным и основным состояниями, при этом вероятность перехода  $P^{1 \rightarrow 0}$  является функцией температуры и может быть либо вычислена теоретически, либо получена из данных по временам релаксации соответствующих процессов. В работах [100, 101, 102] предложена более строгая модель нагруженного гармонического осциллятора (Forced Harmonic Oscillator, ФНО), построенная на основе решения волнового уравнения Шредингера. Эта модель позволяет учесть ангармоничность колебательного спектра; ее преимущества заключаются в том, что она справедлива при высоких температурах, а также применима для многоквантовых переходов. Модель нашла широкое распространение при моделировании двухатомных газов [103], однако ее применение для многоатомных газов ограничено высокой вычислительной сложностью: для расчета вероятности каждого из сотен тысяч переходов требуется численное решение нелинейного алгебраического уравнения. Первые попытки реализации модели ФНО для углекислого газа рассмотрены в работах [44, 104]. В данной работе используются более простые с вычислительной точки зрения модели. Однако развиваемые в диссертации алгоритмы оптимизации вычислений не зависят от использованной модели скорости переходов и могут быть легко обобщены на случай модели ФНО.

Рассмотрим одну из наиболее распространенных моделей, основанную на теории возмущения первого порядка — модель Шварца, Славского, Герцфельда SSH [41]. В этой модели коэффициенты скорости перехода из начального состояния  $i$  в конечное состояние  $f$  могут быть найдены по соотношению:

$$k_{i \rightarrow f} = Z P^{i \rightarrow f}, \quad (1.42)$$

где  $Z$  — частота столкновений частиц, а  $P^{i \rightarrow f}$  — вероятность перехода. Для многоатомных газов начальное и конечное состояния определяются наборами квантовых чисел  $(i_1, i_2, \dots, i_m)$  и  $(f_1, f_2, \dots, f_m)$ . Вероятность перехода вычисляется в зависимости от того, является ли переход резонансным или нет.

В случае *резонансного* энергообмена, при  $\Delta E = \varepsilon_i - \varepsilon_f \rightarrow 0$ , вероятность дается формулой [41]:

$$P^{i \rightarrow f} = V^2(i \rightarrow f) \dots \frac{8\pi^2 \mu k_B T}{(\alpha^*)^2 h^2}, \quad (1.43)$$

здесь  $\mu$  — приведенная масса сталкивающихся частиц,  $\alpha^* = 17.5/r_0$ ,  $r_0$  — газокинетический радиус взаимодействия,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $V$  — потенциал взаимодействия.

Для *нерезонансного* энергообмена  $\Delta E \neq 0$ :

$$P^{i \rightarrow f} = V^2(i_1 \rightarrow f_1) \dots V^2(i_m \rightarrow f_m) \times 0.394 \left[ \frac{8\pi^3 \mu \Delta E}{(\alpha^*)^2 h^2} \right]^2 \frac{\sigma^{3/2} \exp(-\sigma)}{1 - \exp(-2/3\sigma)}, \quad (1.44)$$

где

$$\sigma = 3 \left( \frac{2\pi^4 (\Delta E)^2 \mu}{(\alpha^*)^2 h^2 k_B T} \right)^{1/3} \pm \frac{\Delta E}{2k_B T}, \quad (1.45)$$

знак "+" ставится в случае, если общая колебательная энергия уменьшается ( $\Delta E > 0$ ), знак "-" при  $\Delta E < 0$ .

Потенциал взаимодействия, входящий в (1.43) и (1.44), в зависимости от типа перехода определяется соотношениями:

$$V(i_m \rightarrow i_m) = 1, \quad (1.46)$$

$$V(i_m \rightarrow i_m \pm 1) = -\alpha^* A_m \left[ \frac{h(i_m + 0.5 \pm 0.5)}{8\pi^2 M_m \nu_m} \right]^{1/2}, \quad (1.47)$$

$$V(i_m \rightarrow i_m \pm 2) = (\alpha^* A_m)^2 \frac{h(i_m + 1 \pm 1)(i_m \pm 1)}{16\pi^2 M_m \nu_m}, \quad (1.48)$$

$$V(i_m \rightarrow i_m \pm 3) = -(\alpha^* A_m)^3 \left[ \frac{h(i_m + 1.5 \pm 1.5)(i_m \pm 2)(i_m \pm 1)}{48\pi^2 M_m \nu_m} \right]^{3/2}, \quad (1.49)$$

здесь  $M_m$  — приведенная масса осциллятора  $m$ -ой моды с частотой колебаний  $\nu_m = c\omega_m^e$ , коэффициенты разложения  $A_m$  принимают значения:

$$A_1 = \frac{8}{11}, \quad A_2 = \frac{1}{2}, \quad A_3 = \frac{3}{11}.$$

Отметим, что нахождение полного набора коэффициентов скорости реакции с помощью точных формул SSH-теории является крайне вычислительно затратным, что вызвано огромным количеством коэффициентов, которые нужно вычислять на каждом шаге численного метода и хранить в памяти. Несколько более эффективным является использование аппроксимаций, построенных на основе экспериментальных данных [87, 93]. Однако таких данных совершенно недостаточно для построения полного набора коэффициентов для фиксированного значения температуры. Более того, экспериментальные данные покрывают небольшую область температуры, от  $300\text{ K}$  до  $2000\text{ K}$ .

Ещё более эффективным является использование формул связи SSH-теории [12],[13], обобщенных для углекислого газа:

$$VT_1 : k_{i_1+1 \rightarrow i_1} = k_{100 \rightarrow 000}(i_1 + 1), \quad (1.50)$$

$$VT_2 : k_{i_2+1 \rightarrow i_2} = k_{010 \rightarrow 000}(i_2 + 1), \quad (1.51)$$

$$VT_3 : k_{i_3+1 \rightarrow i_3} = k_{001 \rightarrow 000}(i_3 + 1), \quad (1.52)$$

$$VV_{1-2} : k_{i_1+1, i_2 \rightarrow i_1, i_2+2} = k_{100 \rightarrow 020} \frac{(i_1 + 1)(i_2 + 1)(i_2 + 2)}{2}, \quad (1.53)$$

$$VV_{2-3} : k_{i_2+3, i_3 \rightarrow i_2, i_3+1} = k_{030 \rightarrow 001} \frac{(i_2 + 1)(i_2 + 2)(i_2 + 3)(i_3 + 1)}{3!}, \quad (1.54)$$

$$VV_{1-2-3} : k_{i_1+1, i_2+1, i_3 \rightarrow i_1, i_2, i_3+1} = k_{110 \rightarrow 001}(i_1 + 1)(i_2 + 1)(i_3 + 1). \quad (1.55)$$

Для нахождения полного набора коэффициентов скорости переходов энергии в рассматриваемом диапазоне температур необходимо получить значения коэффициентов для переходов между первыми возбужденными состояниями и основным состоянием:  $k_{100 \rightarrow 000}(T)$ ,  $k_{010 \rightarrow 000}(T)$ ,  $k_{001 \rightarrow 000}(T)$ ,  $k_{100 \rightarrow 020}(T)$ ,  $k_{030 \rightarrow 001}(T)$ ,  $k_{110 \rightarrow 001}(T)$ . В настоящей работе эти коэффициенты находятся из формул SSH-теории.

## 1.5 Регрессионные методы для повышения производительности расчета коэффициентов скорости реакций

Как уже отмечалось, расчет полного набора коэффициентов скорости реакций по полной модели SSH является трудоемким и затратным процессом. Поэтому было предложено аппроксимировать с помощью регрессионного анализа значений коэффициентов, найденных с помощью формул SSH-теории [41].

Регрессионный анализ — метод моделирования данных  $k_T$  на основе проведенных измерений, при наличии предположений о виде функций. Такие предположения представляют собой функцию регрессионной зависимости  $f(\omega, T)$  от независимой переменной  $T$ :

$$k_T = f(\omega, T) + \mu, \quad (1.56)$$

где  $\mu$  — аддитивная случайная величина с нулевым математическим ожиданием,  $\omega$  — параметры функции  $f$ . Функция  $f$  называется регрессионной моделью. Зачастую предполагается, что случайная величина  $\mu$  имеет гауссово распределение с нулевым средним и конечной дисперсией. Задача регрессии заключается в нахождении оптимальных параметров  $\omega$ , при которых регрессионная модель дает наиболее точное приближение. Иными словами, если заранее вычислены пары значений  $(T_i, k_{T_i})$ , решение задачи регрессии представляет собой экстремальную задачу:

$$\bar{\omega} = \underbrace{\operatorname{argmin}}_{\omega} \underbrace{\sum}_i (k_{T_i} - f(\omega, T_i))^2. \quad (1.57)$$

Классическими подходами к решению задачи нелинейной регрессии являются метод Гаусса-Ньютона [105], алгоритм Левенберга-Марквардта [106] и метод сопряженных градиентов [107]. Наиболее подходящим методом решения такой оптимизационной задачи является алгоритм Левенберга-Марквардта, поскольку этот подход наименее чувствителен к начальному приближению.

Для проведения регрессионного анализа коэффициентов скорости переходов энергии использовались регрессионные модели в форме, ана-



логичной аппроксимациям экспериментальных данных [87]:

$$k_{1 \rightarrow 0} = \frac{kT}{10 \sum A_n T^{n/3}}, \quad (1.58)$$

где константы  $A_n$  находятся регрессией значений коэффициентов, полученных с помощью SSH-теории [108]. Эти регрессионные модели получаются с помощью разложения в ряд подэкспоненциальных выражений в формулах 1.42–1.49. Такое разложение в ряд может содержать различное количество слагаемых.

Выполнив преобразование регрессионной модели 1.58:

$$\log_{10} \frac{kT}{k_{1 \rightarrow 0}} = \sum_n A_n \cdot T^{-n/3}, \quad (1.59)$$

задача сводится к полиномиальной регрессии относительно  $T^{1/3}$ .

Регрессия проводилась на основе выборки явно вычисленных значений коэффициентов, полученных с помощью SSH-теории, с помощью библиотеки SciPy. Выборка генерировалась отдельно для каждого энергетического уровня для случайных значений температур из интервала от  $400\text{ K}$  до  $5000\text{ K}$  и имела размер 200.

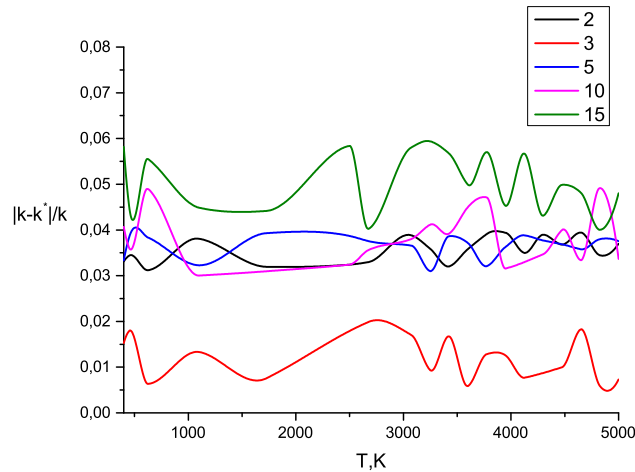


Рисунок 1.2 — Относительная ошибка аппроксимаций коэффициента скорости  $VT_1$ -переходов при использовании 2, 3, 5, 10 и 15 слагаемых в разложении 1.58.

На рис. 1.2-1.7 приведено сравнение просуммированных по всем энергетическим уровням среднеквадратичных отклонений значений ко-

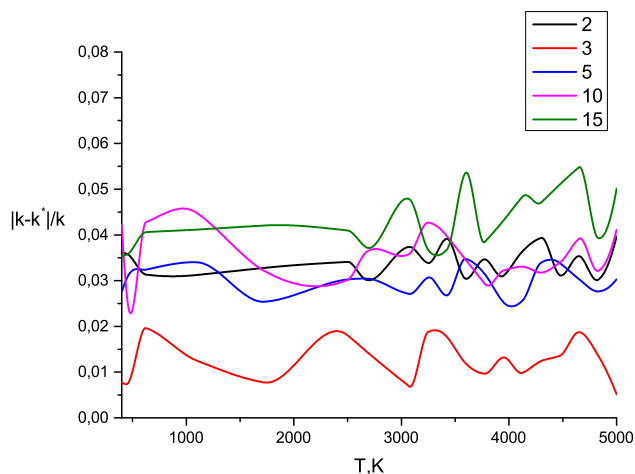


Рисунок 1.3 — Относительная ошибка аппроксимаций коэффициента скорости  $VT_2$ -переходов при использовании 2, 3, 5, 10 и 15 слагаемых в разложении.

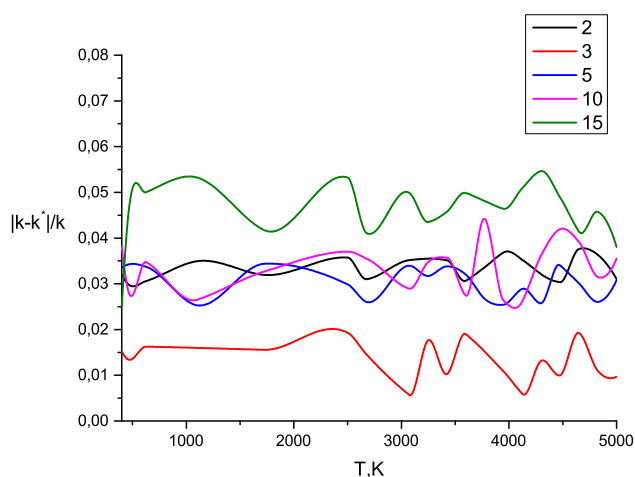


Рисунок 1.4 — Относительная ошибка аппроксимаций коэффициента скорости  $VT_3$ -переходов при использовании 2, 3, 5, 10 и 15 слагаемых в разложении.

эффицентов, полученных с помощью формул SSH-теории и аппроксимированных по (1.58) на интервале температур от  $400K$  до  $5000K$  для регрессионных моделей, содержащих под экспонентой 2, 3, 5, 10 или 15 слагаемых. Использование аппроксимаций с 10 и 15 слагаемыми даёт большое отклонение от точных значений для некоторых энергетических уровней. Это вызвано переобучением регрессионной модели. При использовании регрессионных моделей с 3 слагаемыми среднеквадратич-

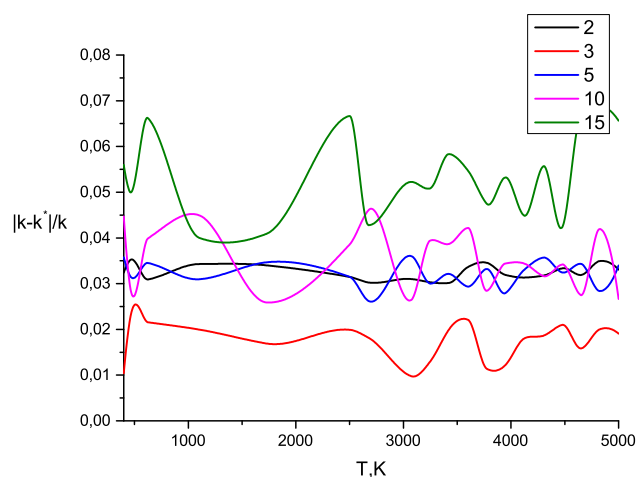


Рисунок 1.5 — Относительная ошибка аппроксимаций коэффициента скорости  $VV_{12}$ -переходов при использовании 2, 3, 5, 10 и 15 слагаемых в разложении.

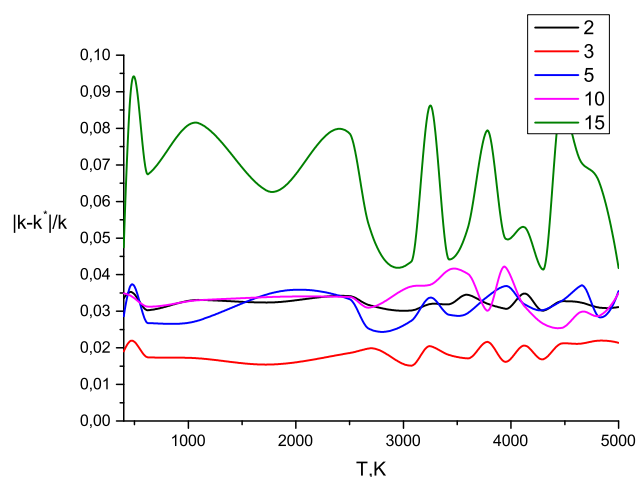


Рисунок 1.6 — Относительная ошибка аппроксимаций коэффициента скорости  $VV_{23}$ -переходов при использовании 2, 3, 5, 10 и 15 слагаемых в разложении.

ное отклонение наименьшее, и ошибка аппроксимации составляет 3%. Максимальная ошибка аппроксимации составляет 5% и достигается при малых значениях температуры (300 K – 450 K). Таким образом, ошибка аппроксимации не превышает погрешности формул SSH-теории, и подобная оптимизация не снизит точности, но сократит время необходимое для расчётов в два раза.

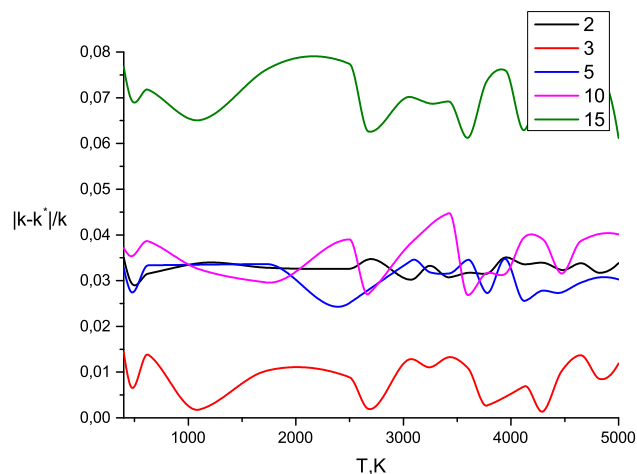


Рисунок 1.7 — Относительная ошибка аппроксимаций коэффициента скорости  $VV_{123}$ -переходов при использовании 2, 3, 5, 10 и 15 слагаемых в разложении.

Следует отметить, что предложенный регрессионный метод может использоваться для любой другой модели коэффициентов скорости реакций или набора экспериментальных данных, при этом время получения полного набора коэффициентов с помощью регрессии фактически не изменится. Так как использование точной модели ФНО является значительно более затратным по сравнению с SSH (напомним, что коэффициенты скорости реакций находятся не по аналитическим формулам, а из численного решения нелинейного алгебраического уравнения), то выигрыш для модели ФНО может составить 1-2 порядка. В дальнейших исследованиях планируется получение аппроксимаций коэффициентов скорости обменов колебательной энергией на основе ФНО модели. Также предложенный регрессионный алгоритм может существенно повысить эффективность расчета в смесях газов с химическими реакциями, для которых число различных реакций возрастает в десятки и сотни раз.

## 1.6 Параллельные алгоритмы вычисления релаксационных членов

Другим возможным способом повышения производительности численного моделирования является применение параллельных алгоритмов. В работе рассмотрены различные подходы к параллельному вычис-

лению коэффициентов скорости переходов энергии. В первую очередь исследовалось базовое параллельное вычисление коэффициентов для каждой реакции (см. рис 1.8) в отдельном потоке.

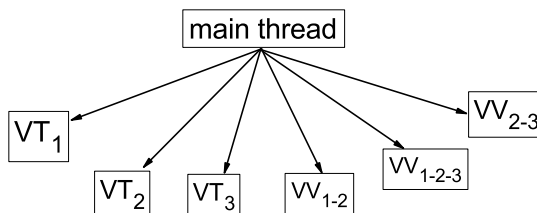


Рисунок 1.8 — Базовое параллельное вычисление коэффициентов для каждой реакции.

Кроме этого рассматривалось параллельное вычисление коэффициентов для каждой реакции (см. рис. 1.9) в нескольких потоках (расширенное распараллеливание). При этом для каждого процесса множество вычисляемых значений разделяется на три равные части и каждая из этих частей вычисляется в отдельном потоке. Разделение на большее число потоков не дает выигрыша по времени, поскольку накладные расходы на разделение превышают непосредственно счет. Такой подход, хоть и дает прирост производительности вычислений для рассматриваемых задач, сложно обобщается при рассмотрении других смесей из-за необходимости использования большого числа ядер.

Еще один способ параллельного вычисления основан на использовании параллельной структуры данных, описанной в [109]. Эта структура данных использует единовременную инициализацию потоков вычислений и поддерживает потоки в ожидании между вычислениями, что позволяет добиться большей эффективности расчётов. Тезисно описать структуру данных можно следующим образом:

а) В структуре данных хранятся полные наборы коэффициентов скорости переходов энергии, релаксационных членов и заселенностей в лине-

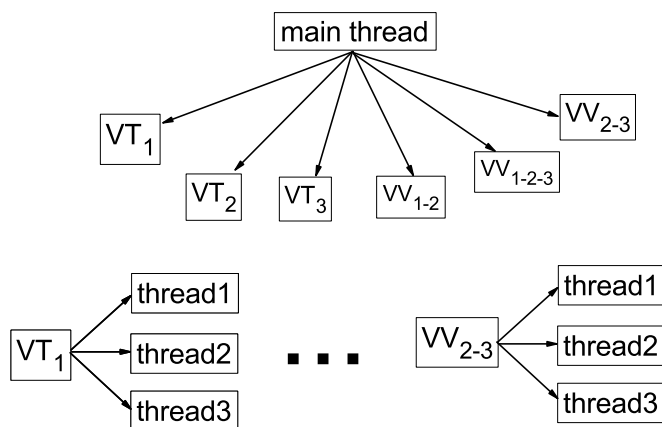


Рисунок 1.9 — Расширенное параллельное вычисление коэффициентов для каждой реакции.

аризованном виде. Это позволяет обеспечить быстрое выделение и освобождение памяти, а также копирование. Кроме того, для линейарезованных данных доступна векторизация, т.е. возможность одновременного выполнения однотипных независимых операций.

б) Во время использования численного метода наборы релаксационных членов не создаются заново, а обновляются в процессе счета. Это вызвано тем, что при использовании численных методов внутри одного шага метода изменения в релаксационных членах будут незначительны. Поэтому перед обновлением набора проводится оценка необходимости такого обновления на основе изменения температуры с момента предыдущего обновления набора. Выбран порог в 1 К, при котором получаемая ошибка не превосходит погрешность вычислений.

в) Обновление данных в структуре проводится параллельно, причем рассматривалось как распараллеливание по процессам, так и расширенное распараллеливание.

г) Потоки для расчетов выделяются один раз во время инициализации структуры данных и поддерживаются до конца расчетов. В промежутке между обновлениями потоки находятся в спящем режиме и пробуждается с помощью механизма условных переменных. Это позволяет сократить накладные расходы на выделение и освобождение потоков.

Для проверки эффективности схем распараллеливания были проведены численные эксперименты. Все расчеты проводились на процессоре Intel® Core™ TM i7-4770k. При проведении экспериментов использовалась система с активированной технологией Hyper-Threading. Результаты экспериментов приведены на рис. 1.10–1.11. Сравнивается эффективность использования последовательной схемы, параллельной схемы и схемы, использующей параллельную структуру данных. Во всех численных экспериментах строились полные наборы коэффициентов для различных случайных значений температур. На оси абсцисс отмечены количества значений температуры, для которых строились полные наборы коэффициентов. На оси ординат — время в секундах. Видно, что при применении распараллеливания для получения полных наборов коэффициентов для больших массивов температур производительность вычислений существенно возрастает. Затраты на прямой расчет коэффициентов по модели SSH линейно растут с увеличением числа точек по температуре. Применение параллельного вычисления по схемам, приведенным на рисунках 1.8, 1.9, заметно снижает затраты, время расчета уменьшается в 2-4 раза. Применение расширенного распараллеливания с использованием нескольких потоков для каждой реакции дополнительно снижает вычислительные затраты, однако повышает требования к необходимым вычислительным ресурсам, поскольку использует втрое больше ядер. Более того, при использовании обоих параллельных алгоритмов затраты все же демонстрируют линейную зависимость от числа рассмотренных значений температуры. При применении параллельной структуры данных, описанной автором настоящей диссертации в работе [109], вычислительные затраты слабо зависят от размера массива значений температур, что дает существенные повышения эффективности в реальных задачах, где температура меняется в каждой ячейке сетки, требуя пересчета полного набора коэффициентов скорости реакций.

Таким образом, можно сделать вывод об эффективности использования предложенной автором структуры данных в сравнении с прямым подходом к распараллеливанию для каждой из схем. На рис. 1.12 отображено время, затрачиваемое структурой данных на вычисления полных

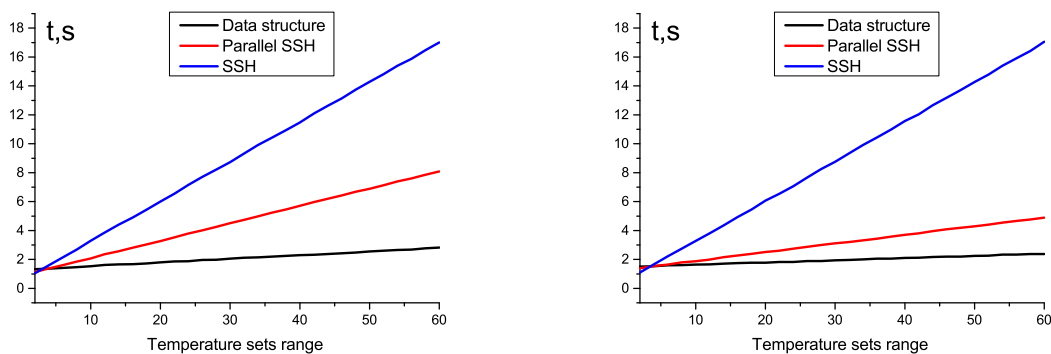


Рисунок 1.10 — Эффективность распараллеливания для коэффициентов, рассчитанных по формулам SSH-теории. Слева: базовое, справа: расширенное распараллеливание.

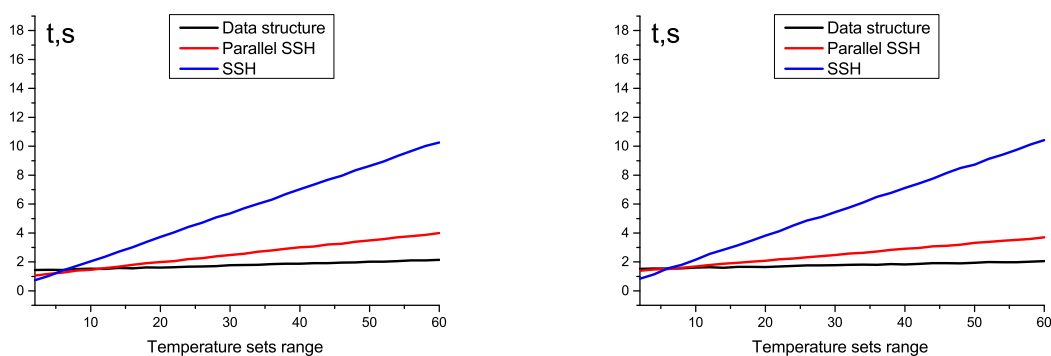


Рисунок 1.11 — Эффективность распараллеливания для коэффициентов, рассчитанных по полученным аппроксимациям. Слева: базовое, справа: расширенное распараллеливание.

наборов коэффициентов для параллельных схем, использующих формулы SSH-теории и аппроксимированные формулы, с дополнительным распараллеливанием и без него. Аппроксимация коэффициентов скорости реакций также несколько увеличивает эффективность расчета. Однако моделирование кинетики требует многократного последовательного вычисления значений заселённости и, соответственно, релаксационных членов, что может приводить к накоплению ошибки. В главах 2 и 3 отдельно рассматривается влияние использования аппроксимационных формул в целом на решение задач моделирования пространственно-однородной релаксации  $\text{CO}_2$  и релаксации за фронтом ударной волны.



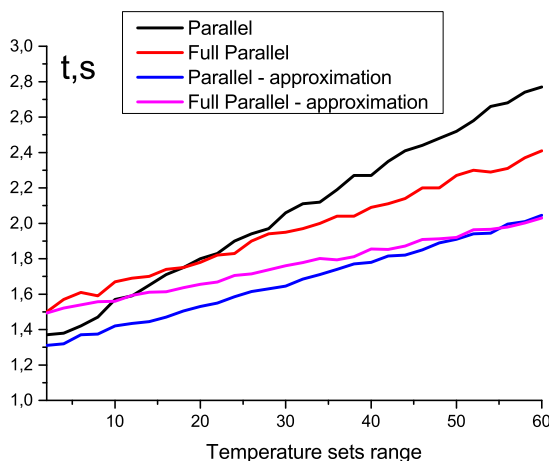


Рисунок 1.12 — Сравнение эффективности использования структуры данных для разных подходов.

Подводя итог, можно отметить, что с точки зрения оптимального соотношения эффективности и затрачиваемых ресурсов наиболее эффективным является использование структуры данных, использующей схему параллельных по реакциям вычислений. Коэффициенты на нулевых уровнях могут быть вычислены по полной SSH-теории или по полученным аппроксимациям, в зависимости от необходимой точности.

## 1.7 Выводы по Главе 1

В данной главе обсуждаются основные характеристики молекулы углекислого газа, модели описания энергетических уровней молекулы. Выделены основные каналы энергообмена в  $\text{CO}_2$  при колебательной релаксации. Записаны замкнутые системы уравнений для различных соотношений характерных времен процессов обмена колебательной энергией: в поуровневом приближении и гибридном многотемпературном приближении, основанном на осреднении поуровневых релаксационных членов.

Проведено сравнение различных способов оптимизации вычисления коэффициентов скорости переходов энергии, таких как распараллеливание по реакциям и с дополнительным разбиением расчётов на несколько потоков внутри каждой реакции, применение эффективной структуры данных, использование точных формул SSH-теории и аппроксимаций, построенных на основе регрессии формул SSH-теории. Проведение

но обучение предложенных регрессионных моделей для всех типов энергопереходов и всех рассматриваемых колебательных состояний.

Предложены и проанализированы две параллельные схемы и параллельная структура данных для вычисления полного набора коэффициентов скорости переходов энергии. Сравнение показало, что с точки зрения оптимального соотношения эффективности и объема затрачиваемых ресурсов, наиболее предпочтительным является использование структуры данных, включающей схему параллельных по реакциям вычислений.

Таким образом, разработаны инструменты для повышения производительности численного моделирования неравновесных течений углекислого газа в полном поуровневом приближении.

## 2 Оптимизация методов моделирования пространственно-однородной релаксации CO<sub>2</sub>

В данной главе проводится моделирование кинетики пространственно-однородного углекислого газа в полном поуровневом приближении и гибридном многотемпературном приближении. Рассматриваются численные методы решения жестких систем дифференциальных уравнений, основанные на расширенном методе Гира. Проводится сравнение эффективности использования постоянной и адаптивных стратегий выбора шага по времени. Анализируется применимость использования сокращенных схем энергетических уровней. Рассматривается применимость, точность и эффективность оптимизации численных методов, основанных на нейросетевом подходе вычисления релаксационных членов, а также использования нейронных сетей для непосредственного решения системы дифференциальных уравнений.

### 2.1 Постановка задачи в полном поуровневом приближении

Поуровневый подход моделирования неравновесной кинетики углекислого газа основан на решении уравнений для заселенностей колебательных уровней трех типов колебаний молекул углекислого газа совместно с уравнениями газовой динамики (1.19)–(1.21). При моделировании пространственно-однородного газа данная система уравнений сводится к уравнениям, описывающим изменение заселенностей  $n_{i_1, i_2, i_3}(t)$  колебательных уровней  $(i_1, i_2, i_3)$  со временем, и закону сохранения энергии, из которого определяется температура газа  $T(t)$  [52, 110, 84]:

$$\frac{dn_{i_1, i_2, i_3}(t)}{dt} = R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr}(t), \quad i_m = 0, \dots, l_m, \quad m = 1, 2, 3, \quad (2.1)$$

$$U(T, n_{i_1, i_2, i_3}) = const, \quad (2.2)$$

где  $R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr}$  — релаксационные члены, а  $U$  — полная удельная энергия, рассчитываемая по формуле (1.22).

Как уже отмечалось, это наиболее строгий подход, но он чрезвычайно затратен в вычислительном отношении, поскольку требует реше-

ния жесткой системы, содержащей более 6000 обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка для заселенностей колебательных уровней трех типов колебаний молекулы углекислого газа. Кроме того, необходимо вычислить сотни тысяч коэффициентов скорости переходов энергии для нахождения релаксационных членов в уравнениях кинетики на каждом шаге вычислений.

Существующие решатели жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений либо не позволяют работать с системами такого размера, либо имеют недостаточную точность. Численный метод решения жесткой системы уравнений (2.1)–(2.2) должен быть точным в обширной области устойчивости. Методы, предложенные автором для решения данной задачи, описаны в [111].

Запишем систему в виде задачи Коши:

$$\frac{dy}{dt} = R(y,t), \quad y(t_0) = y_0, \quad (2.3)$$

где  $y$  — вектор неизвестных, состоящий из заселенности уровней и температуры газа,  $y_0$  — начальное условие.

Чтобы решить эту систему, мы используем явные методы, основанные на методе Гира (BDF), введенном в [54]. Метод BDF очень точен, но требует решения большой системы линейных алгебраических уравнений. Это приводит к высокому потреблению памяти при расчетах. Следовательно, необходимо использовать явные методы с сопоставимой точностью и стабильностью. Эти методы используют предсказания значения в последующие моменты времени для решения сложных задач и известны как расширенный метод Гира (extended backward differential formula — EBDF) [57]. Оптимизация EBDF с различными предикторами анализировалась в [61].

Несмотря на высокую точность, расширенные явные методы трудно применять из-за необходимости проведения большого числа шагов. Для сокращения времени вычислений могут быть использованы адаптивные шаги по времени [56]. В данной работе построен метод адаптивных шагов для схемы EBDF. Для дальнейшего сокращения времени расчетов используются параллельные вычисления для нахождения релаксацион-

ных членов и решения рассматриваемых систем линейных алгебраических уравнений для заселенности колебательных уровней  $\text{CO}_2$ .

## 2.2 Расширенный метод Гира

В методе Гира порядка  $k$   $n$ -ый шаг задается следующим образом:

$$\sum_{j=0}^k \alpha_j y_{n+j} = \Delta t R(y_{n+k}), \quad (2.4)$$

где  $\Delta t$  — это шаг по времени.

Для повышения стабильности BDF-схема была расширена до EBDF путем введения предсказания правых частей уравнений в последующих точках:

$$\sum_{j=0}^k \alpha_j y_{n+j} = \Delta t \beta_k R(y_{n+k}) + \Delta t \beta_{k+1} R(y_{n+k+1}), \quad (2.5)$$

где коэффициенты  $\beta$  взяты из [61].

Предполагая известными  $y_n, y_{n+1}, \dots, y_{n+k-1}$ , один шаг EBDF-схемы можно разбить на подшаги:

а) Вычисление первого предиктора  $\tilde{y}_{n+k}$ , как решения системы линейных уравнений:

$$\sum_{j=0}^k \alpha_j y_{n+j} = \Delta t R_{n+k}. \quad (2.6)$$

б) Вычисление второго предиктора  $\tilde{y}_{n+k+1}$  как решения новой системы линейных уравнений:

$$\sum_{j=0}^k \alpha_j y_{n+j+1} = \Delta t R_{n+k+1}. \quad (2.7)$$

в) Оценка предикторов релаксационных членов по решению уравнения (2.7):

$$\tilde{R}_{n+k+1} = R(t_{n+k+1}, \tilde{y}_{n+k+1}). \quad (2.8)$$

г) Решение системы (2.5) с предсказаниями значений релаксационных членов (2.8) для получения решения  $y_{n+k}$  EBDF-схемы.

Такая схема имеет порядок  $(k + 1)$  и локальную ошибку дискретизации (local truncation error —  $LTE$ ) на  $n + k$ -ом шаге [61]:

$$LTE_{n+k} = \Delta t^{k+2} (\beta_{k+1} C_1 (1 - \frac{\alpha_k - 1}{\alpha_k}) \frac{\partial R}{\partial t} y^{(k+1)} + C_2 y^{(k+2)})(t_n) + o(\Delta t^{k+3}), \quad (2.9)$$

где  $C_1$  — это локальная ошибка дискретизации (2.4) и  $C_2$  — локальная ошибка дискретизации (2.5).

Несмотря на высокую точность метода, использование постоянного шага по времени приводит к большому времени расчета. Явный алгоритм прост в реализации и распараллеливании, но требует дополнительного анализа для каждого набора входных данных, для нахождения оптимального шага по времени. Для обеспечения стабильности метода временной шаг необходимо делать небольшим. Система (2.1)–(2.2) содержит более шести тысяч уравнений. Из-за этого использование постоянного временного шага потребует миллионов шагов алгоритма и огромного времени вычисления. Поэтому для оптимизации расчетов необходимо использовать переменный временной шаг. Выбор адаптивного шага по времени позволяет достичь желаемой точности при относительно низких вычислительных затратах.

### 2.3 Адаптивный временной шаг

Адаптивная стратегия временного шага основана на оценках локальных ошибок дискретизации (2.9) [56]:

$$LTE_{n+k} = \Delta t^{k+2} \phi(y_k, t_k) + o(\Delta t^{k+3}). \quad (2.10)$$

На основании этой оценки можно построить экстраполяцию Ричардсона. Эта экстраполяция позволяет выбрать наибольший временной шаг с ошибкой, не превосходящей  $LTE_{n+k}$ . Подходящая норма и допуск  $TOL$  указываются пользователем. Результат должен соответствовать критерию "error per step":

$$||LTE_{n+k}|| \leq TOL. \quad (2.11)$$

Исходя из этого критерия, если  $\Delta t$  уменьшается до величины  $\gamma \Delta t$ , то значение  $LTE_{n+k}$  уменьшается до  $\gamma^{k+2} LTE_k$ . Таким образом, наиболь-

шее значение  $\gamma$ , для которого локальная ошибка дискретизации удовлетворяет критерию "error per step", определяется выражением:

$$\hat{\gamma} = \left( \frac{TOL}{\|LTE_k\|} \right)^{\frac{1}{k+2}}. \quad (2.12)$$

Если оценка нормы  $LTE$  на шаге  $n + k$  меньше допуска, временной шаг можно увеличить до  $\Delta t_{n+k+1} = \hat{\gamma} \Delta t_{n+k}$ . Глобальная ошибка этих схем меньше  $TOL \cdot N_s$ , где  $N_s$  — общее число шагов. Алгоритм выбора шага по времени может быть сформулирован следующим образом:

- а) нахождение решения  $y_1, \dots, y_m$  и временного шага  $\Delta t_m$ ;
- б) проведение шага EBDF-схемы;
- в) вычисление оценки  $LTE_m$ ;
- г) вычисление  $\hat{\gamma}$  на основе экстраполяции Ричардсона;
- д) вычисление "оптимального" шага по времени для следующего шага EBDF-схемы.

Схема EBDF с таким алгоритмом выбора шага по времени (adaptive timestep extended backward differential formula — AT-EBDF) позволяет решать жесткие системы дифференциальных уравнений с заданной точностью. Однако такой подход требует много времени и памяти. В связи с этим для оптимизации расчетов целесообразно использовать параллельные вычисления.

## 2.4 Параллельная версия AT-EBDF

Для оптимизации численного моделирования кинетики углекислого газа в работе используются параллельные структуры данных и распределенные алгоритмы. Самыми дорогостоящими по времени и памяти в AT-EBDF-схеме являются этапы, связанные: 1) с вычислением релаксационных членов и 2) с вычислением предикторов и неизвестных  $y$ , получаемых из решения соответствующих линейных систем уравнений.

Нахождение релаксационных членов основано на расчете коэффициентов скорости переходов энергии. Эффективная параллельная структура данных для хранения и расчета коэффициентов скорости была предложена в нашей предыдущей работе [109] и описана в главе 1. Эта

структура данных использует кусочно-линейное хранение данных и единовременное выделение потоков, что позволяет вычислять полные наборы коэффициентов скорости переходов энергии, используя формулы SSH-теории, без излишних затрат времени на обращение к данным и инициализацию параллельных вычислений.

Для решения линейных систем достаточными является метод простой итерации. Использование явного обращения матрицы системы такого размера является более вычислительно сложной задачей и требует инструментов работы с разреженными матрицами. Также метод простой итерации обладает естественным способом распараллеливания [112].

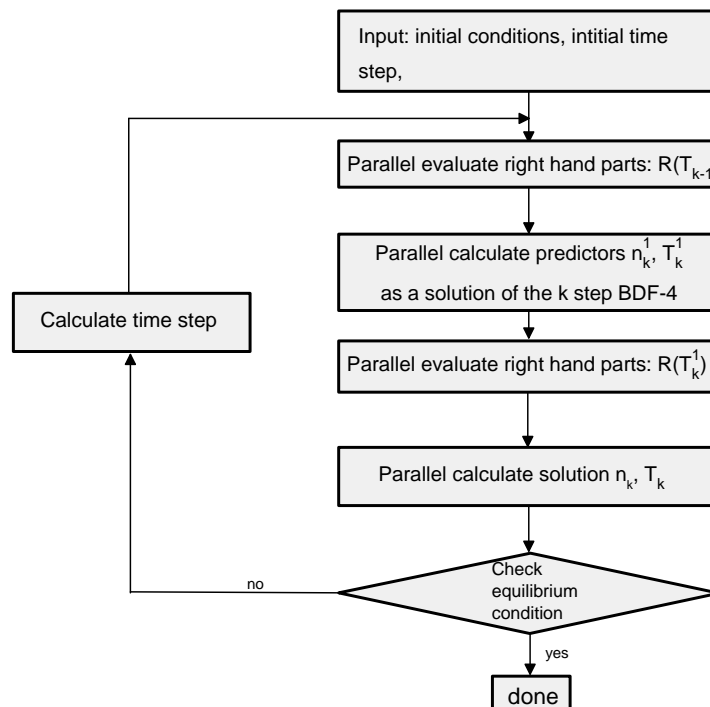


Рисунок 2.1 — Основной алгоритм параллельного расширенного метода Гира с адаптивным временным шагом.

На основе этих оптимизаций алгоритм AT-EBDF был преобразован для параллельных вычислений. В общем виде основной алгоритм Parallel AT-EBDF-схемы представлен на рис. 2.1. Все линейные системы решаются с использованием метода параллельного обращения разреженной матрицы на основе метода подматриц. Релаксационные члены оцениваются с помощью оптимальной структуры данных, основанной на формулах SSH-теории.



## 2.5 Численный эксперимент

Был разработан собственный программный код на языке C++ для решения задач пространственно-однородной релаксации в полном поуровневом приближении, в гибридном многотемпературном приближении. В коде реализованы:

- Полный расчет коэффициентов скорости переходов энергии на основе SSH-теории, расчет с помощью формул связи (1.50)–(1.55), расчет с помощью аппроксимационных формул (1.58). Аппроксимационные формулы для коэффициентов скорости переходов энергии были предварительно обучены на языке Python с помощью библиотеки scilearn, а затем интегрированы в код.

- Последовательное, параллельное по процессам, и расширенное параллельное вычисление релаксационных членов в полном поуровневом приближении, а также параллельная структура данных.

- Последовательное, параллельное по процессам, и расширенное параллельное вычисление релаксационных членов в гибридном четырехтемпературном приближении, а также параллельная структура данных.

- Численные схемы EBDF-3, EBDF-4, EBDF-5, AT-EBDF-3, AT-EBDF-4, AT-EBDF-5 для решения задачи моделирования пространственно-однородной релаксации в полном поуровневого и сокращенном поуровневом приближениях.

- Численные схемы AT-EBDF-4 для для решения задачи моделирования пространственно-однородной релаксации в гибридном многотемпературном приближении с явным нахождением релаксационных членов.

Для проверки эффективности вычислительной схемы были проведены численные эксперименты. Все расчеты проводились на процессоре Intel® Core™ TM i7-4770k. При проведении экспериментов использовалась система с активированной технологией Hyper-Threading. Из доступных 4 ядер и 8 потоков при параллельных расчетах были задействованы 3 ядра и 6 потоков. Схемы были реализованы на языке C++ с использованием потоков POSIX.

В эксперименте сравнивались различные *EBDF*-схемы:

- EBDF-3, EBDF-4, EBDF-5 — схемы с постоянным временным шагом и порядками точности 3, 4, 5, соответственно;
- AT-EBDF-3, AT-EBDF-4, AT-EBDF-5 — схемы с адаптивным временным шагом и порядками точности 3, 4, 5;
- parallel AT-EBDF-3, AT-EBDF-4, AT-EBDF-5 — параллельные схемы с адаптивным временным шагом и порядками точности 3, 4, 5.

Во всех схемах использовалась параллельная структура данных для расчета коэффициентов скорости переходов энергии. Для анализа эффективности алгоритмов была рассмотрена задача моделирования пространственно-однородной релаксации углекислого газа. Система уравнений (2.1)–(2.2) решалась совместно с уравнениями для релаксационных членов (1.23)–(1.29). Начальные данные для моделирования: температура газа  $T_0 = 1000$  К; давление  $P_0 = 10000$  Па; начальные заселенности колебательных уровней определяется распределением Больцмана с колебательной температурой  $T_{V0} = 5000$  К. Начальный допуск рассчитывается на основе локальной ошибки дискретизации схем EBDF с временным шагом равным  $10^{-6}$ ,  $10^{-8}$ ,  $10^{-10}$  с.

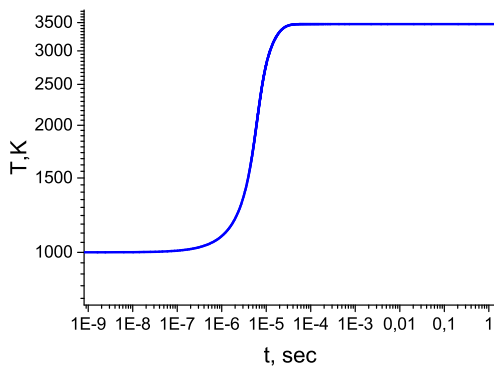


Рисунок 2.2 — Температура газа.

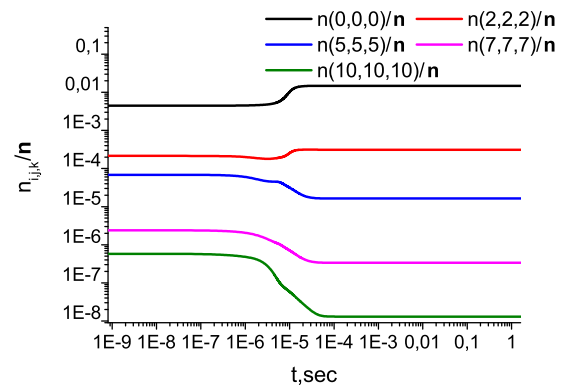


Рисунок 2.3 — Заселенности уровней энергии.

Результаты моделирования близки для всех рассмотренных вычислительных схем. Далее представлены результаты, полученные по схеме Parallel AT-EBDF-4. Рис. 2.2 показывает изменение температуры во время всего процесса релаксации для схемы с точностью, основанной на  $TOL = 10^{-6}$ . На рис. 2.3 показано отношение заселенности определен-

ных уровней к общей числовой плотности для уровней  $(0,0,0)$ ,  $(2,2,2)$ ,  $(5,5,5)$ ,  $(7,7,7)$ ,  $(10,10,10)$ . Число молекул с низкоэнергетическими состояниями растет, а заселенности уровней с высокими энергиями со временем уменьшаются. Для уровня  $(2,2,2)$  можно видеть немонотонное изменение заселенности. Полученное решение качественно находится в согласии с результатами работы [89]; здесь оно приводится для иллюстрации корректности работы решателя. Подробное обсуждение результатов моделирования приводится ниже, в разделе 2.9.

Таблица 2.1 — Среднее время вычисления одного шага в рассматриваемых схемах (в мс)

	EBDF-3	EBDF-4	EBDF-5
Схема с постоянным шагом	330	340	340
Схема с адаптивный шаг	2240	2250	2250
Параллельная схема с адаптивным шагом	565	570	570

Таблица 2.1 показывает среднее время, затрачиваемое на вычисление одного шага алгоритма для разных схем. Время расчета одного шага близко для каждого типа временного шага. При использовании постоянного временного шага вычисление одного шага проводится быстрее, но требуется гораздо больше таких шагов, как будет показано далее. Адаптивные шаги являются в несколько раз более дорогостоящими, в связи с использованием двух оценок для релаксационных членов, решения трех систем линейных алгебраических уравнений и экстраполяции временного шага. Используя распараллеливание, можно значительно сократить время вычислений для адаптивного временного шага. Также применение этой схемы для вычислений на GPU является вполне естественным для повышения скорости счета.

Таблица 2.2 показывает количество шагов схем с постоянным и адаптивным временным шагом. При использовании постоянного временного шага необходимое количество шагов значительно растет при увеличении требуемой точности. Для схем с адаптивным временным шагом необходимо значительно меньшее количество шагов для достижения той же точности.

Таблица 2.2 — Количество шагов для схем с постоянным и адаптивным временным шагом.

Точность	EBDF-3	AT-EBDF-3	EBDF-4	AT-EBDF-4	EBDF-5	AT-EBDF-5
$10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^6$	1476	$3.6 \cdot 10^5$	1311	$7.1 \cdot 10^4$	1198
$10^{-9}$	$5.5 \cdot 10^8$	1556	$4.4 \cdot 10^7$	1401	$2.1 \cdot 10^6$	1362
$10^{-12}$	$7.2 \cdot 10^{10}$	1721	$2.4 \cdot 10^9$	1492	$3.7 \cdot 10^8$	1502

Основываясь на результатах численных экспериментов можно сделать вывод, что различные схемы AT-EBDF дают аналогичные результаты с точки зрения времени. Расчет по схеме AT-EBDF-3 выполняется на 15% дольше, чем другие. Использование оставшихся двух схем дает близкую эффективность, но схема AT-EBDF-5 использует на 20% больше оперативной памяти без дополнительного выигрыша по времени для хранения систем линейных алгебраических уравнений, коэффициентов скорости реакций и предикторов релаксационных членов. Использование схем более высокого порядка может привести к потере устойчивости методов [61]. Следовательно, при моделировании колебательной кинетики углекислого газа рекомендуется использовать схему AT-EBDF-4.

## 2.6 Задача о пространственно-однородной релаксации углекислого газа в гибридном многотемпературном приближении

Моделирование неравновесной кинетики углекислого газа в полном поуровневом приближении хоть и является наиболее точным подходом, но требует решения системы системы из тысяч уравнений даже при рассмотрении чистого газа. При исследовании газовой смеси число решаемых уравнений будет расти с числом компонентов газа. Для сокращения размерности решаемой задачи может быть использован гибридный многотемпературный подход [52], описанный в Главе 1. В этом подходе уравнения для заселенности каждого из энергетических уровней заменяются на три релаксационных уравнения — для числа квантов в каждой колебательной моды. В результате система дифференциальных уравнений,

описывающая пространственно-однородную колебательную релаксацию газа представляется в виде

$$\rho \frac{dW_m(t)}{dt} = R_m, \quad m = 1, 2, 3, \quad (2.13)$$

$$U(T, T_1, T_2, T_3) = \text{const}. \quad (2.14)$$

Для решения данной системы дифференциальных уравнений использовалась схема AT-EBDF-4. Эта схема была выбрана преимущественно для сравнения эффективности рассмотренных подходов. Решения, полученные в полном поуровневом и гибридном 4T приближения, практически совпали. Максимальная ошибка не превышает 4%. Следовательно, многотемпературная модель, использующая осреднение поуровневых релаксационных членов, в большинстве случаев может быть использована вместо полной поуровневой.

Оценка эффективности гибридной модели по сравнению с поуровневой показала, что:

— Время решения задачи в полном поуровневом приближении занимает в среднем 1500 секунд. Из них в среднем 1130 секунд затрачивается на расчет релаксационных членов;

— Время решения задачи в гибридном четырех температурном приближении занимает в среднем 980 секунд. Из них в среднем 890 секунд затрачивается на расчет релаксационных членов.

Таким образом, несмотря на сокращение размерности системы уравнений с более чем 6000 до шести, реальный выигрыш по времени оказывается менее, чем в два раза. Это вызвано сложностью расчета релаксационных членов в гибридном многотемпературном приближении. Для преодоления этой проблемы было принято решение изучить возможности использования алгоритмов машинного обучения для оптимизация вычислений при решении системы уравнений (2.13)–(2.14).

Более подробное сравнение результатов моделирования будет представлено в разделе 2.9.

## 2.7 Применение нейронных сетей для решения дифференциальных уравнений

Первая выбранная стратегия предполагала применение методов искусственного интеллекта к непосредственному решению системы дифференциальных уравнений. Классическим способом оптимизации решения динамической системы является замена решателя на нейронную сеть, обученную на ряде решений. В совместной с В.А. Полетанским и Т.О. Евдокимовой работе [113] проведено исследование применимости нейронных сетей для решения дифференциальных уравнений разных типов. Рассмотрено влияние базовой топологии нейронной сети на точность обучения. Также проведено сравнение точности обучения нейронной сети для различных модификаций, таких как:

- использование различных оптимизаторов;
- нормализация входных переменных;
- использование различных функций активации;
- применение log-exp преобразования;
- применение соединений быстрого доступа.

Рассмотрим дифференциальное уравнение в самом общем виде:  $\mathcal{N}f = 0$ , где  $\mathcal{N}$  — некоторый дифференциальный оператор. Представим решение в виде нейронной сети

$$f(x, W) = f(x, W_1, \dots, W_n) = \sigma(W_n \dots \sigma(W_2 \sigma(W_1 x))). \quad (2.15)$$

Тогда функция потерь определяется следующим образом:

$$Loss = Loss_{border} + Loss_{equation}, \quad (2.16)$$

где

$$Loss_{border} = \frac{1}{N_b} \sum_{i=1}^{N_b} \|f(x_i) - y_i\|^2, \quad (2.17)$$

$$Loss_{equation} = \frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^{N_f} \|\mathcal{N}f(t_i)\|^2, \quad (2.18)$$

$\{x_1, \dots, x_{N_b}\}$  — точки на границе области,  $\{y_1, \dots, y_{N_b}\}$  — значения начальных условий в этих точках,  $\{t_1, \dots, t_{N_f}\}$  — точки внутри области. Тогда

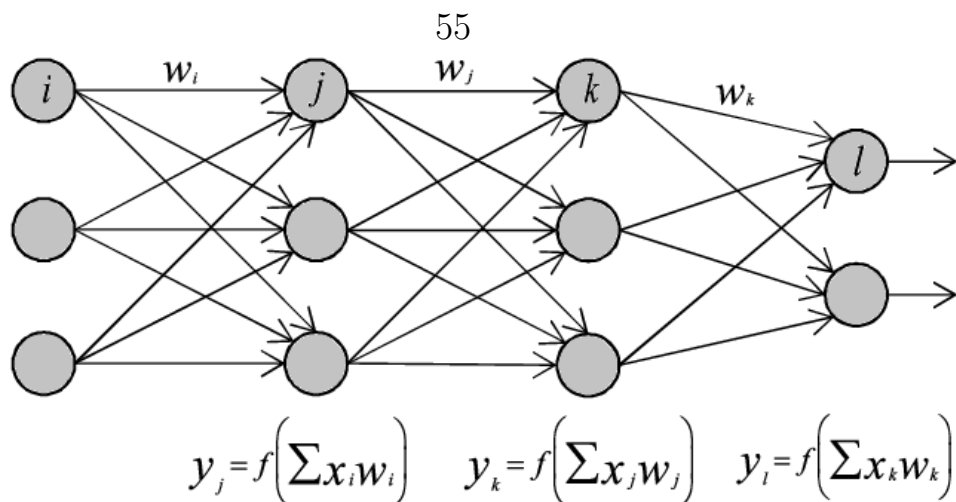


Рисунок 2.4 — Схематическое изображение нейронной сети

задача обучения представляется в виде:

$$\operatorname{argmin}_W \sum_{x,y} \operatorname{Loss}(f(x,W),y). \quad (2.19)$$

В работе [113] 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 огромные 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.

## 2.8 Методы искусственного интеллекта для вычисления релаксационных членов

Применение различных алгоритмов искусственного интеллекта для моделирования кинетики бинарной смеси  $N_2/N$  и пятикомпонентной воздушной смеси  $N_2, O_2, NO, N,$  и  $O$  в полном поуровневом приближении рассматривалось в [114]. Было показано, что методы машинного обучения значительно менее чувствительны к увеличению размерности

системы дифференциальных уравнений, чем традиционные численные алгоритмы:

— для бинарной смеси, описываемой 51 уравнением, увеличение скорости вычислений за счет применения машинного обучения было незначительным — в пределах 10%;

— для 5-компонентной смеси (около 150 уравнений) время решения системы с помощью традиционных методов увеличилось почти в 300 раз; при этом подход на основе методов машинного обучения фактически не изменил скорости работы.

Анализ возможности использования методов машинного обучения для предсказания значений релаксационных членов в системе уравнений полной поуровневой кинетики углекислого газа (1.19)–(1.21) 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 искусственного интеллекта являются:

- регрессионный анализ;
- методы основанные на методе 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 (и интервал не превышает 50 K). Поэтому для покрытия всей четырехмерной области значений температур нужно обучить тысячи простых регрессионных мо-



делей, и использование такого подхода не будет эффективнее, чем прямое вычисление.

В работе [74] рассматривалась применимость аппроксимаций, основанных на методах k-NN и Gradient Boosting 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 FHO. 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 Gradient Boosting.

Рассмотрим иную стратегию, основанную на нейросетевом подходе, предложенном автором в диссертации [115]. Согласно теореме Цыбенко (Universal approximation theorem) [116] искусственная нейронная сеть прямой связи (сети с ациклическими топологиями) с одним скрытым слоем может аппроксимировать любую непрерывную функцию многих переменных с любой точностью. Условиями для такой аппроксимации является: 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:

— 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.

Схематическое изображение топологии сети изображено на 2.5.

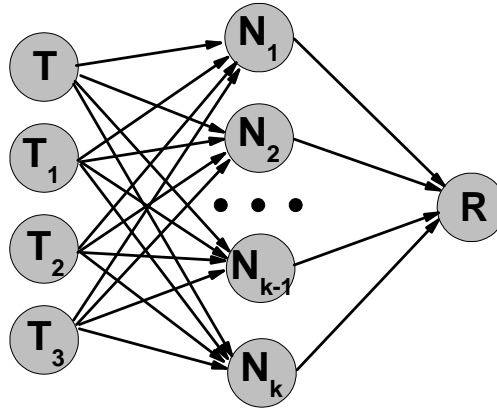


Рисунок 2.5 — Граф топологии нейронной сети.

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.

Обученная нейронная сеть позволяет получать предсказанные значения релаксационных членов, близкие к точным, для температур, отдаленных от границ интервала, на котором проводилось обучение. На рисунке 2.6 изображается отношение между точным и предсказанным значением для переменных  $T_1$  при фиксированных  $T, T_2, T_3$ . 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. Однако использование нескольких нейронных сетей не приводит к заметному усложнению задачи и уменьшению скорости расчета.

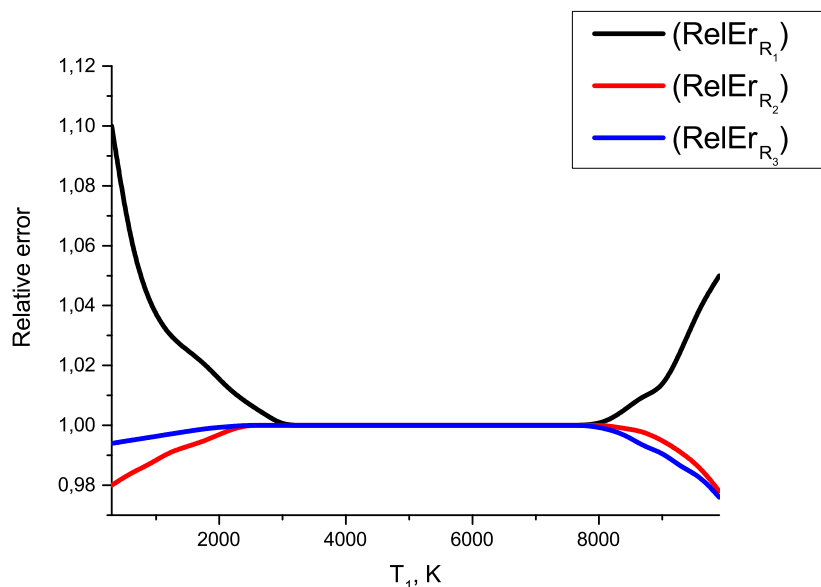


Рисунок 2.6 — Относительная ошибка вычисления предсказанных значений релаксационных членов по отношению к точным для  $T_1$  при фиксированных  $T$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ .

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 правых частей, не превышает 4%.

Сравнение эффективности различных подходов приведено в таблице 2.3. При использовании нейросетевого подхода скорость вычисле-

Таблица 2.3 — Эффективность по времени и памяти вычисления одного набора релаксационных членов ( $TIME_R$ ,  $MEMORY_R$ ) и полного решения системы ( $TIME_{sys}$ ) для полного поуровневого, гибридного четырехтемпературного и предсказанного нейронной сетью четырехтемпературного подходов

	$TIME_R$ , мкс	$MEMORY_R$ , Kb	$TIME_{sys}$ , с
State-to-state	323100	1680	1507
4-temperature	295200	<10	982
Neural Network	875	<100	148

ния релаксационных членов в многотемпературном приближении возросла более чем в 300 раз при небольшом увеличении требуемой памяти. Общее решение системы достигается на порядок быстрее. По сравнению с полным поуровневым моделированием удалось добиться значительного повышения производительности и используемой уменьшения памяти.

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. Время затраченное на решение задачи с прямым использованием формул SSH-теории 1947 секунд, что почти на 30% больше, чем при использовании регрессионных формул. Хотя этот выигрыш не столь велик, при рассмотрении модели нагруженного гармонического осциллятора (FHO) вместо модели SSH эффективность применения регрессионного анализа возрастет на порядки. Это связано с тем, что при использовании модели FHO для нахождения каждого коэффициента скорости переходов энергии необходимо решить трансцендентное уравнение, тогда как аппроксимационные формулы сохраняют вычислительную сложность.

Таким образом, путем поэтапной оптимизации впервые удалось получить существенный выигрыш при моделировании колебательной кинетики углекислого газа с учетом всех каналов колебательной релакса-

ции, включая различные типы межмодового обмена. Сначала был сделан переход от полной поуровневой модели к гибридной четырехтемпературной, основанной на осреднении поуровневых релаксационных членов. Затем с использованием нейросетевого подхода зависимость релаксационных членов от заселенностей колебательных уровней была сведена к зависимости от колебательных температур; при этом сохранилась возможность учета всех механизмов релаксации, что оказывается невозможным в традиционных многотемпературных моделях. В результате был разработан инструмент, позволяющий моделировать сложную кинетику углекислого газа при приемлемых вычислительных затратах.

## 2.9 Сравнение результатов моделирования

Были рассмотрены несколько тестовых случаев с различными начальными условиями, характерными для разных типов течений.

— *ТС1*: начальное давление  $p^{(0)} = 100 \text{ Pa}$ , начальная температура газа  $T = 5000 \text{ K}$ , начальные колебательная температура и температуры мод  $T^v = T_1 = T_2 = T_3 = 1000 \text{ K}$ ;

— *ТС2*: начальное давление  $p^{(0)} = 100 \text{ Pa}$ , начальная температура газа  $T = 3000 \text{ K}$ , начальные колебательная температура и температуры мод  $T^v = T_1 = T_2 = T_3 = 1000 \text{ K}$ .

— *ТС3*: начальное давление  $p^{(0)} = 100 \text{ Pa}$ , начальная температура газа  $T = 490 \text{ K}$ , начальные колебательная температура и температуры мод  $T_1 = T_2 = 490 \text{ K}$ ,  $T_3 = 2000 \text{ K}$ .

— *ТС4*: начальное давление  $p^{(0)} = 100 \text{ Pa}$ , начальная температура газа  $T = 400 \text{ K}$ , начальные колебательная температура и температуры мод  $T^v = T_1 = T_2 = 500 \text{ K}$ ,  $T_3 = 1070 \text{ K}$ .

— *ТС5*: начальное давление  $p^{(0)} = 100 \text{ Pa}$ , начальная температура газа  $T = 3000 \text{ K}$ , начальные колебательная температура и температуры мод  $T_1 = 300 \text{ K}$ ,  $T_2 = 700 \text{ K}$ ,  $T_3 = 1200 \text{ K}$ .

Рассмотрим сначала два примера при условиях, когда в начальный момент времени газ нагрет до  $3000 \text{ K}$  и  $5000 \text{ K}$ . Такие условия ха-

рактельны для течений за ударными волнами, в которых быстрый нагрев газа ведет к возбуждению внутренних степеней свободы молекул.

На рисунке 2.7 приведено сравнение эволюции температуры газа, вычисленной в полном поуровневом и 4Т приближениях без использования нейронных сетей для вычисления релаксационных членов. Видно, что результаты, полученные в двух приближениях, близки, отклонение не превышает 5-6%, см. также рисунок 2.8, где приведена относительная ошибка 4Т-решения по отношению к поуровневому. Аналогичный результат для случая *TC2* был получен в работе [52]; результаты нанесены на рисунке в виде символов.

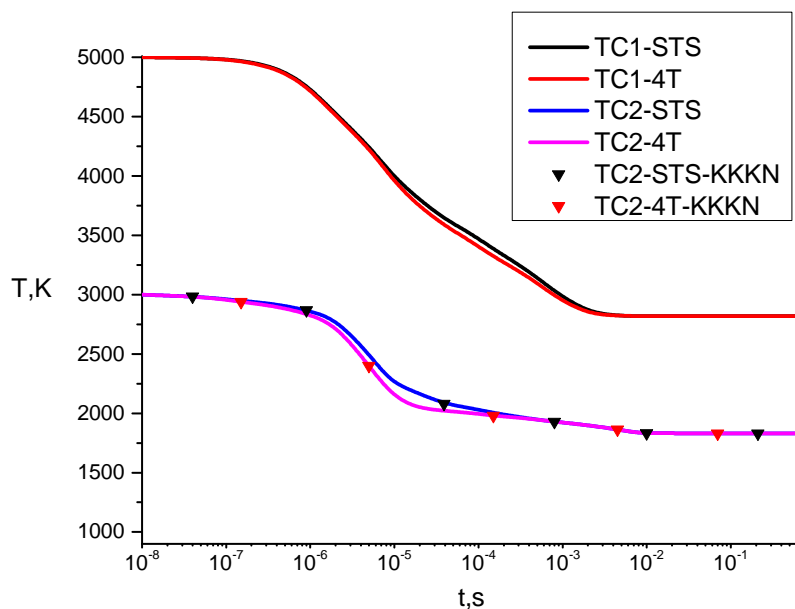


Рисунок 2.7 — Распределение температуры газа при полном поуровневом (STS) и гибридном многотемпературном приближении (4Т) в условиях *TC1* и *TC2*. Результаты КККН получены в [52].

На рисунках 2.9 и 2.10 приводятся зависимости от времени температур  $T$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  для случаев *TC1* и *TC2*, рассчитанные в гибридном 4Т приближении с явным вычислением релаксационных членов и с использованием нейросетевого подхода. 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

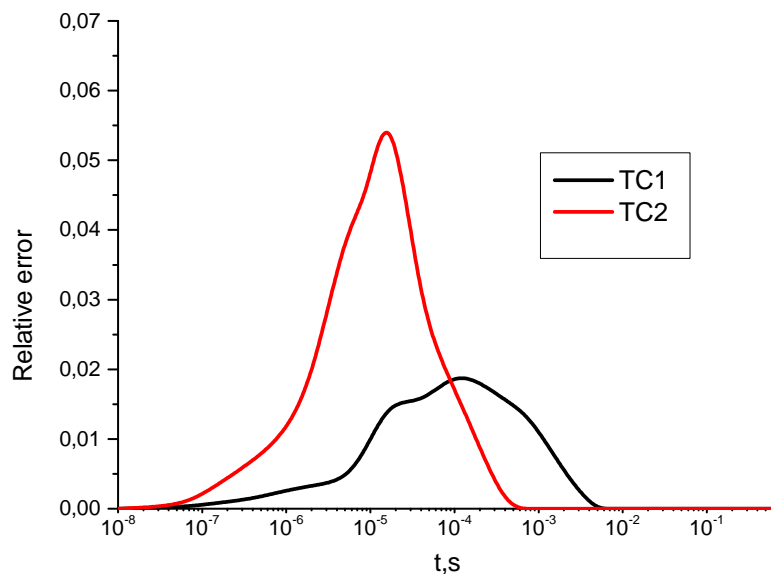


Рисунок 2.8 — Относительная ошибка в значениях температуры для гибридного многотемпературного приближения относительно полного поуровневого приближения в условиях  $TC1$  и  $TC2$

мод становятся близки, а время выхода на полное равновесие уменьшается. Решения, полученные с использованием нейронных сетей, хорошо согласуются с точными 4Т-решениями.

Относительные ошибки для температур  $T$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , рассчитанных для случаев  $TC1$  и  $TC2$  с помощью 4Т приближения с помощью нейросетевого подхода (относительно случая явного расчета релаксационных членов) приведены на рисунке 2.11. Погрешность вычисления температуры несколько меньше, чем погрешность расчета колебательных температур. Максимальная ошибка для всех температур не превышает 1.5%, что является очень хорошим результатом.

Рассмотрим колебательные распределения в разных модах для случая  $TC1$ . На рисунках 2.12–2.14 приведены относительные заселенности  $n_{i_1, i_2, i_3}/n$  как функции колебательного уровня каждой моды при фиксированных основных состояниях других мод. Рассмотрены различные моменты времени. Наряду с поуровневыми распределениями приводятся многотемпературные распределения, вычисленные в тот же момент времени. Можно наблюдать процесс постепенного возбуждения колеба-

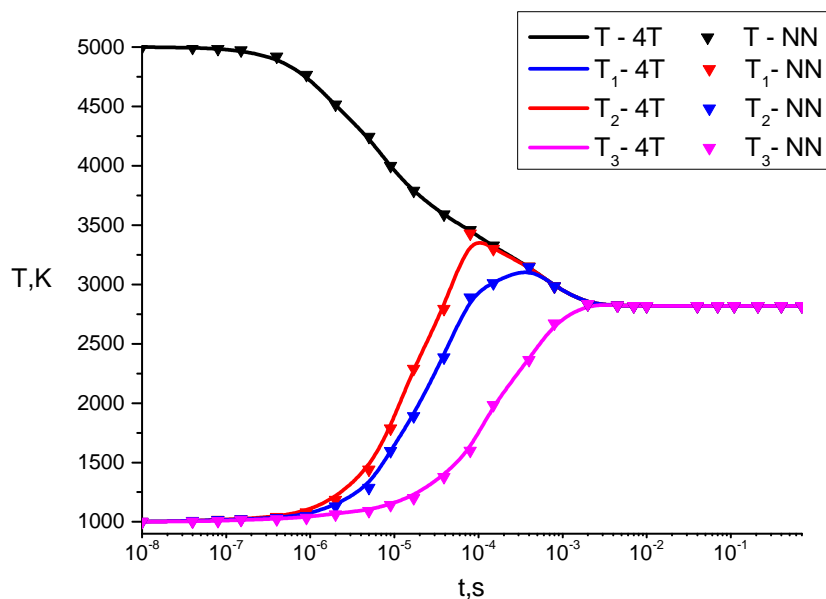


Рисунок 2.9 — Распределение температур в гибридном многотемпературном приближении для явного (4Т) и нейросетевого (NN) способов вычисления релаксационных членов в условиях  $ТС1$

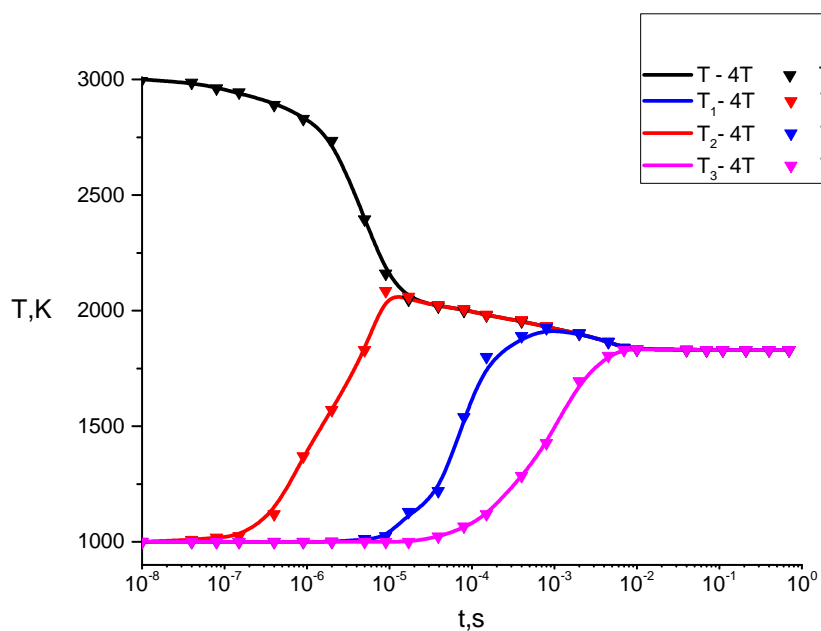


Рисунок 2.10 — Распределение температур в гибридном многотемпературном приближении для явного (4Т) и нейросетевого (NN) способов вычисления релаксационных членов в условиях  $ТС2$



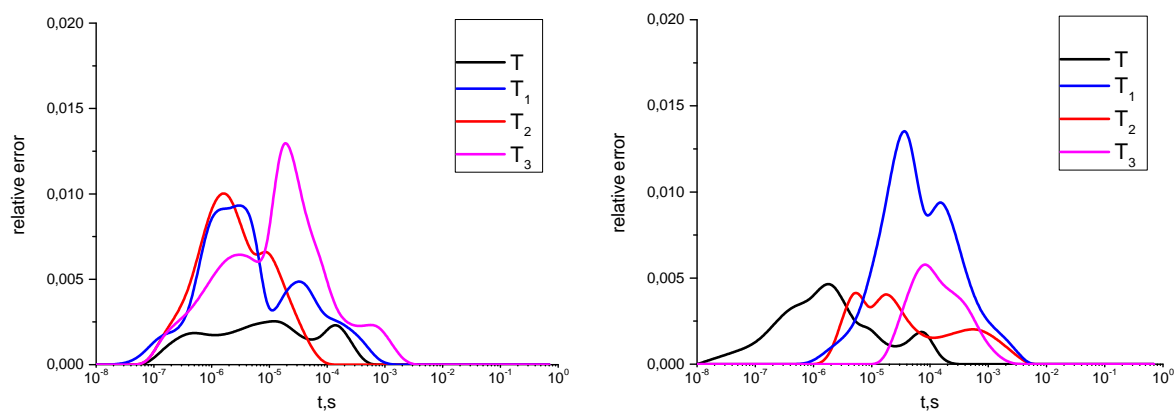


Рисунок 2.11 — Относительная ошибка в значениях температур для гибридного многотемпературного приближения, использующего нейросетевой подход, относительно явного вычисления релаксационных членов в условиях  $TC1$  (слева) и  $TC2$  (справа).

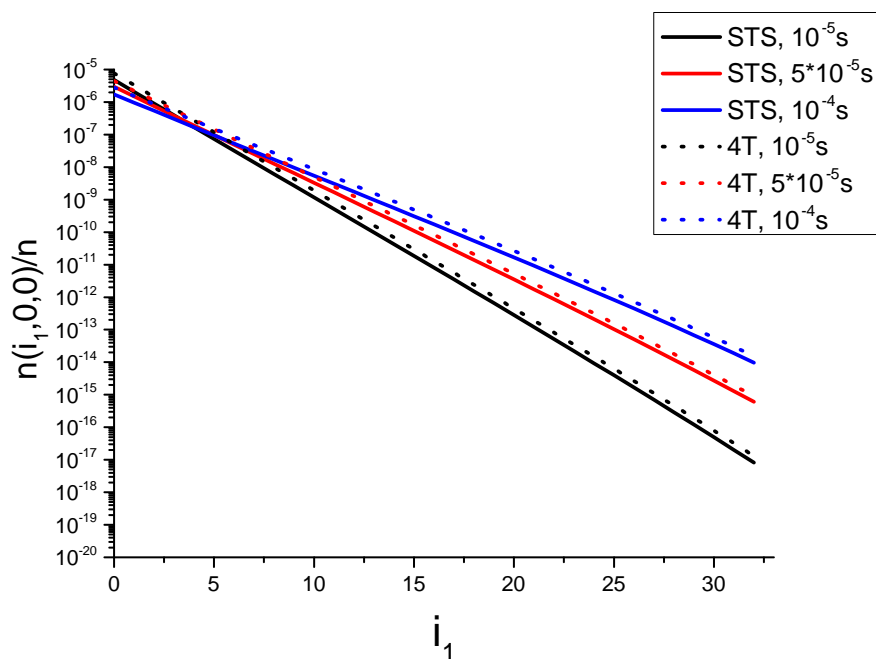


Рисунок 2.12 — Относительные заселенности как функции  $i_1$  при фиксированных  $i_2 = i_3 = 0$  в разные моменты времени. Сравнение поуровневого и 4Т решений.

тельных степеней свободы с течением времени. Заселенности в антисимметричной моде в среднем на несколько порядков ниже, чем в других модах, что связано с отставанием колебательной релаксации третьей моды. Видно также, что гибридная многотемпературная модель с хорошей точностью описывает не только эволюцию температуры, но и детальную

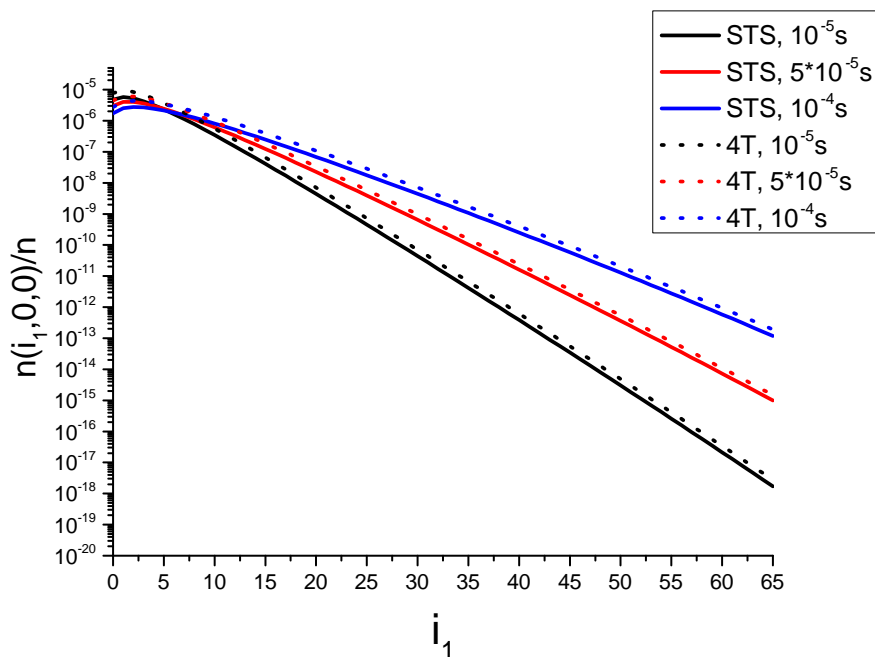


Рисунок 2.13 — Относительные заселенности как функции  $i_2$  при фиксированных  $i_1 = i_3 = 0$  в разные моменты времени. Сравнение поуровневого и 4Т решений.

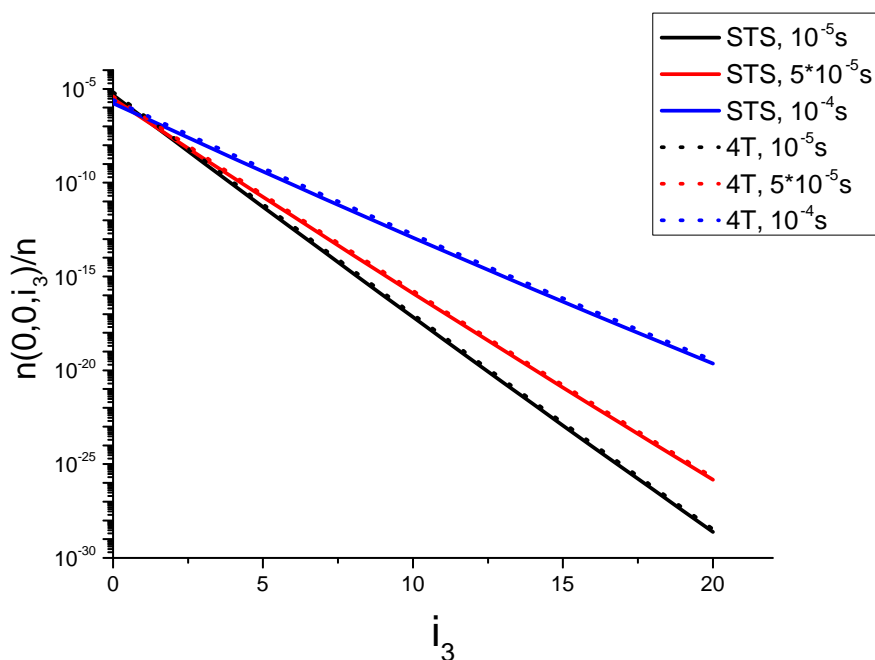


Рисунок 2.14 — Относительные заселенности как функции  $i_3$  при фиксированных  $i_1 = i_2 = 0$  в разные моменты времени. Сравнение поуровневого и 4Т решений.

кинетику колебательных состояний. Этим она выгодно отличается от традиционных многотемпературных моделей, для которых колебательные распределения могут заметно отклоняться от поуровневых [89].

Теперь рассмотрим два примера с начальными условиями, характерными для разрядов [22]. Случай  $ТС_3$  соответствует капиллярным разрядам в лазерных смесях [117]; при этом антисимметричная мода существенно возбуждена, а симметричная и деформационная находятся в равновесии с поступательно-вращательными модами. На рисунке 2.15 приведено распределение температур, рассчитанное в 4Т приближении для данного случая. Результаты, полученные в 4Т и поуровневом приближении, совпадают. Видно, 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). Данный случай не представляет большого интереса с точки зрения взаимодействия мод, поэтому подробнее не обсуждается.

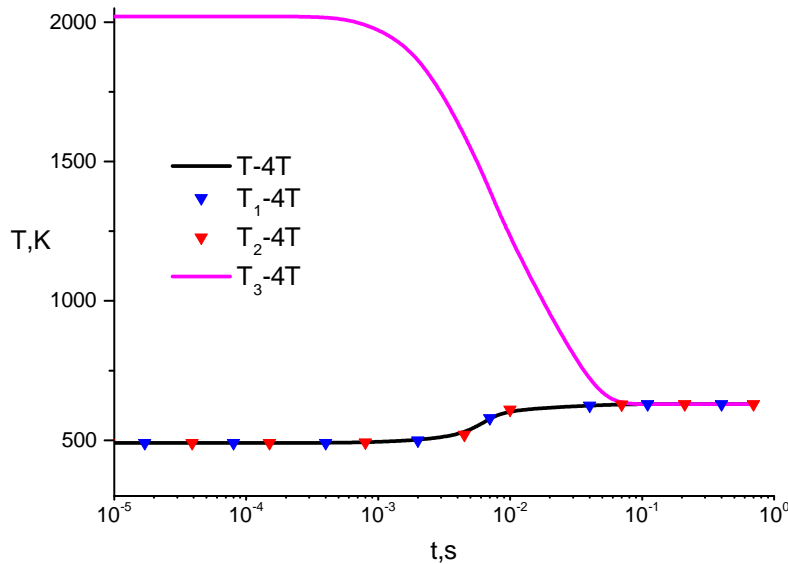


Рисунок 2.15 — Распределение температур в гибридном многотемпературном приближении для явного способа вычисления релаксационных членов в условиях  $ТС_3$ .

Тестовый пример  $ТС_4$  соответствует условиям тлеющего разряда [118] с небольшим возбуждением симметричной и деформационной мод и

существенным возбуждением антисимметричной моды. На рисунке 2.16 приведено распределение температур для этого случая, полученное в 4Т модели с использованием явного и нейросетевого подходов для расчета скорости колебательной релаксации. Оба метода дают практически идентичные результаты. 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.

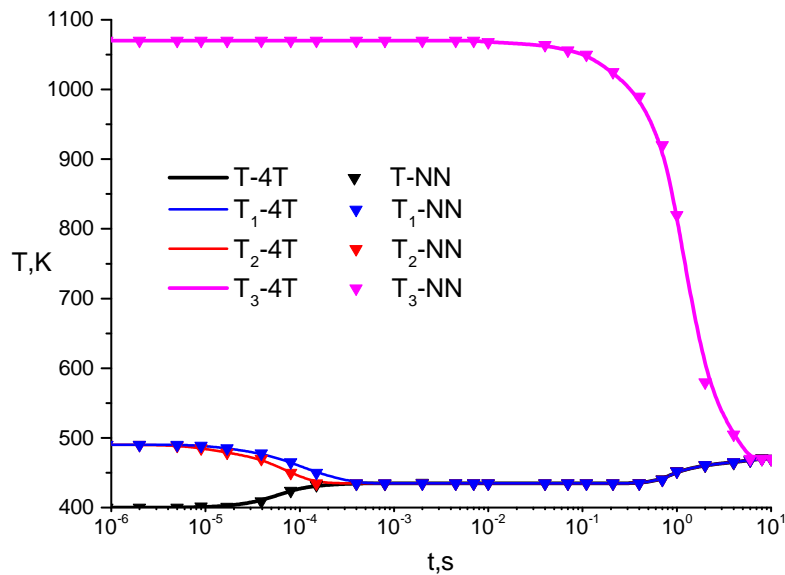


Рисунок 2.16 — Распределение температур в гибридном многотемпературном приближении для явного (4Т) и нейросетевого (NN) способов вычисления релаксационных членов в условиях  $ТС4$

Для случая  $ТС4$  были также рассмотрены колебательные распределения в различных модах, см. рисунки 2.17–2.19, и заселенности некоторых фиксированных уровней как функции времени (рис. 2.20). Форма распределений в целом мало отличается от распределений Больцмана; наибольшие отклонения наблюдаются в антисимметричной моде. Можно отметить немонотонность поведения заселенностей верхних уровней в первой и второй модах, рис. 2.20. Сначала заселенности этих мод несколько убывают, а их температуры сравниваются с  $T$ . Затем, при

$5 \cdot 10^{-4} < t < 10^{-1}$  наблюдается квазистационарное состояние, при котором температуры не меняются, и заселенности также постоянны. В дальнейшем, вследствие релаксации третьей моды, температура газа, а вместе с ней  $T_1$ ,  $T_2$  и соответствующие заселенности возрастают до равновесных значений.

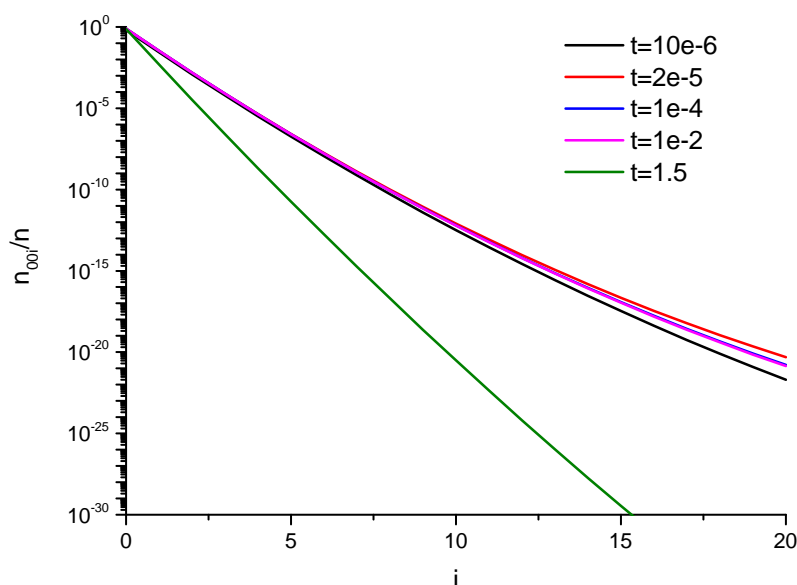


Рисунок 2.17 — Относительные заселенности как функции  $i_1$  при фиксированных  $i_2 = i_3 = 0$  в разные моменты времени.

Тестовый пример *ТС5* 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, однако, как отмечалось ранее, нейросетевой подход оказывается значительно более вычислительно эффективным.

## 2.10 Выводы по Главе 2

В данной главе решается задача о пространственно однородной релаксации углекислого газа с учетом сложных механизмов обмена колебательной энергией. Для решения задачи в полном поуровневом при-

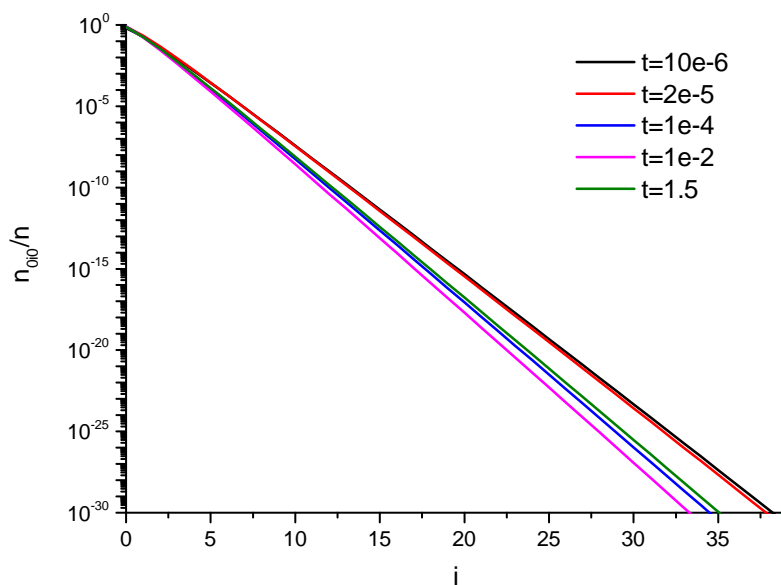


Рисунок 2.18 — Относительные заселенности как функции  $i_2$  при фиксированных  $i_1 = i_3 = 0$  в разные моменты времени.

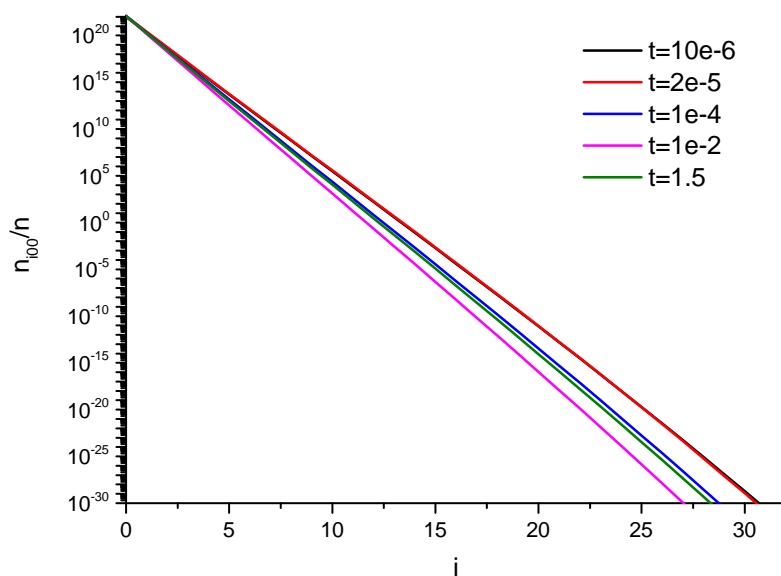


Рисунок 2.19 — Относительные заселенности как функции  $i_3$  при фиксированных  $i_1 = i_2 = 0$  в разные моменты времени.

близости проведен анализ численных методов решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений. Предложен метод адаптивных шагов для схемы EBDF расширенного метода Гира, разработана

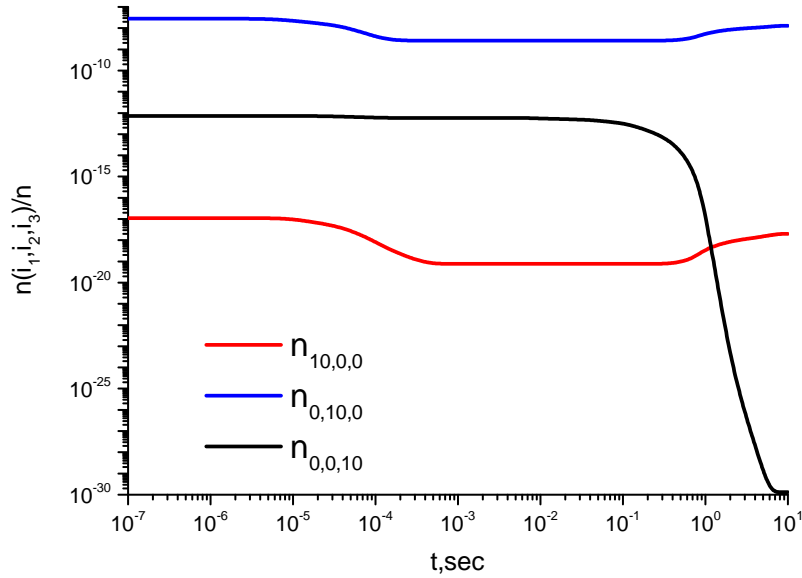


Рисунок 2.20 — Относительные заселенности уровней  $(10,0,0)$ ,  $(0,10,0)$  и  $(0,0,10)$  как функции времени.

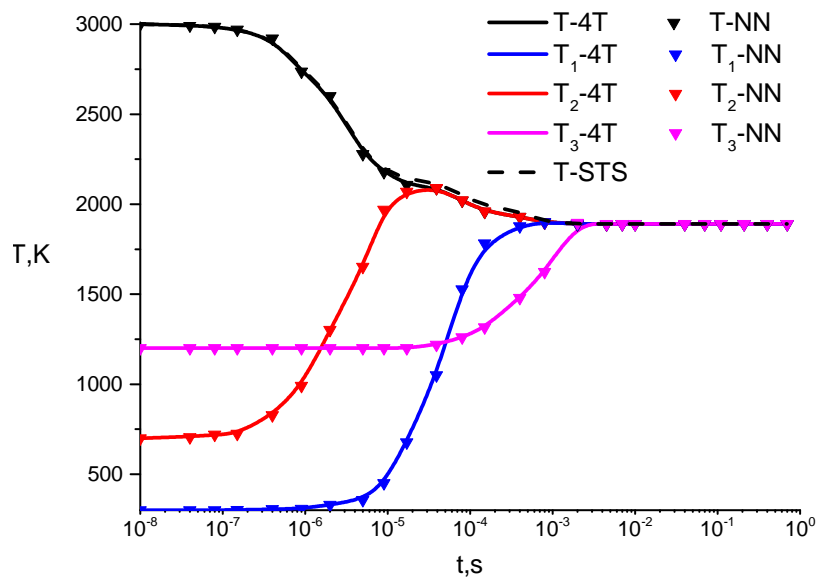


Рисунок 2.21 — Распределение температур в поуровневом, гибридном многотемпературном приближении для явного (4Т) и нейросетевого (NN) способов вычисления релаксационных членов в условиях  $ТС5$

параллельная версия метода. Проведены оценки точности и эффективности разработанных схем, на основе анализа рекомендовано использо-

вание параллельной схемы с адаптивным шагом четвертого порядка точности AT-EBDF-4.

Для повышения производительности моделирования кинетики  $\text{CO}_2$  задача была решена с использованием гибридного четырехтемпературного приближения, основанного на осреднении поуровневых релаксационных членов и не использующего традиционных приближенных формул Ландау–Теллера для расчета скорости колебательной релаксации; данный подход сохраняет основные преимущества поуровневого моделирования, при этом число уравнений в системе сокращается с нескольких тысяч до шести. Показана эквивалентность решений, полученных в полном поуровневом и 4Т приближениях, проведено сравнение с результатами других авторов, показавшее хорошее совпадение решений. Тем не менее, производительность 4Т модели оказывается лишь немного выше по сравнению с поуровневым подходом.

Рассмотрены различные стратегии повышения эффективности 4Т модели с помощью методов искусственного интеллекта. Показано, что применение нейронных сетей к непосредственному решению дифференциальных уравнений не дает желаемого результата. Наиболее перспективными оказались регрессионный анализ для нахождения аппроксимационных формул для коэффициентов скорости переходов энергии и нейросетевой подход к расчету скорости колебательной релаксации в гибридной многотемпературной модели: скорость решения задачи увеличилась более чем на порядок. Ожидается, что в более сложных (многомерных) задачах и при учете химических реакций выигрыш будет еще более существенным.

Изучен процесс колебательной релаксации в пространственно однородном углекислом газе при различных начальных условиях. Показано хорошее согласие решений с результатами других авторов, а также высокая точность и эффективность подхода к расчету скорости релаксации в различных модах  $\text{CO}_2$  с использованием нейронных сетей.



### 3 Неравновесные течения углекислого газа за ударными волнами

В данной главе решается задача о течении углекислого газа за плоской ударной волной с использованием трех подходов: полного поуровневого, гибридного многотемпературного и многотемпературного подхода, основанного на нейросетевом расчете скоростей колебательной релаксации. Обсуждаются особенности численных схем и сложности их реализации. Проведено численное моделирование течений за ударными волнами при различных условиях в набегающем потоке. Оценивается точность и эффективность различных подходов.

#### 3.1 Постановка задачи в полном поуровневом приближении

Запишем систему уравнений (1.19)–(1.21) для случая одномерного установившегося движения [119, 120]:

$$v_x \frac{\partial n_{i_1, i_2, i_3}}{\partial x} + n_{i_1, i_2, i_3} \frac{\partial v_x}{\partial x} = R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr}, \quad i_m = 0, \dots, l_m, \quad m = 1, 2, 3, \quad (3.1)$$

$$\rho v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial p}{\partial x} = \rho v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial x} nk + \frac{\partial n}{\partial x} kT = 0, \quad (3.2)$$

$$v_x \frac{\partial \rho U}{\partial x} + (\rho U + p) \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0. \quad (3.3)$$

Здесь  $v_x$  — компонента скорости в направлении оси  $x$ .

Преобразуем уравнения движения и энергии с учетом уравнения неразрывности в форме

$$\rho_0 v_{x_0} = \rho v_x$$

(индексом "0" обозначены параметры в набегающем потоке), уравнения состояния

$$p = nkT$$

и определения полной удельной энергии (1.22):

$$\rho v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial x} nk + \frac{\partial n}{\partial x} kT = \frac{\partial v_x}{\partial x} \left( n_0 v_{x_0} m - \frac{n_0 v_{x_0} kT}{v_x^2} \right) + \frac{\partial T}{\partial x} nk = 0. \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned}
v_x \frac{\partial \rho U}{\partial x} + (\rho U + p) \frac{\partial v_x}{\partial x} &= v_x \frac{\partial \rho U}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial x} \left( \frac{7}{2} nkT + \sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} n_{i_1, i_2, i_3} \right) = \\
&= v_x \left[ \frac{5}{2} \frac{\partial n}{\partial x} kT + \frac{5}{2} \frac{\partial T}{\partial x} nk + \sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} \frac{\partial n_{i_1, i_2, i_3}}{\partial x} \right] + \\
&\quad + \frac{\partial v_x}{\partial x} \left( \frac{7}{2} nkT + \sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} n_{i_1, i_2, i_3} \right) = \\
&= v_x \sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} \frac{\partial n_{i_1, i_2, i_3}}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial x} \left( \frac{7}{2} nkT + \sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} n_{i_1, i_2, i_3} - \frac{5}{2} \frac{n_0 v_{x_0} kT}{v_x} \right) + \\
&\quad + \frac{\partial T}{\partial x} \frac{5}{2} v_{x_0} n_0 k = 0. \quad (3.5)
\end{aligned}$$

Таким образом удается выразить все члены в уравнениях движения и энергии (3.3)–(3.2) через производные по  $x$  макропараметров  $n_{i_1, i_2, i_3}$ ,  $v_x$ ,  $T$ .

Окончательно получаем систему:

$$v_x \frac{\partial n_{i_1, i_2, i_3}}{\partial x} + n_{i_1, i_2, i_3} \frac{\partial v_x}{\partial x} = R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr}, \quad i_m = 0, \dots, l_m, \quad m = 1, 2, 3, \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} \left( n_0 v_{x_0} m - \frac{n_0 v_{x_0} kT}{v_x^2} \right) + \frac{\partial T}{\partial x} nk = 0, \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned}
v_x \sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} \frac{\partial n_{i_1, i_2, i_3}}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial x} \left( \frac{7}{2} nkT + \sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} n_{i_1, i_2, i_3} - \frac{5}{2} \frac{n_0 v_{x_0} kT}{v_x} \right) + \\
+ \frac{\partial T}{\partial x} \frac{5}{2} v_{x_0} n_0 k = 0. \quad (3.8)
\end{aligned}$$

В качестве граничных условий при решении системы задаются параметры в набегающем потоке: скорость газа  $v_{x_0}$ , распределение заселенностей  $n_{i_1, i_2, i_3}^0$ , температура  $T_0$  и давление  $p_0$ . Предполагается, что поступательная и вращательная релаксация происходят в узком фронте ударной волны практически мгновенно, при этом колебательная релаксация во фронте волны остается замороженной. Сначала проводится пересчет параметров течения с учетом завершившейся поступательно-вращательной релаксации во фронте, и полученные значения используются в качестве начальных условий при решении системы дифференциальных уравнений. Расчет параметров в релаксационной зоне проводится

до момента установления равновесия; равновесие достигается асимптотически, когда изменения всех макропараметров на соседних шагах не превышают некоторой заранее заданной малой величины.

### 3.2 Постановка задачи в четырехтемпературном приближении

Запишем систему уравнений (1.34)-(1.39) для случая одномерного установившегося движения. Так же, как и в поуровневом приближении, выразим все члены в уравнениях через производные макропараметров  $\rho$ ,  $v_x$ ,  $T$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ . После преобразований получаем систему в виде

$$v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0, \quad (3.9)$$

$$\rho v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{kT}{m} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{k\rho}{m} \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad (3.10)$$

$$v_x \frac{\partial \rho U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{j=1,2,3} v_x \frac{\partial \rho U}{\partial T_j} \frac{\partial T_j}{\partial x} + (p + \rho U) \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0, \quad (3.11)$$

$$v_x \frac{\partial \rho W_1}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{j=1,2,3} v_x \frac{\partial \rho W_1}{\partial T_j} \frac{\partial T_j}{\partial x} + \rho W_1 \frac{\partial v_x}{\partial x} = R_1, \quad (3.12)$$

$$v_x \frac{\partial \rho W_2}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{j=1,2,3} v_x \frac{\partial \rho W_2}{\partial T_j} \frac{\partial T_j}{\partial x} + \rho W_2 \frac{\partial v_x}{\partial x} = R_2, \quad (3.13)$$

$$v_x \frac{\partial \rho W_3}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{j=1,2,3} v_x \frac{\partial \rho W_3}{\partial T_j} \frac{\partial T_j}{\partial x} + \rho W_3 \frac{\partial v_x}{\partial x} = R_3. \quad (3.14)$$

Производные от энергии единицы объема  $\rho U$  и чисел колебательных квантов на единицу объема  $\rho W_k$  по температурам выражаются через удельные теплоемкости и их аналоги [49]. Для модели гармонического осциллятора постановка задачи существенно упрощается, так как число квантов в каждой моде зависит только от соответствующей колебательной температуры, и уравнения (3.12)–(3.14) сводятся к уравнениям

$$v_x \frac{\partial \rho W_k}{\partial T_k} \frac{\partial T_k}{\partial x} + \rho W_k \frac{\partial v_x}{\partial x} = R_k, \quad k = 1, 2, 3. \quad (3.15)$$

В качестве граничных условий при решении системы задаются параметры в набегающем потоке: скорость газа  $v_{x_0}$ , давление  $p_0$ , температура газа  $T_0$ ; температуры колебательных мод равны температуре газа  $T_1^0 = T_2^0 = T_3^0 = T_0$ .

### 3.3 Методы решения

Следует отметить, что в системах (3.1)–(3.8) и (3.9)–(3.14) способ вычисления релаксационных членов не отличается от расчета релаксационных членов в пространственно-однородном случае. Поэтому полученные в (1.58) аппроксимационные формулы, описанная в разделе 1.6 параллельная структура данных и предварительно обученные нейронные сети из раздела 2.8 могут использоваться в задаче об ударной волне (а также и более сложных двумерных и трехмерных задачах) без какой-либо модификации.

Системы уравнений в полном поуровневом и гибридном четырехтемпературном приближениях для случая одномерного установившегося движения обладают большей жесткостью, чем системы для пространственно-однородной задачи. Рассмотренные в разделе 2.4 численные схемы могут быть применены с поправкой на обусловленность систем линейных алгебраических уравнений (2.6)–(2.8). В связи со значительно большим числом обусловленности, для решения этих систем метод простой итерации оказывается неприменим, что приводит к необходимости решения задачи обращения матриц большого размера. Для ускорения алгоритма решения линейной системы можно использовать факт разреженности матриц в BDF схеме. Метод подматриц, основанный на LU разложении, рассматривается в [121]. Алгоритм решения линейных систем можно сформулировать следующим образом:

- а) построение подматриц;
- б) идентификация нулевых подматриц;
- в) выполнение операций с подматрицами;
- г) сборка результирующей матрицы.

Был разработан собственный программный код на языке C++ для решения задач для случая одномерного установившегося движения в полном поуровневом приближении и в гибридном многотемпературном приближении. В коде:

— Вычисление коэффициентов скорости переходов энергии основывается на коде, реализованном для решения задачи моделирования кинетики в пространственно-однородном случае.

— Для расчета релаксационных членов в полном поуровневом приближении и в гибридном многотемпературном приближении используется описанная в разделе 1.6 параллельная структура данных, а также используются нейронные сети, обученные для решения пространственно-однородной задачи.

— Реализована численная схема AT-EBDF-4 для решения задачи моделирования релаксации за фронтом ударной волны в полном поуровневого приближения.

— Реализованы численные схемы AT-EBDF-4 для для решения задачи моделирования релаксации за фронтом ударной волны в гибридном многотемпературном приближении с явным и нейросетевым нахождением релаксационных членов.

В таблице 3.1 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 (3.1)–(3.8), из-за которой 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 эффек-

тивным с применением нейронных сетей. Из этого можно сделать вывод, что при дальнейшем усложнении задачи, например при моделировании плоского или трехмерного потока, выгода от применения гибридного подхода и нейронных сетей может вырасти ещё в несколько раз.

Таблица 3.1 — 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 четырехтемпературного и предсказанного нейронной сетью четырехтемпературного подходов

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

### 3.4 Результаты численного моделирования

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/м<sup>3</sup>,  $p = 6,66$  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 [52], где в рамках 4-температурной модели проводились расчеты в пакете MATLAB, см. рисунок 3.2. Линии на рисунке соответствуют данной работе, символы — результатам [52]. Видно, что получено хорошее согласие результатов, что подтверждает корректность работы кода, описанного в предыдущем разделе. Кроме того, на рисунке приведены результаты, полученные для более грубой двухтемпературной модели колебательной релаксации с использованием формул Ландау–Теллера для релаксационных членов [81, 86]. 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.

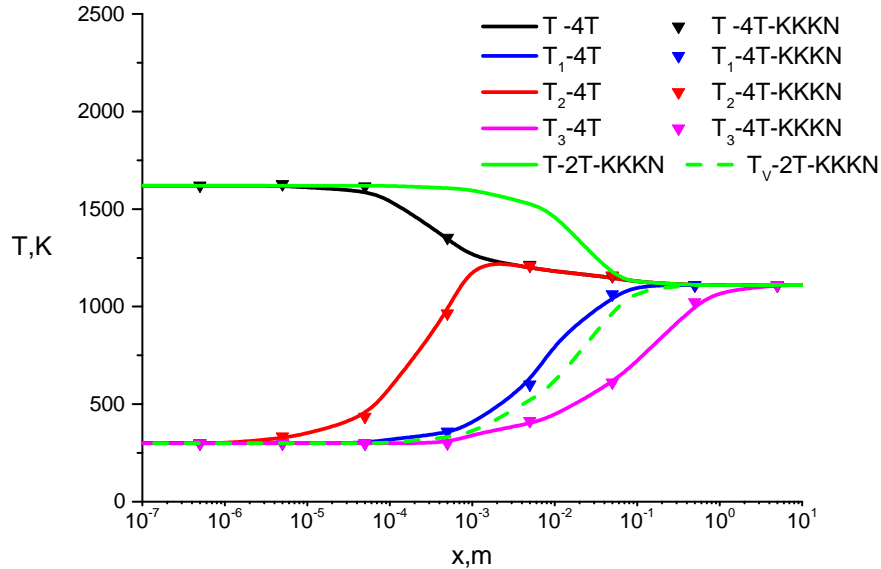


Рисунок 3.1 — Распределение температур за фронтом ударной волны.  
M= 5

На рисунках 3.2–3.4 представлены распределения температур за фронтом ударной волны при числах Маха 6, 8, 10. Сравниваются решения, полученные в рамках полного поуровневого приближения (STS), гибридного многотемпературного с явным расчетом релаксационных членов (4Т) и многотемпературного с использованием нейронных сетей (NN) для вычисления скорости колебательной релаксации. 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.

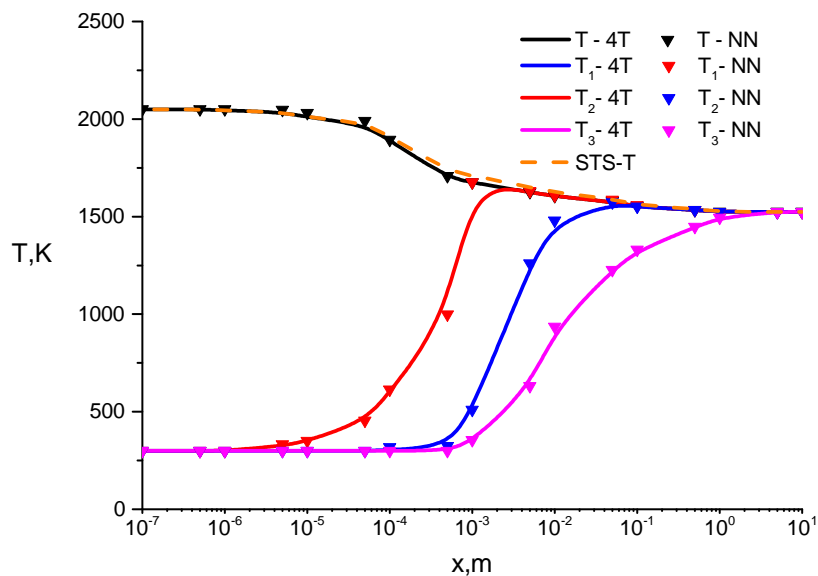


Рисунок 3.2 — Распределение температур за фронтом ударной волны.  
 $M=6$ .

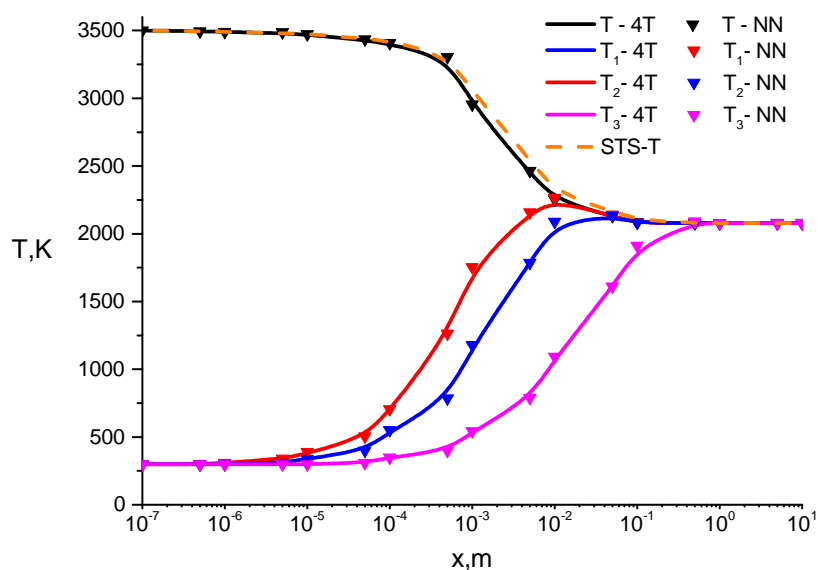


Рисунок 3.3 — Распределение температур за фронтом ударной волны.  
 $M=8$ .

Как показало сравнение результатов, все рассмотренные подходы дают близкие распределения температур за ударной волной, среднее и



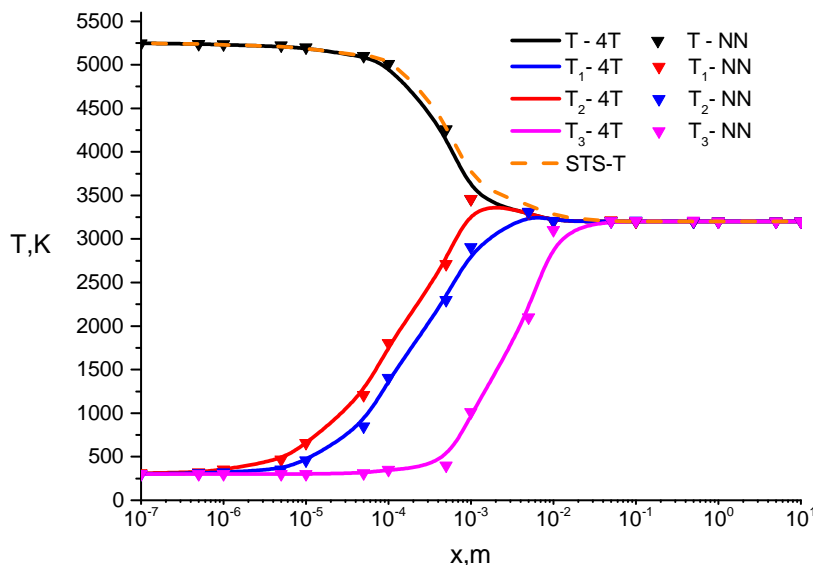


Рисунок 3.4 — Распределение температур за фронтом ударной волны.  
 $M=10$ .

максимальное отличие от эталонного поуровневого решения (STS) составляет

- $M = 5$ : среднее отклонение 3%; максимальное отклонение 9%.
- $M = 6$ : среднее отклонение 3,5%; максимальное отклонение 7%.
- $M = 8$ : среднее отклонение 3%; максимальное отклонение 6%.
- $M = 10$ : среднее отклонение 2,5%; максимальное отклонение 4%.

Для более низких чисел Маха значение максимальной относительной ошибки выше, 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.

На рисунке 3.5 приведены значения координаты  $L$ , при которых температура газа асимптотически достигает равновесия в зависимости от числа Маха. Сравниваются поуровневое и 4Т решения (для 4Т модели с явным расчетом релаксационных членов и с применением нейронных сетей результаты совпадают). Рассмотрена различная погрешность при

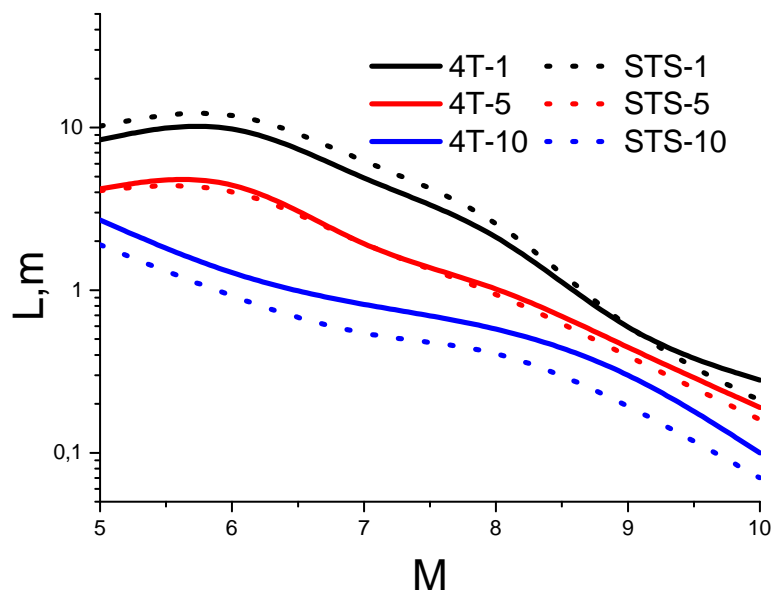


Рисунок 3.5 — Длина релаксационной зоны как функция числа Маха.

выходе на равновесие; полагается, что разница между температурами на предыдущем и последующем шаге не превышает 1, 5 и 10 К. Величина  $L$  может характеризовать длину релаксационной зоны, рассчитанную с разной степенью точности. Следует отличать эту величину от ширины фронта ударной волны, измеряемой экспериментально [122], поскольку в последнем случае в основном учитываются эффекты вязкого газа, а не релаксационные процессы. Анализ рис. 3.5 показывает, что длина релаксационной зоны в целом уменьшается с ростом  $M$ , что связано с возрастанием скорости колебательной релаксации при высоких температурах. Есть небольшая разница между поуровневым и четырехтемпературным решением в зависимости от разной величины погрешности. Однако в целом наблюдается удовлетворительное согласие результатов, что еще раз подтверждает эквивалентность полного поуровневого и гибридного многотемпературного подходов.

### 3.5 Выводы по Главе 3

Разработанные в первых двух главах подходы применены для численного моделирования течения углекислого газа за плоской ударной волной при различных числах Маха набегающего потока. Записа-

ны системы уравнений одномерного установившегося течения с учетом нескольких каналов колебательной релаксации в полной поуровневой и гибридной многотемпературной постановках. Для решения проблемы высокой жесткости систем дифференциальных уравнений предложена модификация численной схемы АТ-ЕВДФ-4, позволившая справиться с высокой обусловленностью системы, заключающаяся в использовании метода подматриц для решения систем линейных алгебраических уравнений.

Был реализован программный код, позволяющий выполнять моделирование течения углекислого газа за фронтом плоской ударной волны для поуровневого и четырехтемпературных приближений. Впервые проведено моделирование течения 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.

Изучено влияние колебательной релаксации за фронтом ударной волны на макропараметры потока. Рассматривались скорости релаксации по отдельным модам в гибридном многотемпературном приближении, а также оценка длины релаксационной зоны для разных чисел Маха набегающего потока; ширина ударной волны уменьшается с ростом числа Маха. Показана важная роль межмодового обмена в процессе релаксации.

## Заключение

В работе предложены новые эффективные подходы к моделированию течений углекислого газа с учетом сложной неравновесной кинетики, включающей внутримодовые и межмодовые обмены колебательной энергией и различные соотношения характерных времен колебательной релаксации. Были выделены основные каналы энергообмена в  $\text{CO}_2$  при колебательной релаксации. Записаны замкнутые системы уравнений для различных соотношений характерных времен процессов обмена колебательной энергией: в поуровневом приближения и гибридном многотемпературном приближении, основанном на осреднении поуровневых релаксационных членов.

Основное внимание было уделено повышению производительности численного моделирования. Работа шла в нескольких направлениях. Первое направление связано оптимизацией вычисления коэффициентов скорости переходов энергии. Были предложены различные стратегии: распараллеливание по реакциям и с дополнительным разбиением расчётов на несколько потоков внутри каждой реакции, применение эффективной структуры данных, использование точных формул SSH-теории и аппроксимаций, построенных на основе регрессии формул SSH-теории. Проведено обучение предложенных регрессионных моделей для всех типов энергопереходов и всех рассматриваемых колебательных состояний. Анализ результатов показал, что с точки зрения оптимального соотношения эффективности и объема затрачиваемых ресурсов, наиболее предпочтительным является использование структуры данных, включающей схему параллельных по реакциям вычислений. Таким образом, был разработан инструмент для повышения производительности численного моделирования неравновесных течений углекислого газа в полном поуровневом приближении.

Перспективным продолжением работы по первому направлению является вычисление полного набора коэффициентов переходов колебательной энергии по модели нагруженного гармонического осциллятора (ГНО) и получение аппроксимационных формул на основе предложенного регрессионного подхода. Модель ГНО является более современной

и точной по сравнению с моделью SSH, однако имеет крайне высокую вычислительную сложность. Получение аппроксимаций коэффициентов скорости обменов по модели FHO даст возможность получать более точные результаты моделирования неравновесных течений углекислого газа при сравнимых затратах. Также в перспективе возможно получение наборов поуровневых коэффициентов скорости химических реакций для различных смесей.

Следующим этапом работы является развитие численных методов для решения задач о пространственно однородной релаксации  $\text{CO}_2$  и течений углекислого газа за плоскими ударными волнами. Для решения задачи в полном поуровневом приближении проведен анализ численных методов решения жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений. Предложен метод адаптивных шагов для схемы EBDF расширенного метода Гира, разработана параллельная версия метода. Проведены оценки точности и эффективности разработанных схем, на основе анализа рекомендовано использование параллельной схемы с адаптивным шагом четвертого порядка точности AT-EBDF-4.

Для повышения производительности моделирования кинетики  $\text{CO}_2$  задача была решена с использованием гибридного четырехтемпературного приближения, основанного на осреднении поуровневых релаксационных членов и не использующего традиционных приближенных формул Ландау–Теллера для расчета скорости колебательной релаксации; данный подход сохраняет основные преимущества поуровневого моделирования, при этом число уравнений в системе сокращается с нескольких тысяч до шести. Показана эквивалентность решений, полученных в полном поуровневом и 4T приближениях, проведено сравнение с результатами других авторов, показавшее хорошее совпадение решений. Тем не менее, производительность 4T модели оказывается лишь немного выше по сравнению с поуровневым подходом, и для использования этого подхода в моделировании более сложных задач (двумерных и трехмерных) требуется дальнейшая оптимизация.

С этой целью были рассмотрены различные стратегии повышения эффективности 4T модели с помощью методов искусственного интел-

лекта. Показано, что применение нейронных сетей к непосредственному решению дифференциальных уравнений не дает желаемого результата. Наиболее перспективным оказался нейросетевой подход к расчету скорости колебательной релаксации в гибридной многотемпературной модели: скорость решения задачи увеличилась более чем на порядок. Ожидается, что в более сложных (многомерных) задачах и при учете химических реакций выигрыш будет еще более существенным.

Изучен процесс колебательной релаксации в пространственно однородном углекислом газе при различных начальных условиях, а также неравновесные течения  $\text{CO}_2$  за ударными волнами при различных условиях в набегающем потоке. Показано хорошее согласие решений с результатами других авторов. Продемонстрирована высокая точность подхода к расчету скорости релаксации в различных модах  $\text{CO}_2$  с использованием нейронных сетей и заметное ускорение расчетов.

В дальнейшем предполагается интеграция разработанного нейросетевого подхода в сочетании с многотемпературными моделями для моделирования двумерных и трехмерных течений. Еще одним перспективным направлением является реализация аналогичного подхода для многокомпонентных смесей (5- и 11-компонентный воздух, смесь диссоциирующего углекислого газа); это позволит по-новому подойти к моделированию движения спускаемых аппаратов в атмосфере Земли и Марса и учесть детальную поуровневую кинетику при разумном расходовании вычислительных ресурсов.

Актуальность и востребованность тематики исследования подтверждается тем, что они были поддержаны грантами РФФИ, РНФ и СПбГУ.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. *Гордиец, Б.* Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры / Б. Гордиец, А. Осипов, Л. Шелепин. — Москва: Наука, 1980. — P. 512.
2. *Witteman, W.J.* The CO<sub>2</sub> Laser / W.J. Witteman. Springer series in optical sciences. — Springer-Verlag, 1987. <https://books.google.ru/books?id=hPt7AAAAIAAJ>.
3. *Nevdakh, V.* Vibrational kinetics of the active media of CW CO<sub>2</sub> lasers / V. Nevdakh, Monireh Ganjali // *Journal of Applied Spectroscopy*. — 2005. — 10. — Vol. 72. — Pp. 75–83.
4. *D’Hendecourt, L. B.* The discovery of interstellar carbon dioxide. / L. B. D’Hendecourt, M. Jourdain de Muizon // *Astronomy and Astrophysics*. — 1989. — Vol. 223. — Pp. L5–L8.
5. *Wyckoff, S.* Molecular ions in comets / S. Wyckoff, J. Theobald // *Advances in Space Research*. — 1989. — Vol. 9, no. 3. — Pp. 157–161. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/027311778990255X>.
6. CO<sub>2</sub> formation on interstellar dust grains: a detailed study of the barrier of the CO + O channel / M. Minissale, E. Congiu, G. Manicò et al. // *Astronomy and Astrophysics*. — 2013. — Vol. 559. — P. A49.
7. *Aouinti, Mohammed.* Characterization of Polypropylene Surface Treated in a CO<sub>2</sub> Plasma / Mohammed Aouinti, P. Bertrand, Fabienne Poncin-Epaillard // *Plasmas and Polymers*. — 2003. — Vol. 8, no. 4. — Pp. 225–236.
8. *Fahmy, Alaa.* Reaction of CO<sub>2</sub> Gas with (radicals in) Plasma-Polymerized Acrylic Acid (and Formation of COOH-Rich Polymer Layers) / Alaa Fahmy, Andreas Schönhals // *Plasma Processes and Polymers*. — 2016. — Vol. 13, no. 5. — Pp. 499–508.
9. *Kolesnikov, A. F.* Effects of catalytic recombination on the surface of metals and quartz for the conditions of entry into the Martian atmosphere / A. F. Kolesnikov, A. N. Gordeev, S. A. Vasil’evskii // *High Temperature*. — 2016. — Jan. — Vol. 54, no. 1. — Pp. 29–37.

10. 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.

11. *Kustova, E. V.* Vibrational-Chemical Kinetics in Mars Entry Problems / E. V. Kustova, E. A. Nagnibeda, I. Armenise // *The Open Plasma Physics Journal*. — 2014. — Vol. 7, no. Suppl 1: M5. — Pp. 76–87.

12. *Reynier, P.* Survey of aerodynamics and aerothermodynamics efforts carried out in the frame of Mars exploration projects / P. Reynier // *Progress in Aerospace Sciences*. — 2014. — Vol. 70. — Pp. 1–27.

13. *Hollis, B. R.* Hypervelocity aeroheating measurements in wake of Mars mission entry vehicle / B. R. Hollis, J. N. Perkins // *AIAA Paper*. — 1995. — Vol. 95-2314. — 26th AIAA Fluid Dynamics Conference, San Diego, June 19-22, 1995.

14. *Hollis, B. R.* High-enthalpy aerothermodynamics of a Mars entry vehicle. Part 1: Experimental results / B. R. Hollis, J. N. Perkins // *Journal of Spacecraft and Rockets*. — 1997. — Vol. 34, no. 4. — Pp. 449–456.

15. Operational behavior of inductively heated plasma source IPG3 for entry simulations / Georg Herdrich, Monika Auweter-Kurtz, HL Kurtz et al. // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. — 2002. — Vol. 16, no. 3. — Pp. 440–449.

16. Evaluation of SCIROCCO plasma wind-tunnel capabilities for entry simulations in CO<sub>2</sub> atmospheres / V Marieu, Ph Reynier, L Marraffa et al. // *Acta Astronautica*. — 2007. — Vol. 61, no. 7-8. — Pp. 604–616.

17. *Fridman, A.* Plasma Chemistry / A. Fridman. — New York: Cambridge University Press, 2008.

18. *Aerts, R.* Influence of Vibrational States on CO<sub>2</sub> Splitting by Dielectric Barrier Discharges / R. Aerts, T. Martens, A. Bogaerts // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2012. — Vol. 116. — Pp. 23257–23273.



19. Modeling plasma-based CO<sub>2</sub> conversion: Crucial role of the dissociation cross section / A. Bogaerts, W. Wang, A. Berthelot, V. Guerra // *Plasma Sources Science and Technology*. — 2016. — Vol. 25, no. 5. — P. 055016.
20. *Diomede, P.* Insight into CO<sub>2</sub> Dissociation in Plasmas from Numerical Solution of a Vibrational Diffusion Equation / P. Diomede, M. C. M. van de Sanden, S. Longo // *J. Phys. Chem. C*. — 2017. — Vol. 121. — Pp. 19568–76.
21. Kinetic study of low-temperature CO<sub>2</sub> plasmas under non-equilibrium conditions. I. Relaxation of vibrational energy / T. Silva, M. Grofulović, B.L.M. Klarenaar et al. // *Plasma Sources Science and Technology*. — 2018. — Vol. 27, no. 1. — P. 015019.
22. Advances in non-equilibrium CO<sub>2</sub> plasma kinetics: a theoretical and experimental review / L.D. Pietanza, O. Guaitella, V. Aquilanti et al. // *European Physical Journal D*. — 2021. — Vol. 75, no. 9.
23. *Nagnibeda, E.A.* Nonequilibrium Reacting Gas Flows. Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes / E.A. Nagnibeda, E.V. Kustova. — Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
24. *Chapman, S.* The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases / S. Chapman, T.G. Cowling. — 3d edition. — Cambridge: Cambridge University Press, 1970.
25. *Wang Chang, C.S.* CM-681: / C.S. Wang Chang, G.E. Uhlenbeck: University of Michigan Research Report, 1951.
26. *Mason, E.A.* Heat Conductivity of Polyatomic and Polar Gases / E.A. Mason, L. Monchick // *J. Chem. Phys.* — 1962. — Vol. 36. — Pp. 1622–1632.
27. *Ferziger, Joel H.* Mathematical theory of transport processes in gases / Joel H Ferziger, Hans G Kaper, Hans G Kaper. — North-Holland, 1972.
28. *McCourt, F.R.W.* Nonequilibrium Phenomena in Polyatomic Gases / F.R.W. McCourt. International series of monographs on chemistry no. т. 2. — Clarendon Press, 1990. [https://books.google.ru/books?id=OPF3jM\\_Nw5kC](https://books.google.ru/books?id=OPF3jM_Nw5kC).

29. *Treanor, C. E.* Vibrational Relaxation of Anharmonic Oscillators with Exchange-Dominated Collisions / C. E. Treanor, J. W. Rich, R. G. Rehm // *The Journal of Chemical Physics*. — 1968. — Vol. 48, no. 4. — Pp. 1798–1807.

30. *Kustova, E.V.* Strong nonequilibrium effects on specific heats and thermal conductivity of diatomic gas / E.V. Kustova, E.A. Nagnibeda // *Chemical Physics*. — 1996. — Vol. 208, no. 3. — Pp. 313–329. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010496001061>.

31. Multi-temperature kinetic model for heat transfer in reacting gas mixture / A. Chikhaoui, J.P. Dudon, S. Genieys et al. // *Phys. Fluids*. — 2000. — Vol. 12, no. 1. — Pp. 220–232.

32. *Kustova, E.V.* State-to-State Theory of Vibrational Kinetics and Dissociation in Three-Atomic Gases / E.V. Kustova, E.A. Nagnibeda // AIP Conference Proceedings, vol. 585 / Ed. by T.J. Bartel, M.A. Gallis. — Vol. 585 of *AIP Conference Proceedings*. — Melville, NY: American Institute of Physics, 2001. — Pp. 620–627.

33. Novel approach for CO<sub>2</sub> state-to-state modeling and application to multi-dimensional entry flows / A. Sahai, B.E. Lopez, C.O. Johnston, M. Panesi // *AIAA SciTech Forum - 55th AIAA Aerospace Sciences Meeting*. — 2017. — Vol. AIAA 2017-0213.

34. *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.

35. *Armenise, I.* Advanced models for vibrational and chemical kinetics applied to Mars entry aerothermodynamics / I. Armenise, P. Reynier, E. Kustova // *J. Thermophys. Heat Transfer*. — 2016. — Vol. 30, no. 4. — Pp. 705–720.

36. *Ruffin, S.M.* Vibrational relaxation of anharmonic oscillators in expanding flows / S.M. Ruffin, C. Park // *AIAA paper*. — 1992. — Vol. 92-0806.

37. NO formation in one dimensional nozzle air flow with state-to-state non-equilibrium vibrational kinetics / G. Colonna, M. Tuttafesta,

M. Capitelli, D. Giordano // *AIAA paper*. — 1998. — Pp. 98–2951.

38. On the non-equilibrium kinetics and heat transfer in nozzle flows / E.V. Kustova, E.A. Nagnibeda, T.Yu. Alexandrova, A. Chikhaoui // *Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 276, no. 2. — Pp. 139–154.

39. *Egorov, B.V.* Peculiarities of vibrational relaxation in the system of low levels of  $CO_2$  molecule / B.V. Egorov, V.N. Komarov // *Prikl. Mat. Thekh. Fizika*. — 1983. — Vol. 6. — Pp. 11–16. — (in Russian).

40. *Armenise, I.* State-to-State Models for  $CO_2$  Molecules: from the Theory to an Application to Hypersonic Boundary Layers / I. Armenise, E. Kustova // *Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 415. — Pp. 269–281.

41. *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.

42. *Macheret, Sergey O.* Semiclassical modeling of state-specific dissociation rates in diatomic gases / Sergey O. Macheret, Igor V. Adamovich // *The Journal of Chemical Physics*. — 2000. — Vol. 113, no. 17. — Pp. 7351–7361.

43. *da Silva, M. Lino.* STELLAR  $CO_2$  v2: A database for vibrationally specific excitation and dissociation rates for carbon dioxide: Tech. Rep. IST-IPFN TR 06–2018 / M. Lino da Silva, J. Vargas, J. Loureiro. — Lisbon: IST, 2018. — December. — ESA Contract No. 4000118059/16/NL/KML/fg 'Standard Kinetic Models for  $CO_2$  Dissociating Flows'.

44. *Kustova, E.* Multi-temperature Vibrational Energy Relaxation Rates in  $CO_2$  / E. Kustova, M. Mekhonoshina // *Phys. Fluids*. — 2020. — Vol. 32. — P. 096101.

45. *Billing, C.D.* Semiclassical calculation of energy transfer in polyatomic molecules. II. The effect of anharmonic coupling terms / C.D. Billing // *Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 46. — Pp. 123–131.

46. *Wickham-Jones, C.T.* Experimental and theoretical determination of rate constants for vibrational relaxation of  $CO_2$  and  $CH_3F$  by He / C.T. Wickham-Jones, C.J.S.M. Simpson, D.C. Clary // *Chem. Phys.* — 1987. — Vol. 117. — Pp. 9–16.

47. A Full Dimensional Grid Empowered Simulation of the  $\text{CO}_2 + \text{CO}_2$  Processes / M. Bartolomei, F. Pirani, A. Laganà, A. Lombardi // *Journ. Comp. Chemistry*. — 2012. — Vol. 33. — Pp. 1806–1819.

48. Energy transfer upon collision of selectively excited  $\text{CO}_2$  molecules: State-to-state cross sections and probabilities for modeling of atmospheres and gaseous flows / A. Lombardi, N. Faginas-Lago, L. Pacifici, G. Grossi // *J. Chem. Phys.* — 2015. — Vol. 143, no. 3. — P. 034307.

49. *Kustova, E.V.* On a correct description of a multi-temperature dissociating  $\text{CO}_2$  flow / E.V. Kustova, E.A. Nagnibeda // *Chem. Phys.* — 2006. — Vol. 321. — Pp. 293–310.

50. *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.

51. *Kustova, E.* Relaxation processes in carbon dioxide / E. Kustova, M. Mekhonoshina, A. Kosareva // *Phys. Fluids*. — 2019. — Vol. 31. — P. 046104.

52. Four-temperature kinetic model for  $\text{CO}_2$  vibrational relaxation / A. Kosareva, O. Kunova, E. Kustova, E. Nagnibeda // *Physics of Fluids*. — 2021. — Vol. 33. — P. 016103.

53. *Dahlquist, Germund G.* A special stability problem for linear multistep methods / Germund G. Dahlquist // *BIT Numerical Mathematics*. — 1963. — Vol. 3, no. 1. — Pp. 27–43.

54. *Gear, C. William.* Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations / C. William Gear. — Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall PTR, 1971.

55. *Curtiss, C.* Integration of Stiff Equations / C. Curtiss, J. Hirschfelder // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. — 1952. — Vol. 38. — Pp. 235–43.

56. *Shampine, L. F.* Error Estimation and Control for ODEs / L. F. Shampine // *J. Sci. Comput.* — 2005. — Vol. 25, no. 1. — Pp. 3–16.

57. *Cash, J. R.* On the Integration of Stiff Systems of O.D.E.S Using Extended Backward Differentiation Formulae / J. R. Cash // *Numer.*

*Math.* — 1980. — Vol. 34, no. 3. — Pp. 235–246.

58. *Cash, Jeff R.* The integration of stiff initial value problems in ODEs using modified extended backward differentiation formulae / Jeff R. Cash // *Computers & Mathematics With Applications.* — 1983. — Vol. 9. — Pp. 645–657.

59. Matrix free MEBDF method for the solution of stiff systems of ODEs // *Mathematical and Computer Modelling.* — 1999. — Vol. 29, no. 4. — Pp. 67–77.

60. *Cash, Jeff R.* An MEBDF code for stiff initial value problems / Jeff R. Cash, S. Considine // *ACM Trans. Math. Softw.* — 1992. — Vol. 18. — Pp. 142–155.

61. *Alberdi, Elisabete.* A Predictor Modification to the EMBDF Method for Stiff Systems / Elisabete Alberdi, Juan Jose Anza // *Journal of Computational Mathematics.* — 2011. — Vol. 29, no. 2. — Pp. 199–214.

62. *Alberdi, Elisabete.* The integration of stiff systems of odes using NDFs and MEBDFs / Elisabete Alberdi, Juan Anza // *Journal of Computational Mathematics.* — 2013. — 03. — Vol. 31.

63. *Sirignano Justin, Spiliopoulos Konstantinos.* DGM: A deep learning algorithm for solving partial differential equations / Spiliopoulos Konstantinos Sirignano Justin // *Journal of computational physics.* — 2018. — Vol. 375. — Pp. 1339–1364.

64. *Regazzoni, Francesco.* Machine learning for fast and reliable solution of time-dependent differential equations / Francesco Regazzoni, Luca Dede', Alfio Quarteroni // *J. Comput. Phys.* — 2019. — Vol. 397.

65. *E, Weinan.* The Deep Ritz Method: A Deep Learning-Based Numerical Algorithm for Solving Variational Problems / Weinan E, Bing Yu // *Communications in Mathematics and Statistics.* — 2018. — Vol. 6, no. 1. — Pp. 1–12.

66. An energy approach to the solution of partial differential equations in computational mechanics via machine learning: Concepts, implementation and applications / E. Samaniego, C. Anitescu, S. Goswami et al. // *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering.* —

2020. — Vol. 362. — P. 112790.

67. *Lagaris, I.E.* Artificial neural networks for solving ordinary and partial differential equations / I.E. Lagaris, A. Likas, D.I. Fotiadis // *IEEE Transactions on Neural Networks*. — 1998. — Vol. 9, no. 5. — Pp. 987–1000.

68. *Repin, Sergey I.* A Posteriori Estimates for Partial Differential Equations / Sergey I. Repin. — De Gruyter, 2008. <https://doi.org/10.1515/9783110203042>.

69. *А. В. Музалевский, С. И. Репин.* Апостериорный контроль точности приближенных решений краевых задач, полученных с помощью нейронных сетей / С. И. Репин А. В. Музалевский // *Зан. научн. сем. ПОМИ*. — 2021. — Vol. 499. — Pp. 77–104.

70. Deactivation dynamics of vibrationally excited nitrogen molecules by nitrogen atoms. Effects on non-equilibrium vibrational distribution and dissociation rates of nitrogen under electrical discharges / I. Armenise, M. Capitelli, E. Garcia et al. // *Chemical Physics Letters*. — 1992. — Vol. 200, no. 6. — Pp. 597–604.

71. Calculation of Electron Energy Distribution Functions From Electron Swarm Parameters Using Artificial Neural Network in SF<sub>6</sub> and Argon / Süleyman Tezcan, M. Akcayol, Ozgur Cemal Ozerdem, Mustafa Dincer // *Plasma Science, IEEE Transactions on*. — 2010. — 10. — Vol. 38. — Pp. 2332 – 2339.

72. 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.

73. *Istomin, V.* PAINeT: Implementation of neural networks for transport coefficients calculation / V Istomin, E Kustova // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2021. — jul. — Vol. 1959, no. 1. — P. 012024. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1959/1/012024>.

74. *Бушмакова, М.А.* Моделирование скорости колебательной релаксации с помощью методов машинного обучения / М.А. Бушмакова, Е.В. Кустова // *Вестник Санкт-Петербургского*

университета. Математика. Механика. Астрономия. — 2022. — апр. — Vol. 9, no. 1. — Pp. 113–125.

75. Campoli, L. Assessment of machine learning methods for state-to-state approaches / L. Campoli, E. Кустова, P. Maltseva // *Mathematics*. — 2022. — Vol. 10, no. 6.

76. 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.

77. Г., Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Герцберг Г. — Москва. Иностранная литература, 1949. — P. 647.

78. Courtoy, C.P. Spectres de Vibration-Rotation de Molecules Simples Diatomiques et Polyatomiques avec Long Parcours d'absorption. XII. Le Spectre de  $C^{12}O_2^{16}$  entre 3500 et 8000  $\text{cm}^{-1}$  et les Constantes Moleculaires de cette Molecule / C.P. Courtoy // *Can. J. Phys.* — 1957. — Vol. 35, no. 5. — P. 608.

79. Ачасов, О.В. Диагностика неравновесных состояний в молекулярных лазерах / О.В. Ачасов, Н.Н. Кудрявцев, С.С. Новиков. — Минск : Наука и техника, 1985. — P. 208.

80. Кустова, Е.В. Описание неравновесной кинетики в многоатомных газах / Е.В. Кустова, Е.А. Нагнибеда, Л.А. Пузырева. — СПб: Издательство Санкт-Петербургского университета, 2016. — P. 96.

81. Park, C. Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics / C. Park. — New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: J.Wiley and Sons, 1990.

82. State-to-State Kinetic Modeling of Dissociating and Radiating Hypersonic Flows / E. Josyula, J.M. Burt, E.V. Kustova et al. // *AIAA Paper*. — AIAA SciTech, 53d Aerospace Sciences Meeting, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 5-9 January 2015, Kissimmee, Florida. — Vol. 2015-0475. — doi:10.2514/6.2015-0475.

83. Vibrational relaxation of carbon dioxide in state-to-state and multi-temperature approaches / O. Kunova, A. Kosareva, E. Kustova, E. Nagnibeda // *Phys. Rev. Fluids*. — 2020. — Dec. — Vol. 5. — P. 123401. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevFluids.5.123401>.

84. Gorikhovskii, V. Contributions of VT and VV exchanges to the CO<sub>2</sub> relaxation in the full state-to-state modeling / V Gorikhovskii, E Nagnibeda // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. — 2020. — Vol. 927, no. 1. — P. 012007.

85. 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, 1965. — P. 484.

86. Taylor, R.L. Survey of vibrational relaxation data for process important in the CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> laser system / R.L. Taylor, S. Bitterman // *Rev. Mod. Phys.* — 1969. — Vol. 41, no. 1. — P. 26.

87. Ачасов, О.В. Константы колебательного энергообмена в лазерно-активных средах CO<sub>2</sub>-ГДЛ с добавками O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и CO. Препринт №16 / О.В. Ачасов, Д.С. Рагозин. — Минск, Белоруссия: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, 1986.

88. Radiation of CO<sub>2</sub> – N<sub>2</sub> – Ar mixture in a shock wave: experiment and modeling / S. Losev, P. Kozlov, L. Kuznezova et al. — Vol. 426 of *Proceeding of the Third European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles*. — Noordwijk: ESTEC, 1998. — Pp. 437–444.

89. Vibrational Relaxation of Carbon Dioxide in Various Approaches / O. Kunova, A. Kosareva, E. Kustova, E. Nagnibeda // *Physical Review Fluids*. — 2020. — Vol. 5. — P. 123401.

90. 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. — P. 026105.

91. Blauer, J.A. A Survey of Vibrational Relaxation Rate Data for Processes Important to CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Infrared Plume Radiation / J.A. Blauer, G.R. Nickerson // *AIAA Paper*. — 1974. — Vol. 74-536.



92. *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.

93. *Makarov, V.N.* Application of the database of physical-chemical processes for the creation of the equations set for gases with chemical reactions and vibrational relaxation / V.N. Makarov, S.A. Losev // *Khim. Fizika.* — 1997. — Vol. 16, no. 5. — Pp. 29–43. — (In Russian).

94. O-O<sub>2</sub> state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations / F. Esposito, I. Armenise, G. Capitella, M. Capitelli // *Chem. Phys.* — 2008. — Vol. 351, no. 1–3. — Pp. 91–98.

95. *Andrienko, Daniil A.* High fidelity modeling of thermal relaxation and dissociation of oxygen / Daniil A Andrienko, Iain D Boyd // *Phys. Fluids.* — 2015. — Vol. 27, no. 11. — P. 116101.

96. *Pogosbekyan, M.Y.* Simulation of the Oxygen Dissociation Reaction under Thermally Nonequilibrium Conditions: Models, Trajectory Calculations, and the Experiment / M.Y. Pogosbekyan, A.L. Sergievskaya // *Russian Journ. Phys. Chem. B.* — 2018. — Vol. 12, no. 2. — Pp. 208–218. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85047854059&doi=10.1134>.

97. *Clary, D.C.* Ab initio calculations of vibrational relaxation rate coefficients for the collisions of CO<sub>2</sub> with helium and neon atoms / D.C. Clary // *Chem. Phys.* — 1982. — Vol. 65. — Pp. 247–257.

98. *Armenise, I.* Mechanisms of Coupled Vibrational Relaxation and Dissociation in Carbon Dioxide / I. Armenise, E. Kustova // *J. Phys. Chem. A.* — 2018. — Vol. 122. — Pp. 5107–120.

99. *Bray, K.N.C.* Vibrational relaxation of anharmonic oscillator molecules: relaxation under isothermal conditions / K.N.C. Bray // *J. Phys. B. (Proc. Phys. Soc.)*. — 1968. — Vol. 1, no. 2. — P. 705.

100. 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.

101. *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.

102. *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.

103. *Gimelshein, Sergey F.* Application of the 3D Forced Harmonic Oscillator Model in the DSMC Method / Sergey F. Gimelshein, Ingrid J. Wysong, Igor V. Adamovich // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. — 2018. — Vol. 32, no. 4. — Pp. 882–891.

104. *Vargas, João.* Heavy Particle Impact Vibrational Excitation and Dissociation Processes in CO<sub>2</sub> / João Vargas, Bruno Lopez, Mário Lino da Silva // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2021. — Vol. 125, no. 2. — Pp. 493–512.

105. *Fletcher, Roger.* Practical Methods of Optimization / Roger Fletcher. — 1988.

106. *Levenberg, Kenneth.* A method for the solution of certain non-linear problems in least squares / Kenneth Levenberg // *Quarterly of Applied Mathematics*. — 1944. — Vol. 2. — Pp. 164–168.

107. *Fletcher, R.* Function minimization by conjugate gradients / R. Fletcher, C. M. Reeves // *The Computer Journal*. — 1964. — Vol. 7, no. 2. — Pp. 149–154.

108. *Гориховский, В.И.* Алгоритмы вычисления коэффициентов скорости энергообменов при столкновениях молекул углекислого газа / В.И. Гориховский, О.В. Кунова, Е.А. Нагнибеда // *Материалы XXI Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2019)*. — Москва: Изд-во МАИ, 2019. — Pp. 442–444.

109. *Гориховский, В.И.* Коэффициенты скорости переходов колебательной энергии при столкновениях молекул углекислого газа: оптимизация вычислений / В.И. Гориховский,

Е.А. Нагнибеда // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия.* — 2019. — Vol. 6, no. 4. — Pp. 659–671.

110. *Гориховский, В.И.* Влияние VT- и VV-обменов на заселенности колебательных уровней в процессе релаксации CO<sub>2</sub> / В.И. Гориховский, Е.А. Нагнибеда // *Материалы XI–II Международной конференции по прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (АММАГ'2020).* — Москва: Изд-во МАИ, 2020. — Pp. 417–418.

111. *Гориховский, В.И.* Оптимизация моделирования колебательной кинетики углекислого газа в полном поуровневом приближении / В.И. Гориховский, Е.А. Нагнибеда // *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия.* — 2020. — Vol. 7, no. 3. — Pp. 527–538.

112. *Karniadakis, George Em.* Parallel Scientific Computing in C and MPI: A Seamless Approach to Parallel Algorithms and their Implementation / George Em Karniadakis, Robert M. Kirby II. — Cambridge University Press, 2003.

113. *Гориховский, В.И.* Нейронные сети в решении дифференциальных уравнений / В.И. Гориховский, Т.О. Евдокимова, В.А. Полетарский // *Материалы XXII Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2021).* — Москва: Изд-во МАИ, 2021. — Pp. 111–113.

114. *Campoli, L.* Assessment of Machine Learning Methods for State-to-State Approach in Nonequilibrium Flow Simulations / L. Campoli, E. Kustova, P. Maltseva // *Mathematics.* — 2022. — Vol. 10, no. 6. — P. 928.

115. *Гориховский, В.И.* Применение нейронных сетей для вычисления релаксационных членов в задаче моделировании кинетики углекислого газа / В.И. Гориховский, А.А. Косарева, Е.В. Кустова // *Тезисы 19-ой Международной конференции «Авиация и космонавтика».* — Москва: Изд-во МАИ, 2020. — P. 543.

116. *Cybenko, George*. Approximations by superpositions of a sigmoidal function / George Cybenko // *Mathematics of Control, Signals and Systems*. — 1989. — Vol. 2. — Pp. 183–192.

117. *Spiridonov, Maxim V*. Diagnostics of the active medium of a waveguide CO<sub>2</sub> laser: Vibrational distributions and plasma-chemical processes / Maxim V. Spiridonov, Susan McKenna-Lawlor, Sergey Y. Savinov // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 1994. — Vol. 52, no. 5. — Pp. 621–630.

118. Effect of oxygen atoms on the vibrational kinetics of CO<sub>2</sub> 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. — Vol. 54, no. 9. — P. 095208.

119. *Гориховский, В.И.* Численное моделирование кинетики CO<sub>2</sub> за фронтом ударной волны в полном поуровневом приближении / В.И. Гориховский, Е.А. Нагнибеда // Материалы XXII Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2021). — Москва: Изд-во МАИ, 2021. — Pp. 344–346.

120. *Гориховский, В.И.* Моделирование кинетики углекислого газа за фронтом ударной волны в полном поуровневом приближении / В.И. Гориховский, Е.А. Нагнибеда // IX Поляховские чтения. Материалы международной научной конференции по механике. Санкт-Петербургский государственный университет. — Санкт-Петербург: 2021. — Pp. 255–258.

121. A Massively Parallel Algorithm for the Approximate Calculation of Inverse P-th Roots of Large Sparse Matrices / Michael Lass, Stephan Mohr, Hendrik Wiebeler et al. // *Proceedings of the Platform for Advanced Scientific Computing Conference*. — PASC '18. — ACM, 2018. — Pp. 7:1–7:11.

122. *Alsmeyer, H*. Density profiles in argon and nitrogen shock waves measured by the absorption of an electron beam / H. Alsmeyer // *J. Fluid. Mech*. — 1976. — Vol. 74. — Pp. 497–513.

**Публикации по теме диссертации**

1\*. *Гориховский В.И., Нагнибеда Е.А.* Коэффициенты скорости переходов колебательной энергии при столкновениях молекул углекислого газа: оптимизация вычислений // Вестник СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия, 2019. Т.6, № 6. С. 659–971. *Перевод: Vestnik of the St. Petersburg University: Mathematics.* 2019. Т. 52. № 4. С. 428-435.

2\*. *Гориховский В.И., Нагнибеда Е.А.* Оптимизация моделирования колебательной кинетики углекислого газа в полном поуровневом приближении // Вестник СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия, 2020. Т.7, № 3. С. 527–538. *Перевод: Vestnik of the St. Petersburg University: Mathematics.* 2020. Т. 53. № 3. С. 358–365.

3\*. *Gorikhovskii V., Naghibeda E.* Contributions of VT and VV exchanges to the CO<sub>2</sub> relaxation in the full state-to-state modeling // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — 2020. — Vol. 927, no. 1. — P. 012007.

4\*. *Гориховский В.И., Кунова О.В., Нагнибеда Е.А.* Алгоритмы вычисления коэффициентов скорости энергообменов при столкновениях молекул углекислого газа // В сборнике: Материалы XXI Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2019). Материалы конференции. Москва, изд-во МАИ. 2019. С. 442-444.

5\*. *Гориховский В.И., Косарева А.А., Кустова Е.В.* Применение нейронных сетей для вычисления релаксационных членов в задаче моделировании кинетики углекислого газа // В книге: 19-я Международная конференция «Авиация и космонавтика». Тезисы 19-ой Международной конференции. Москва, 2020. С. 543.

6\*. *Гориховский В.И., Нагнибеда Е.А.* Влияние VT- И VV-обменов на заселенности колебательных уровней в процессе релаксации CO<sub>2</sub> // В сборнике: Материалы XIII Международной конференции по прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (АММАГ'2020). Москва, изд-во МАИ. 2020. С. 417-418.

7\*. *Гориховский В.И., Нагнибеда Е.А.* Численное моделирование кинетики CO<sub>2</sub> за фронтом ударной волны в полном поуровневом приближении // В сборнике: Материалы XXII Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2021). Материалы конференции. Москва, изд-во МАИ. 2021. С. 344-346.

8\*. *Гориховский В.И., Евдокимова Т.О., Полетарский В.А.* Нейронные сети в решении дифференциальных уравнений // В сборнике: Материалы XXII Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2021). Материалы конференции. Москва, изд-во МАИ. 2021. С. 111-113.

9\*. *Гориховский В.И., Нагнибеда Е.А.* Моделирование кинетики углекислого газа за фронтом ударной волны в полном поуровневом приближении // В сборнике: IX Поляховские чтения. Материалы международной научной конференции по механике. Санкт-Петербургский государственный университет. Санкт-Петербург, 2021. С. 255-258.

### **Личный вклад автора в публикации**

В совместных публикациях научному руководителю Е.А. Нагнибеда принадлежат теоретические модели неравновесной газовой динамики, постановка задачи и обсуждение результатов. В работе [4\*] О.В. Куновой принадлежит реализация модели поуровневой кинетики в пакете MatLab. В работе [5\*] А.А. Косаревой принадлежит реализация многотемпературных моделей кинетики углекислого газа в пакете MatLab. В работе [8\*] соавторам принадлежит обучение нейронных сетей и обсуждение результатов.

Во всех работах автору диссертации принадлежит построение регрессионных моделей коэффициентов скорости переходов колебательной энергии, разработка вычислительных схем, развитие нейросетевых подходов, разработка и реализация программного кода, анализ результатов, подготовка текста статей.

SAINT PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Manuscript copyright

Viacheslav I. Gorikhovskii

**Efficient Computational Approaches to Modeling the  
Kinetics of Carbon Dioxide**

1.1.9. Mechanics of liquid, gas and plasma

Dissertation is submitted for the degree  
of Candidate of Physics and Mathematics

Translation from Russian

Supervisor:  
Professor, Doctor of Science in Physics and Mathematics  
Ekaterina A. Nagnibeda

Saint Petersburg  
2022

2  
**CONTENT**

INTRODUCTION . . . . .	4
Overview of the current state of the issue . . . . .	4
General characteristics and structure of work . . . . .	8
1 Algorithms for calculating the energy transition rate coefficients and relaxation terms for the CO <sub>2</sub> molecule . . . . .	13
1.1 Characteristics of the CO <sub>2</sub> molecule . . . . .	13
1.2 Channels of vibrational relaxation of carbon dioxide . . . . .	17
1.3 Models of various complexity for describing non-equilibrium flows of carbon dioxide . . . . .	19
1.3.1 State-to-state approximation . . . . .	19
1.3.2 Hybrid multi-temperature model . . . . .	22
1.4 Rate coefficients of intramode and intermode vibrational energy exchanges . . . . .	26
1.5 Regression methods for improving the performance of calculating reaction rate coefficients . . . . .	29
1.6 Parallel Algorithms for Calculating Relaxation Terms . . . . .	33
1.7 Conclusion of chapter 1 . . . . .	38
2 Optimization of methods for modeling spatially homogeneous relaxation of CO <sub>2</sub> . . . . .	39
2.1 Formulation of the problem in full state-to-state approximation . . . . .	39
2.2 Extended Gear Method . . . . .	40
2.3 Adaptive time step . . . . .	42
2.4 AT-EBDF parallel version . . . . .	43
2.5 Numerical experiment . . . . .	44
2.6 The problem of spatially homogeneous relaxation of carbon dioxide in the hybrid multi-temperature approximation . . . . .	47
2.7 Application of neural networks for solving differential equations . . . . .	49
2.8 Artificial intelligence methods for computing relaxation terms	50
2.9 Comparison of simulation results . . . . .	55
2.10 Conclusion of chapter 2 . . . . .	66



3	Non-equilibrium flows of carbon dioxide behind shock waves . . . .	68
3.1	Formulation of the problem in full state-to-state approximation . . . . .	68
3.2	Formulation of the problem in the four-temperature approximation . . . . .	70
3.3	Decision Methods . . . . .	71
3.4	Results of numerical simulation . . . . .	72
3.5	Conclusion of chapter 3 . . . . .	77
	Conclusion . . . . .	79
	REFERENCES . . . . .	82
	Appendix . . . . .	96
	Publications on the topic of the dissertation . . . . .	96
	Personal contribution of the author to the publication . . . . .	97

# 4 INTRODUCTION

## **Overview of the current state of the issue**

Modeling the nonequilibrium kinetics of carbon dioxide is one of the promising problems of modern physical mechanics. The study of nonequilibrium processes in carbon dioxide flows and their influence on the flow parameters is necessary for solving problems of space aerodynamics, including the entry of space vehicles into the atmospheres of Mars and Venus. On the other hand, carbon dioxide is the main undesirable product of human technogenic activity, therefore, in order to improve the ecological situation, effective methods of its decomposition into components are needed. In addition, carbon dioxide is actively used in low-temperature plasma chemistry and laser technologies. Important differences from modeling the kinetics of air mixtures are the complex mechanisms of vibrational energy exchanges and the insufficient amount of experimental data to describe the CO<sub>2</sub> molecule. The presence of several thousand coupled vibrational states makes detailed state-to-state modeling extremely demanding on computational resources and, therefore, leads to the need to develop modern numerical methods and optimize them.

The study of the kinetics of carbon dioxide began to develop actively in the sixties of the last century and since then has found many applications in various fields. Modern lasers [1, 2, 3] use theories of continuous and pulsed systems, which are based primarily on a detailed consideration of the relevant molecular physics, gas kinetics, CO<sub>2</sub> excitation and relaxation processes. Astrophysicists are actively studying interstellar molecular clouds CO<sub>2</sub> [4, 5] to develop the theory of evolution of protostars and comets [6]. In the development of modern materials, processing in CO<sub>2</sub> plasma is used, while in order to avoid excessive destructiveness of the plasma flow, it is necessary to study its characteristics [7, 8]. Both theoretical [9, 10, 11, 12] and experimental [13, 14, 15, 16] questions related to the entry of aircraft into the atmosphere of Mars and Venus are extremely topical. Leading scientific centers deal with the issues of carbon dioxide conversion using low-

temperature discharge plasma and energy pumping into vibrational modes [17, 18, 19, 20, 21, 22].

The kinetic theory [23] is the most appropriate tool for constructing reliable theoretical models of nonequilibrium flows, taking into account physical and chemical transformations. The use of the kinetic theory of gases makes it possible to build and complete mathematical models of the flow under conditions of various deviations from equilibrium. This closure was first carried out by Chapman and Enskog [24] for gases without internal structure. Subsequently, there were attempts to take into account the excitation of internal degrees of freedom when calculating the transport coefficients [25]. In the works of the 1960s-1970s, descriptions of gases with only a slight deviation from equilibrium [26, 27, 28] were considered. Such models are inapplicable for larger deviations from equilibrium, in which energy exchanges and chemical reactions can proceed simultaneously. The study of nonequilibrium processes with different velocities made it possible to study strongly nonequilibrium flows by jointly considering the transport and relaxation equations [23].

Multi-temperature models for the first time made it possible to take into account strong non-equilibrium, which led to the consideration of quasi-stationary vibrational distributions [29, 1]. On the basis of these works, a theory of transfer processes [30] was constructed, and studies of the kinetics and heat transfer behind strong shock waves [31] were carried out. A number of experiments on the study of vibrational kinetics have shown that, under conditions of pumping energy into vibrational degrees of freedom, the distributions of molecules can differ greatly from the Boltzmann and Trivelpiece distributions, which leads to the need to use a more detailed model based on equations for the populations of vibrational levels — the state-to-state approach [23, 32, 11, 33]. This approach makes it possible to study various flows in gases, such as flows behind shock waves, in the boundary layer [34, 35], in nozzles [36, 37, 38], etc. Application of the state-to-state approach to study the kinetics of carbon dioxide for the first time proposed in [39] for several lower vibrational states, and in full formulation in [32, 40]. Modeling the state-to-state kinetics of carbon dioxide is hampered primarily

by computational costs due to the need to solve a system consisting of thousands of equations. Another difficulty is the need to calculate a huge number of coefficients of energy transition rates from one energy level to another, characterizing the kinetics of CO<sub>2</sub> oscillations. For their calculation, semi-empirical methods are used, as well as calculations based on the Schwarzs-Slavsky Herzfeld (SSH) theory obtained from the approximate first-order perturbation theory [41]. More accurate calculations of the energy transfer rate coefficients can be provided using the theory of forced harmonic oscillator (FHO) [42, 43, 44] or methods of quantum mechanical and quasi-classical trajectory calculations [45, 46, 47, 48].

The need to reduce computational costs when simulating nonequilibrium CO<sub>2</sub> flows led to the construction of several multi-temperature models that take into account intermode exchange and anharmonicity [49, 50, 51, 44]. The main problem in the use of multitemperature models is the correct simulation of the rate of vibrational relaxation, taking into account various types of energy exchange. In the hybrid four-temperature model developed in [52], it is proposed to calculate the relaxation terms based on the averaged state-to-state rates of processes, because of this, the model retains accuracy, but loses computational efficiency. One of the main areas of research in this dissertation work is devoted to improving the performance of calculations using the [52] model.

In the numerical simulation of the kinetics of carbon dioxide, the problem of the rigidity of the systems of equations arises. When solving such systems, the numerical method used must be accurate and have a wide stability region [53]. In recent years, much research has focused on the development of numerical methods based on the highly stable inverse differentiation formula (BDF) introduced by Gear (BDF) [54]. The most used modifications are based on the numerical differentiation formula NDF [55]. Another approach to modification, which has low computational complexity, is to predict the value of the finite difference of the order of  $(k + 1)$  [56], due to which the method becomes more accurate, almost maintaining stability. An extension of this approach is the Extended Gear Method (EBDF) and the Modified Extended Gear Method (MEBDF) [57, 58, 59]. Both methods use

two-point predictions and implicit multi-step adjustment to achieve stability [60]. Finally, the best results are shown by a complex algorithm in which predictions in the extended Gear method are performed using the NDF approximation [61, 62]. This approach is used in the present work, has high accuracy and efficiency, and also allows for the possibility of parallelization.

Along with traditional numerical methods, in recent years, an approach has gained popularity that consists in training neural networks in order to use them as a solver of systems of differential equations [63, 64, 65, 66, 67]. In such methods, neural networks are trained on the basis of a number of numerical solutions to a system of differential equations and allow one to efficiently calculate solutions to systems for various sets of input parameter conditions with a high degree of reliability [68, 69]. Although this approach is inapplicable in solving the problem of level kinetics due to the high dimensionality of the system, it seems promising to use it for multitemperature models.

In addition to the explicit use of neural networks for solving systems of differential equations, machine learning methods can be used to find local flow parameters or to approximate various characteristics. Thus, in [70], neural networks were used to interpolate the quantum exchange rate coefficients in nitrogen and chemical reaction rates in for the kinetics of the excimer laser for the HCl molecule, to simulate the XeCl laser [71] and to find the transfer coefficients for helium, argon, and in air mixture [72, 73]. [74] considered the applicability of such machine learning methods as k-nearest neighbors (k-NN), regression analysis, and gradient boosting to the problem of modeling the rate of vibrational relaxation in an O<sub>2</sub>-O mixture. For the N<sub>2</sub>-N mixture, [75] considered an even wider range of approaches including support vector machine (SVM), k-NN, Gaussian process analysis, regression analysis (GP), random forest (RF), extra random trees (ERT), multilayer perceptron networks (MLP), etc. However, when modeling the kinetics of carbon dioxide, the use of machine learning methods in the literature was practically not found. The only attempt was in [76] and related to the spectral clustering of energy levels.

This work is devoted to the issues of increasing the productivity of numerical simulation of nonequilibrium kinetics based on the full state-to-state and hybrid four-temperature approximations. Regression analysis methods are proposed for efficient calculation of the coefficients of energy transition rates and relaxation rates. Numerical methods and methods based on machine learning have been developed for solving the equations of state-to-state oscillatory kinetics of carbon dioxide. An analysis of the accuracy and efficiency of these approaches is carried out in the framework of solving the problem of modeling spatially homogeneous relaxation and the problem of the flow of carbon dioxide behind a plane shock wave.

### **General characteristics and structure of work**

Relevance of the topic is due to the need to create software tools for studying complex vibrational kinetics in carbon dioxide flows. Carbon dioxide is the main component of the Martian atmosphere, therefore, information on gas-dynamic processes, taking into account the nonequilibrium CO<sub>2</sub> kinetics, is necessary for modeling the entry of space vehicles into the Martian atmosphere. Carbon dioxide is also one of the main undesirable products of human technogenic activity, and its conversion is one of the most important tasks of modern industry and ecology. New methods of carbon dioxide conversion using low-temperature plasma are based on the excitation of the antisymmetric mode of CO<sub>2</sub> vibrations, therefore, obtaining reliable information about the nature of vibrational relaxation and the role of intermode exchange is necessary when developing technologies for reducing the carbon dioxide content in the atmosphere.

#### Goal of work:

a) Development of efficient algorithms for calculating the rate coefficients of intramode and intermode transitions of vibrational energy in carbon dioxide using regression methods and parallel computing.

б) Improving the performance of numerical schemes for solving the equations of detailed state-to-state vibrational kinetics, implementing the developed methods in the program code.

в) Development of a neural network approach to improve the performance of calculating vibrational relaxation rates in various carbon dioxide modes; implementation of the developed approach and evaluation of its effectiveness.

г) Simulation of spatially homogeneous relaxation of carbon dioxide, taking into account intramode and intermode exchanges of vibrational energy within the full level and hybrid multitemperature approaches, as well as using neural networks; study of the features of the relaxation process under various conditions.

д) Numerical modeling of carbon dioxide flows behind a plane shock wave, taking into account various relaxation channels in full state-to-state and hybrid multi-temperature approximations; assessment of the accuracy and efficiency of the neural network method in solving a one-dimensional problem.

Reliability of the results is determined by the use of rigorous theoretical models of non-equilibrium flows based on the kinetic theory of gases, and well-proven numerical methods for solving stiff systems of differential equations; comparing results obtained with different approaches; systematic estimates of the errors of approximation formulas and results obtained within the framework of the neural network approach; agreement between the results of modeling the kinetics of carbon dioxide and the results of other authors.

Scientific novelty of the research is as follows:

а) Regression analysis methods are applied to obtain a complete set of rate coefficients for intramode and intermode exchanges of vibrational energy in carbon dioxide.

б) Possibilities of parallel calculation of vibrational relaxation rate in full state-to-state approximation are studied.

в) For the first time a stage-by-stage optimization of numerical simulation of non-equilibrium flows using a state-to-state approximation was carried out; optimization includes reducing the dimension of the system of

differential equations with the subsequent use of neural networks to calculate the averaged relaxation terms in the resulting equations.

r) An analysis of the accuracy and performance of the neural network approach in the numerical simulation of non-equilibrium carbon dioxide flows with several vibrational relaxation mechanisms has been carried out.

Scientific value of the dissertation is as follows:

— A method for obtaining approximations of the rate coefficients of nonequilibrium physical and chemical processes based on regression analysis is proposed; this method can be applied to arbitrary data sets obtained from experiment or theoretical models of varying complexity.

— A parallel data structure is proposed for optimal calculation of vibrational energy transition coefficients in complex polyatomic molecules.

— A neural network method for calculating the averaged per-level vibrational relaxation rates has been developed, suitable for use in multi-temperature models; this method can be easily generalized to the case of more complex kinetic schemes taking into account chemical reactions.

— Numerical modeling of the zero-dimensional problem and one-dimensional carbon dioxide flows was carried out taking into account the full level kinetics and reduced hybrid approaches; the applicability of simplified models and the possibility of a significant increase in the efficiency of numerical calculations are shown.

Practical value of the dissertation is as follows:

— A significant increase in performance has been achieved in the numerical simulation of zero-dimensional and one-dimensional problems of gas dynamics, taking into account the complex mechanisms of detailed state-to-state oscillatory kinetics of carbon dioxide.

— Recommendations are given on the choice of algorithms for parallel computing to obtain a complete set of rate coefficients for vibrational energy exchanges in polyatomic gases, including up to several million elements.

— A program code has been developed for numerical simulation of nonequilibrium carbon dioxide flows, which implements parallel algorithms



and a neural network approach to calculating the rate of vibrational relaxation of various modes.

Provisions submitted for defense:

a) Approximations of the rate coefficients of carbon dioxide vibrational energy transitions based on regression analysis.

б) Parallel data structure that allows to significantly optimize the calculation of the full set of vibrational energy exchange rate coefficients for polyatomic molecules.

в) A method for calculating the averaged per-level rates of vibrational relaxation based on a neural network approach; The proposed method significantly increases the productivity of numerical simulation of nonequilibrium flows of polyatomic gases in the framework of a hybrid multitemperature approach, while retaining the main advantages of state-to-state simulation.

г) Results of numerical simulation of nonequilibrium carbon dioxide kinetics in the problem of spatially homogeneous relaxation; assessing the accuracy and efficiency of hybrid models supplemented with neural networks for calculating the rate of oscillatory relaxation.

д) Results of numerical simulation of carbon dioxide flows behind plane shock waves using full state-to-state and hybrid multi-temperature approaches.

Publications. The results presented in the dissertation were published in papers [1\*–9\*], of which 2 in journals included in the list of peer-reviewed scientific journals recommended by the Higher Attestation Commission, 1 — in peer-reviewed publications, indexed in the international citation database Scopus, 6 — in conference proceedings indexed in the RSCI. The author's personal contribution to the preparation of publications is described in Appendix 3.5.

Approbation of results. The results of the dissertation reported at Russian and international conferences:

- a) 8th European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS), Madrid, 2019;
- б) XXI International Conference on Computational Mechanics and Modern Applied Software Systems (VMSPPS'2019), Alushta, 2019;
- в) 13th All-Russian school-seminar "Aerophysics and physical mechanics of classical and quantum systems" AFM-2019 (Moscow, 2019);
- г) 19th International Conference "Aviation and Cosmonautics Moscow, 2020;
- д) XIII XIII International Conference on Applied Mathematics and Mechanics in the Aerospace Industry (AMMAI'2020), Alushta 2020;
- e) International Conference on Mechanics "Ninth Polyakhov Readings", St. Petersburg, 2021;
- ж) XXII International Conference on Computational Mechanics and Modern Applied Software Systems (VMSPPS'2021), Alushta, 2021.

Thesis structure and volume. The dissertation consists of an introduction, 3 chapters, a conclusion, a bibliography of 118 titles, and an appendix. The total volume of the dissertation is 97 pages, including 38 figures and 5 tables.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 19-31-90059), the Russian Science Foundation (project 19-11-00041), and St. Petersburg State University (project 121082600050-5, Pure ID 93022273).

# 1 Algorithms for calculating the energy transition rate coefficients and relaxation terms for the CO<sub>2</sub> molecule

The first chapter considers the main properties of the CO<sub>2</sub> molecule and discusses the most probable channels for the vibrational relaxation of carbon dioxide. Models of various complexity for describing nonequilibrium CO<sub>2</sub> flows are considered. Various theoretical methods for calculating the rate coefficients of energy transitions are described and compared. A regression method is proposed for obtaining approximations of the transition rate coefficients and obtaining a complete set of required coefficients. Efficient parallel schemes for calculating relaxation terms in the equations of vibrational kinetics are considered.

## 1.1 Characteristics of the CO<sub>2</sub> molecule

Accounting for nonequilibrium kinetics in polyatomic molecules is of paramount importance in modeling nonequilibrium flows. Moreover, the kinetic theory of polyatomic molecules is described much worse than the theory of diatomic or monatomic gases. The main reason for this is the presence of several vibrational modes, which leads, on the one hand, to the appearance of additional relaxation channels that can significantly affect the gas flow, and, on the other hand, to an exponential increase in the number of energy levels depending on the number of modes, which significantly increases the computational costs for modeling.

Let us consider the CO<sub>2</sub> molecule in detail. Carbon dioxide is a polyatomic gas with a linear symmetrical structure. In the ground electronic state, the CO<sub>2</sub> molecule has three vibrational modes shown in Fig. 1.1: a symmetric valence mode (frequency  $\nu_1$ ), a doubly degenerate deformation mode (frequency  $\nu_2$ ), and an antisymmetric mode (frequency  $\nu_3$ ).

For a carbon dioxide molecule, the internal energy is expressed as the sum of its rotational ( $\varepsilon_j^{rot, i_1 i_2 i_3}$ ) and vibrational ( $\varepsilon_{i_1 i_2 i_3}^{vibr}$ ) energy:

$$\varepsilon_{i_1 i_2 i_3, j} = \varepsilon_j^{rot, i_1 i_2 i_3} + \varepsilon_{i_1 i_2 i_3}^{vibr}, \quad (1.1)$$

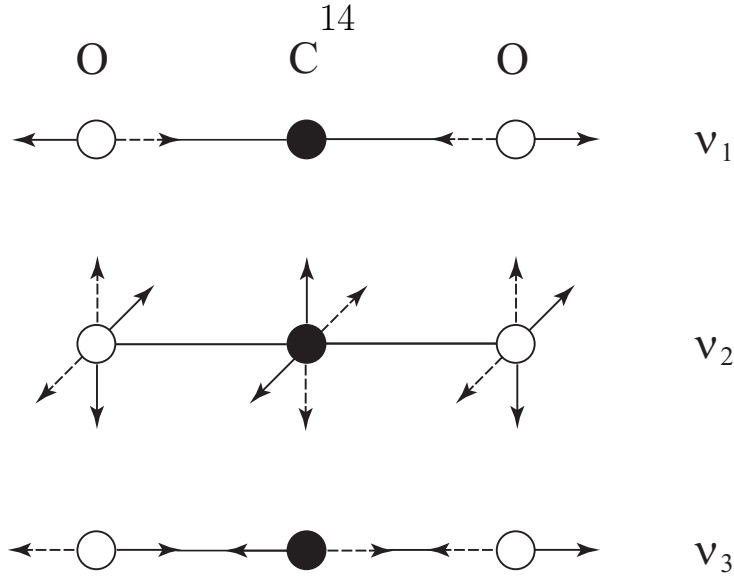


Fig 1.1 — Колебательные моды молекулы CO<sub>2</sub>

where  $i_1, i_2^l, i_3$  are vibrational quantum numbers corresponding to symmetric, deformation, and antisymmetric CO<sub>2</sub> modes,  $l$  is an additional quantum number describing the projection of the moment of deformation vibrations onto the axis molecules,  $j$  — rotational level.

In this paper, the anharmonic oscillator model is used to calculate the vibrational energy of a carbon dioxide molecule [77]. For this model, the vibrational energy of the CO<sub>2</sub> molecule at the energy level  $(i_1, i_2^l, i_3)$  is calculated by the formula:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{i_1 i_2^l i_3} = hc & \left( \sum_{m=1}^3 \omega_m^e \left( i_m + \frac{d_m}{2} \right) + \sum_{m=1}^3 \sum_{n \geq m}^3 x_{mn}^e \left( i_m + \frac{d_m}{2} \right) \left( i_n + \frac{d_n}{2} \right) + \right. \\
 & + \sum_{m=1}^3 \sum_{n \geq m}^3 \sum_{l \geq n}^3 y_{mnl}^e \left( i_m + \frac{d_m}{2} \right) \left( i_n + \frac{d_n}{2} \right) \left( i_l + \frac{d_l}{2} \right) \\
 & \left. + x_{ll}^e l^2 + \sum_{m=1}^3 y_{mll}^e i_m l^2 \right), \quad (1.2)
 \end{aligned}$$

where  $h$  is Planck's constant,  $c$  — the speed of light,  $\omega_m^e, x_{mn}^e, y_{mnl}^e$  — spectroscopic constants characterizing the frequency of vibrations and their anharmonicity,  $d_m$  is the degree of degeneracy of the  $m$ -th vibration. The values of the spectroscopic constants for the CO<sub>2</sub> molecule are given in the table 1.1. For non-degenerate oscillations  $d_m = 1$ , i.e.  $d_1 = d_3 = 1$ . The second mode of the CO<sub>2</sub> molecule is doubly degenerate, so  $d_2 = 2$ .

Table 1.1 — Spectroscopic constants of CO<sub>2</sub> molecules [78]

$\omega_m^0, \text{CM}^{-1}$	$x_{mn}^0, \text{CM}^{-1}$	$y_{mnl}^0, \text{CM}^{-1}$	$x_{ll}^0, \text{CM}^{-1}$
$\omega_1^0 = 1345.04$	$x_{11}^0 = -3.63$	$y_{111}^0 = 0.13$	$x_{11}^0 = x_{22}^0 =$
$\omega_2^0 = 667.25$	$x_{12}^0 = 3.44$	$y_{112}^0 = 0.08$	$= x_{33}^0 = 0.775$
$\omega_3^0 = 2361.71$	$x_{22}^0 = -0.635$	$y_{113}^0 = 0$	
	$x_{13}^0 = -19.28$	$y_{122}^0 = -0.07$	
	$x_{23}^0 = -12.51$	$y_{123}^0 = 0.02$	
	$x_{33}^0 = -12.56$	$y_{222}^0 = 0.01$	
		$y_{223}^0 = 0$	
		$y_{133}^0 = 0.07$	
		$y_{233}^0 = 0.01$	
		$y_{333}^0 = 0.015$	

To build multi-temperature models, the energy counting from the ground vibrational state (0.0<sup>0</sup>.0) is often used. Then the formula (1.2) is rewritten as:

$$\varepsilon_{i_1 i_2^l i_3} = \left( \varepsilon_{i_1 i_2^l i_3}^e - \varepsilon_{00^0 0}^e \right) = hc \left( \sum_{m=1}^3 \omega_m^0 i_m + \sum_{m=1}^3 \sum_{n \geq m}^3 x_{mn}^0 i_m i_n + \sum_{m=1}^3 \sum_{n \geq m}^3 \sum_{l \geq n}^3 y_{mnl}^0 i_m i_n i_l + x_{ll}^0 l^2 + \sum_{m=1}^3 y_{mll}^0 i_m l^2 \right). \quad (1.3)$$

For the CO<sub>2</sub> molecule, an important property is fulfilled, which consists in the fact that the frequency of the second mode is close in magnitude to half the frequency of the first mode:

$$\omega_1^0 \approx 2\omega_2^0 \quad (\omega_1^0 = 1345.04 \text{cm}^{-1}, \quad 2\omega_2^0 = 1344.5 \text{cm}^{-1}). \quad (1.4)$$

Such a resonance between frequencies causes a mutual perturbation of the vibrational terms, which is expressed in their displacement, is called the Fermi resonance and is described in [77, 79]. Resonant interaction occurs between states of the same symmetry:  $(i_1, i_2^l, i_3)$  and  $(i_1 - 1, i_2^l + 2, i_3)$ . As a result of this effect, in carbon dioxide molecules, a rapid exchange of quanta occurs

between the symmetric and deformation modes, leading to the establishment of a quasi-equilibrium distribution over the vibrational levels of these modes [50, 49, 80]. There are also resonances of higher orders. This type of resonance occurs in many molecules, for example, in COS, CS<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CD<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, etc.

As noted above, the anharmonic oscillator model is used to calculate the vibrational energy. In this case, the complete system of energy levels considered in modeling the kinetics of carbon dioxide is determined by the condition that the total energy of the three modes does not exceed the dissociation energy:

$$\varepsilon_{i_1 i_2 i_3} \leq D_{CO_2}, \quad (1.5)$$

where  $D_{CO_2} = 8.83859 \cdot 10^{-19}$  J is the dissociation energy of the molecule.

When the condition (1.5) is met, the numbers of the last excited levels of each mode of CO<sub>2</sub> molecules with the remaining modes unexcited are:  $l_{CO_2,1} = 34$ ,  $l_{CO_2,2} = 67$ ,  $l_{CO_2,3} = 20$ . The total system of energy levels contains less than  $l_{CO_2,1} \times l_{CO_2,2} \times l_{CO_2,3}$  excited states. However, even in this case, the number of levels taken into account is more than 8000 for an anharmonic oscillator, which makes modeling CO<sub>2</sub> flows in the full state-to-state approximation a computationally difficult task. In [40], a reduced model was used with the limitation of the vibrational spectrum by an energy of half the dissociation energy of the CO<sub>2</sub> molecule and a total number of vibrational states of about 1200. In this paper, both full and reduced systems of energy levels are considered.

In addition to the anharmonic oscillator model, the oscillatory motion of a carbon dioxide molecule can be described by a less accurate model of a harmonic oscillator. The use of such a model makes it possible to reduce the computation time, since only the first terms are preserved in the expansion (1.2) [77]:

$$\varepsilon_{i_1, i_2, i_3} = hc \sum_{m=1}^3 \omega_m^e \left( i_m + \frac{1}{2} \right). \quad (1.6)$$

For the model of a harmonic oscillator, the complete system of levels contains about 6000 vibrational states, which is somewhat less than for an anharmonic oscillator. However, for strong deviations from equilibrium, the use of the

harmonic oscillator model can lead to a decrease in the accuracy of the solution.

In this paper, we use the model of a rigid rotator, so the rotational energy does not depend on the vibrational one:

$$\varepsilon_j^{rot, i_1 i_2 i_3} = \varepsilon_j. \quad (1.7)$$

The conditions under which the influence of chemical reactions, ionization, electronic excitation and radiation processes on the flow characteristics can be ignored are also considered.

In the general case, the rotational energy of a polyatomic molecule depends on the type of symmetry of the molecule under consideration, and three main moments of inertia about three coordinate axes must be taken into account. For the carbon dioxide molecule, 1.1 shows the linear structure of the molecule. It follows from this that the carbon dioxide molecule has only two rotational degrees of freedom, corresponding to rotation about two mutually perpendicular axes and, accordingly, only one moment of inertia will have a non-zero value. Then the rotational energy of the CO<sub>2</sub> molecule using the rigid rotator model can be calculated by the formula [77, 80]:

$$\varepsilon_j = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I_c}, \quad (1.8)$$

where  $I_c$  is the moment of inertia of the molecule about the axis of rotation ( $I_c = 7.150128 \cdot 10^{-47}$  kg·m<sup>2</sup>).

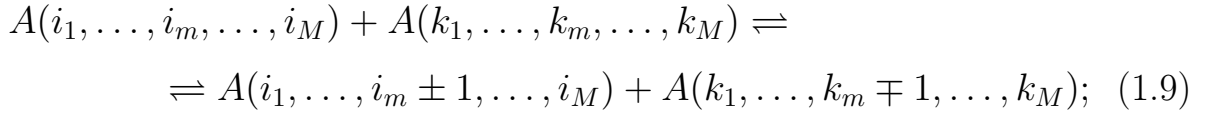
## 1.2 Channels of vibrational relaxation of carbon dioxide

In high-temperature carbon dioxide, many different processes can occur that lead to energy exchange, such as excitation of internal degrees of freedom, energy exchanges between different modes, as well as dissociation, recombination, ionization [81, 82]. The most computationally costly is the simulation of vibrational energy transitions in polyatomic molecules. Since the presented work is devoted to improving the performance of calculations, it is precisely the effective methods for modeling the vibrational relaxation of CO<sub>2</sub> that are considered in it. Therefore, conditions were chosen under which the influence of chemical reactions or electronic excitation of molecules on

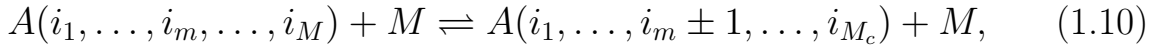
the flow parameters is small. That is, pure single-component carbon dioxide is considered. Despite such simple conditions, the computational complexity of modeling kinetics in a state-to-state approximation arises from the need to describe energy exchange processes for more than 8000 vibrational states.

In pure polyatomic carbon dioxide, the following types of energy exchange processes can occur:

- $VV_m$ -exchanges of vibrational energies within each  $m$ -th mode

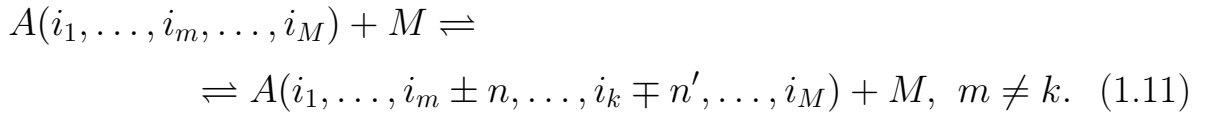


- $VT_m$ -exchanges of vibrational energy of each  $m$ -th mode with translational:



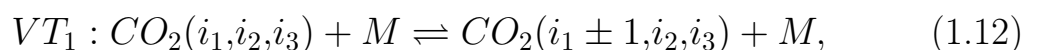
where  $M$  is an arbitrary collision partner that does not change its internal state;

- $VV_{m-k}$ -exchanges of vibrational energies between different modes within the same molecule:

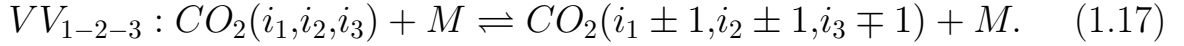
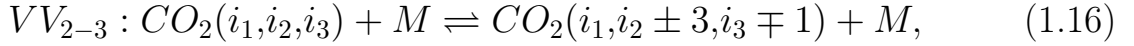
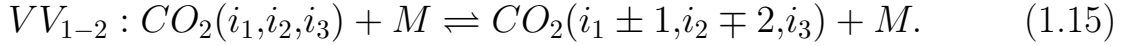
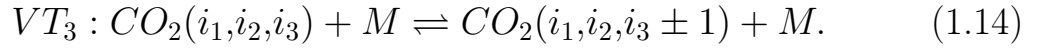
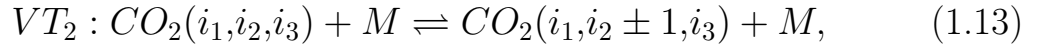


Each of the energy exchanges is a process, the rate of which depends on the cross sections of collisions of the corresponding types of molecules and the temperature of the gas in the flow. Depending on the conditions, the ratios of the characteristic times of the processes may differ.

When studying the kinetics of carbon dioxide, the energy exchange processes that make the greatest contribution to relaxation are [83, 84]  $VT$  exchanges of translational and vibrational energy in three vibrational modes and  $VV$  vibrational energy exchanges between modes of a carbon dioxide molecule colliding with inert partner  $M$ :







Exact models for the rate coefficients of these processes are the basis for reliable numerical simulation of nonequilibrium flows; their calculation and storage leads to large expenditures of computational resources. Velocity coefficient models and optimization of their calculation are discussed later in this chapter.

### 1.3 Models of various complexity for describing nonequilibrium flows of carbon dioxide

Let us consider a nonequilibrium flow of inviscid, nonheat-conducting carbon dioxide in the absence of chemical reactions. The degree of deviation from equilibrium is characterized by the ratios of the characteristic times of translational, rotational relaxation and various transitions of vibrational energy. To construct a closed macroscopic flow model based on the generalized Chapman–Enskog method, it is required to specify a hierarchy of characteristic times [23]. The more processes occur on the gas-dynamic scale, the more detailed model is required to describe the flow.

#### 1.3.1 State-to-state approximation

The state-to-state description is valid for the conditions under which the characteristic times satisfy the relation:

$$\tau_{tr} < \tau_{rot} \ll \tau_{vibr} \sim \theta, \quad (1.18)$$

$\tau_{tr}$ ,  $\tau_{rot}$ ,  $\tau_{vibr}$  — times of translational, rotational, and vibrational relaxation,  $\theta$  — time of change of flow macroparameters. Note that in the state-to-state description, all mechanisms of vibrational relaxation are related to slow processes.

A general method for constructing a closed flow model in the presence of fast and slow processes is built in [23], and as applied to carbon dioxide flows, in [49]. The set of macroparameters that give a closed description of the flow is chosen on the basis of a system of additive invariants of fast processes. In a state-to-state approximation, the set of macro parameters includes

- population of each vibrational level  $n_{i_1, i_2^l, i_3}$ ;
- gas velocity  $\mathbf{v}$ ;
- total specific energy  $U$ .

The system of transport equations for these variables is obtained from the Boltzmann equation and in the zeroth approximation of the generalized Chapman–Enskog method (for the case of an inviscid, non-heat-conducting gas) has the form:

$$\frac{dn_{i_1, i_2^l, i_3}}{dt} + n_{i_1, i_2^l, i_3} \nabla \cdot \mathbf{v} = R_{i_1, i_2^l, i_3}^{vibr}, \quad (1.19)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla p = 0, \quad (1.20)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + p \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (1.21)$$

where  $\rho$  is the gas density,  $p$  is the pressure, the relaxation term  $R_{i_1, i_2^l, i_3}^{vibr}$  describes the change in the populations of the vibrational levels of molecules as a result of vibrational energy exchanges, the values vibrational quantum numbers  $i_1$ ,  $i_2$ ,  $i_3$  change so that the total energy does not exceed the dissociation energy. The total specific energy includes the contributions of translational ( $E_{tr}$ ), rotational ( $E_{rot}$ ) and vibrational ( $E_{vibr}$ ) degrees of freedom, while translational and rotational energies are functions of temperature, and vibrational - - function of populations of vibrational levels:

$$U = E_{tr} + E_{rot} + E_{vibr}, \quad (1.22)$$

$$E_{tr} = \frac{3 k_B T}{2 m}, \quad E_{rot} = \frac{k_B T}{m}, \quad E_{vibr} = \frac{1}{\rho} \sum_{i_1, i_2, i_3} \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} n_{i_1, i_2, i_3},$$

$k_B$  — Boltzmann's constant,  $m$  — mass of the molecule.

The system of equations (1.19)–(1.21) is an analogue of the Euler equations for an inviscid, non-heat-conducting gas, supplemented by the

equations of detailed state-to-state kinetics. It should be noted that, in this approximation, the level populations are not described by quasi-stationary distributions (Boltzmann or Treanor), but are determined directly from the solution of the system of equations.

The relaxation terms characterizing the change in the population of vibrational levels as a result of  $VT$  and  $VV$  exchanges in  $\text{CO}_2$  molecules are calculated as the sum of relaxation terms for each of the classes of energy exchanges:

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr} = R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_1} + R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_2} + R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_3} + R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{1-2}} + R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{2-3}} + R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{1-2-3}}. \quad (1.23)$$

To find the values of the relaxation terms for each type of energy exchange, it is necessary to determine the rate of this process:

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_1} = n_{i_1-1, i_2, i_3} k_{i_1-1 \rightarrow i_1} + n_{i_1+1, i_2, i_3} k_{i_1+1 \rightarrow i_1} - n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_1 \rightarrow i_1-1} + k_{i_1 \rightarrow i_1+1}), \quad (1.24)$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_2} = n_{i_1, i_2-1, i_3} k_{i_2-1 \rightarrow i_2} + n_{i_1, i_2+1, i_3} k_{i_2+1 \rightarrow i_2} - n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_2 \rightarrow i_2-1} + k_{i_2 \rightarrow i_2+1}), \quad (1.25)$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VT_3} = n_{i_1, i_2, i_3-1} k_{i_3-1 \rightarrow i_3} + n_{i_1, i_2, i_3+1} k_{i_3+1 \rightarrow i_3} - n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_3 \rightarrow i_3-1} + k_{i_3 \rightarrow i_3+1}), \quad (1.26)$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{1-2}} = n_{i_1-1, i_2+2, i_3} k_{i_1-1, i_2+2 \rightarrow i_1, i_2} + n_{i_1+1, i_2-2, i_3} k_{i_1+1, i_2-2 \rightarrow i_1, i_2} - n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_1, i_2 \rightarrow i_1-1, i_2+2} + k_{i_1, i_2 \rightarrow i_1+1, i_2-2}), \quad (1.27)$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{2-3}} = n_{i_1, i_2-3, i_3+1} k_{i_2-3, i_3+1 \rightarrow i_2, i_3} + n_{i_1, i_2+3, i_3-1} k_{i_2+3, i_3-1 \rightarrow i_2, i_3} - n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_2, i_3 \rightarrow i_2-3, i_3+1} + k_{i_2, i_3 \rightarrow i_2+3, i_3-1}), \quad (1.28)$$

$$R_{i_1, i_2, i_3}^{VV_{1-2-3}} = n_{i_1-1, i_2-1, i_3+1} k_{i_1-1, i_2-1, i_3+1 \rightarrow i_1, i_2, i_3} + n_{i_1+1, i_2+1, i_3-1} k_{i_1+1, i_2+1, i_3-1 \rightarrow i_1, i_2, i_3} - n_{i_1, i_2, i_3} (k_{i_1, i_2, i_3 \rightarrow i_1-1, i_2-1, i_3+1} + k_{i_1, i_2, i_3 \rightarrow i_1+1, i_2+1, i_3-1}), \quad (1.29)$$

where  $k_{i_1, i_2, i_3 \rightarrow i'_1, i'_2, i'_3}$  are the temperature-dependent coefficients of the rate of energy transitions from levels  $(i_1, i_2, i_3)$  to levels  $(i'_1, i'_2, i'_3)$ . The energy transfer rate coefficients can be found both analytically [85, 1] and using empirical formulas [86, 87, 88]. The 1.4 section discusses the various approaches to calculating them in more detail.

In numerical modeling of the kinetics of spatially homogeneous carbon dioxide or modeling of the kinetics behind the shock front, at each step of the computational scheme, it is necessary to calculate the values of the energy transition rate coefficients for each vibrational state for direct and reverse processes for each type of energy exchange. In other words, for the entire simulation time, the number of calculated values can exceed tens of millions. This procedure is the most expensive when implementing a complete layered model. On the other hand, calculating the relaxation terms after finding the full set of energy transition rate coefficients is a simple arithmetic problem. It is impossible to speed up the calculation process algorithmically, since the calculation is performed for a limited number of floating point operations: 18 multiplications, 23 additions, 42 array accesses. The use of any approximations will not give a fundamental acceleration, but may lead to a loss of accuracy. However, due to the independence of the calculation of relaxation terms, it is possible to use parallel calculations in numerical simulation.

For the convenience of further discussion, the set of values of the rate coefficients  $VT_1, VT_2, VT_3, VV_{1-2}, VV_{2-3}, VV_{1-2-3}$  energy transitions from all possible levels found for some given temperature. Also, the set of values  $R_{i_1, i'_2, i_3}^{vibr}$  for all possible energy levels is called the complete set of relaxation terms.

### 1.3.2 Hybrid multi-temperature model

The use of a complete state-to-state model causes significant difficulties due to the need to numerically solve a large number of differential equations for the populations of vibrational levels. Therefore, multi-temperature approaches are often used in practice, based on the fact that the rates of various exchanges of vibrational energy can differ

by several orders of magnitude, which leads to the establishment of quasi-stationary vibrational distributions in various vibrational modes [1, 23]. To model the vibrational kinetics of carbon dioxide, two-temperature and three-temperature models [81, 49] are most often used. In this case, in the two-temperature model, the general vibrational temperature of the molecule is introduced, while in the three-temperature model, various temperatures of the combined (symmetric and deformation) and antisymmetric modes are introduced. The right-hand sides of the relaxation equations in the traditional formulation are calculated using the Landau–Teller model.

The limitations of these multi-temperature approaches are discussed in recent papers [44, 89, 52]. In particular, in [44] it is shown that the Landau–Teller model is suitable only for small deviations from equilibrium, and in [89] it is concluded that taking into account different temperatures in the symmetric and deformation modes provides the best agreement with results of full layer-by-level modeling. In connection with the foregoing, this paper considers a four-temperature model.

The four-temperature model is based on the assumption that intramode VV vibrational energy exchanges are fast processes, while all intermode VV exchanges and VT transitions are slow:

$$\tau_{tr} < \tau_{rot} < \tau_{VV_m} \ll \tau_{VV_{m-k}} < \tau_{VT_m} \sim \theta. \quad (1.30)$$

Thus, in comparison with the three-temperature model, the assumption of fast intermode  $VV_{1-2}$  exchange, which can make a significant contribution to the population distribution [89], is not used.

Under the condition (1.30), the set of macro parameters includes

- gas velocity  $\mathbf{v}$ ;
- total specific energy  $U$ ;
- temperatures of all vibrational modes  $T_1, T_2, T_3$ .

In this case, the populations of the vibrational levels are no longer macro-parameters of the flow, but are given by the quasi-stationary distributions of Treanor (for an anharmonic oscillator) or Boltzmann (for a harmonic oscillator). The Treanor distribution in carbon dioxide has the

form [89]

$$n_{i_1, i_2, i_3} = \frac{n s_{i_1, i_2, i_3}}{Z^{\text{vibr}}(T, T_1, T_2, T_3)} \times \exp \left( - \frac{\varepsilon_{i_1, i_2, i_3} - (i_1 \varepsilon_{1,0,0} + i_2 \varepsilon_{0,1,0} + i_3 \varepsilon_{0,0,1})}{k_B T} - \frac{i_1 \varepsilon_{1,0,0}}{k_B T_1} - \frac{i_2 \varepsilon_{0,1,0}}{k_B T_2} - \frac{i_3 \varepsilon_{0,0,1}}{k_B T_3} \right), \quad (1.31)$$

where  $n$  is the number density of the gas,  $s_{i_1, i_2, i_3} = i_2 + 1$  is the vibrational statistical weight,  $Z^{\text{vibr}}$  is the corresponding vibrational partition function

$$Z^{\text{vibr}}(T, T_1, T_2, T_3) = \sum_{i_1, i_2, i_3} s_{i_1, i_2, i_3} \times \exp \left( - \frac{\varepsilon_{i_1, i_2, i_3} - (i_1 \varepsilon_{1,0,0} + i_2 \varepsilon_{0,1,0} + i_3 \varepsilon_{0,0,1})}{k_B T} - \frac{i_1 \varepsilon_{1,0,0}}{k_B T_1} - \frac{i_2 \varepsilon_{0,1,0}}{k_B T_2} - \frac{i_3 \varepsilon_{0,0,1}}{k_B T_3} \right). \quad (1.32)$$

For a harmonic oscillator, the first terms under the exponent are equal to zero, and the distribution becomes the Boltzmann distribution.

Thus, the populations of the vibrational levels and, consequently, the specific vibrational and total energies are functions of the gas temperature and all vibrational temperatures:

$$n_{i_1, i_2, i_3} = n_{i_1, i_2, i_3}(T, T_1, T_2, T_3), \quad E_{\text{vibr}} = E_{\text{vibr}}(T, T_1, T_2, T_3), \quad (1.33)$$

$$U = U(T, T_1, T_2, T_3).$$

The system of equations for macroparameters is significantly reduced and contains the continuity equations, the laws of conservation of momentum and energy, supplemented by relaxation equations for the specific numbers of vibrational quanta in various modes  $W_m$ :

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (1.34)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla p = 0, \quad (1.35)$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + p \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (1.36)$$

$$\rho \frac{dW_1}{dt} = R_1, \quad (1.37)$$

$$\rho \frac{dW_2}{dt} = R_2, \quad (1.38)$$

$$\rho \frac{dW_3}{dt} = R_3, \quad (1.39)$$

The specific numbers of vibrational quanta  $W_m$  in the  $m$ th mode are introduced as follows:

$$\rho W_m(T, T_1, T_2, T_3) = \sum_{i_1, i_2, i_3} i_m n_{i_1, i_2, i_3}, \quad m = 1, 2, 3, \quad (1.40)$$

$i_m$  — vibrational quantum number corresponding to  $m$ -th mode. It should be noted that the introduction of the total specific energy  $U$  and the specific number of vibrational quanta  $W_m$  in each vibration mode as macroscopic variables is equivalent to the introduction of the gas temperature  $T$  and three vibrational temperatures of the symmetric, deformation and asymmetric modes of molecules  $\text{CO}_2$   $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ .

An important feature of the presented multi-temperature (4T) model is the refusal to use the Landau–Teller formulas for calculating the relaxation terms  $R_m$ . In this model, they are calculated based on the averaging of the state-to-state relaxation terms considered above:

$$R_m = \sum_{i_1, i_2, i_3} i_m R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr}, \quad m = 1, 2, 3. \quad (1.41)$$

Such a hybrid approach was proposed in [52] and generalized to the case of flows with chemical reactions in [90]. The advantage of the approach is a good agreement between the results of modeling nonequilibrium carbon dioxide flows with the results of full state-to-state modeling, as well as a significant reduction in the number of differential equations: from several thousand to 6. However, the disadvantage of the hybrid approach is the high computational costs when calculating relaxation terms, comparable with full layered approach. This significantly reduces the efficiency of the 4T model compared to the traditional ones based on the Landau-Teller approximation. The possibilities of optimizing this 4T model using the neural network approach are discussed in the next chapter.

## 1.4 Rate coefficients of intramode and intermode vibrational energy exchanges

To simulate the vibrational relaxation of carbon dioxide when solving the system (1.19)–(1.21), it is required to calculate the values of the energy transition rate coefficients for all levels in each of the vibrational states. In some situations, it is possible to use experimental data [86, 91, 92, 87, 93], however, these data are limited exclusively to lower states, low temperatures (less than 2000 K) and do not describe all types of exchanges (there are data for VT<sub>2</sub>, VV<sub>2–3</sub>, VV<sub>1–2–3</sub> exchanges, there are no experimental data for other transitions required when solving the problem in a state-to-state formulation).

In recent decades, semiclassical trajectory calculations (QCT) [45, 94, 95, 96, 47, 48] or quantum mechanical calculations [97] have become a reliable method for finding energy exchange rate coefficients. However, there are practically no QCT results for the processes occurring during carbon dioxide collisions, since the modeling of potential energy surfaces in polyatomic gases is a very difficult task. A brief review of works devoted to determining the rate coefficients of transitions of the vibrational energy of CO<sub>2</sub> molecules is given in [98]. It is worth mentioning the results of the group of the University of Perugia (Italy) obtained for several transitions in CO<sub>2</sub> [47, 48]. However, the problem of applying these results is that the transitions calculated using QCT do not always correspond to the transitions observed experimentally. In addition, the complexity of semiclassical or quantum mechanical modeling makes it impossible to use them in serial calculations of nonequilibrium flows.

Thus, in the absence of QCT results or experimental data, one has to use approximate theoretical models. There are several models for determining the probabilities of vibrational energy transitions in a collision. Analytical methods for determining the probabilities of vibrational energy transitions are discussed in [85, 1]. The simplest model to implement is based on the first order perturbation theory (Schwartz, Slavsky and Herzfeld model, SSH) [41]; the original theory was constructed for molecules with a harmonic vibrational spectrum, but there are generalizations to the case of anharmonic oscillators [99]. The model gives simple formulas relating the transition probabilities



$P^{i \rightarrow f}$  at the upper levels to the transition probabilities  $P^{1 \rightarrow 0}$  between the first excited state and the ground state, with the transition probability  $P^{1 \rightarrow 0}$  is a function of temperature and can either be calculated theoretically or obtained from data on the relaxation times of the corresponding processes. In [100, 101, 102], a more rigorous model of a loaded harmonic oscillator (Forced Harmonic Oscillator, FHO) is proposed, based on the solution of the Schrödinger wave equation. This model makes it possible to take into account the anharmonicity of the vibrational spectrum; its advantages lie in the fact that it is valid at high temperatures and is also applicable to multiquantum transitions. The model is widely used in modeling diatomic gases [103], however, its application for polyatomic gases is limited by high computational complexity: to calculate the probability of each of the hundreds of thousands of transitions, a numerical solution of a nonlinear algebraic equation is required. The first attempts to implement the FHO model for carbon dioxide are considered in [44, 104]. In this paper, models that are simpler from a computational point of view are used. However, the computational optimization algorithms developed in the dissertation do not depend on the transition rate model used and can be easily generalized to the case of the FHO model.

Consider one of the most common models based on the first order perturbation theory – the Schwartz, Slavsky, Herzfeld SSH [41] model. In this model, the coefficients of the transition rate from the initial state  $i$  to the final state  $f$  can be found by the relation:

$$k_{i \rightarrow f} = Z P^{i \rightarrow f}, \quad (1.42)$$

where  $Z$  is the particle collision frequency and  $P^{i \rightarrow f}$  is the transition probability. For polyatomic gases, the initial and final states are determined by the sets of quantum numbers  $(i_1, i_2, \dots, i_m)$  and  $(f_1, f_2, \dots, f_m)$ . The transition probability is calculated depending on whether the transition is resonant or not.

In the case of *resonance* energy exchange, at  $\Delta E = \varepsilon_i - \varepsilon_f \rightarrow 0$ , the probability is given by the formula [41]:

$$P^{i \rightarrow f} = V^2(i \rightarrow f) \dots \frac{8\pi^2 \mu k_B T}{(\alpha^*)^2 h^2}, \quad (1.43)$$

here  $\mu$  is the reduced mass of colliding particles,  $\alpha^* = 17.5/r_0$ ,  $r_0$  is the gas-kinetic radius of interaction,  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $V$  - - interaction potential.

For *non-resonant* energy exchange  $\Delta E \neq 0$ :

$$P^{i \rightarrow f} = V^2(i_1 \rightarrow f_1) \dots V^2(i_m \rightarrow f_m) \times 0.394 \left[ \frac{8\pi^3 \mu \Delta E}{(\alpha^*)^2 h^2} \right]^2 \frac{\sigma^{3/2} \exp(-\sigma)}{1 - \exp(-2/3\sigma)}, \quad (1.44)$$

where

$$\sigma = 3 \left( \frac{2\pi^4 (\Delta E)^2 \mu}{(\alpha^*)^2 h^2 k_B T} \right)^{1/3} \pm \frac{\Delta E}{2k_B T}, \quad (1.45)$$

the sign "+" is put if the total vibrational energy decreases ( $\Delta E > 0$ ), the sign "-" when  $\Delta E < 0$ .

The interaction potential included in (1.43) and (1.44), depending on the type of transition, is determined by the relations:

$$V(i_m \rightarrow i_m) = 1, \quad (1.46)$$

$$V(i_m \rightarrow i_m \pm 1) = -\alpha^* A_m \left[ \frac{h(i_m + 0.5 \pm 0.5)}{8\pi^2 M_m \nu_m} \right]^{1/2}, \quad (1.47)$$

$$V(i_m \rightarrow i_m \pm 2) = (\alpha^* A_m)^2 \frac{h(i_m + 1 \pm 1)(i_m \pm 1)}{16\pi^2 M_m \nu_m}, \quad (1.48)$$

$$V(i_m \rightarrow i_m \pm 3) = -(\alpha^* A_m)^3 \left[ \frac{h(i_m + 1.5 \pm 1.5)(i_m \pm 2)(i_m \pm 1)}{48\pi^2 M_m \nu_m} \right]^{3/2}, \quad (1.49)$$

here  $M_m$  is the reduced mass of the  $m$ -th mode oscillator with oscillation frequency  $\nu_m = c\omega_m^e$ , the expansion coefficients  $A_m$  take the values:

$$A_1 = \frac{8}{11}, \quad A_2 = \frac{1}{2}, \quad A_3 = \frac{3}{11}.$$

Note that finding the full set of reaction rate coefficients using the exact formulas of the SSH theory is extremely computationally expensive, which is caused by the huge number of coefficients that need to be calculated at each step of the numerical method and stored in memory. Somewhat more efficient is the use of approximations built on the basis of experimental data [87, 93]. However, such data are completely insufficient to construct

a complete set of coefficients for a fixed temperature value. Moreover, the experimental data cover a small temperature range, from 300  $K$  to 2000  $K$ .

Even more efficient is the use of the SSH-theory coupling formulas [12],[13], generalized for carbon dioxide:

$$VT_1 : k_{i_1+1 \rightarrow i_1} = k_{100 \rightarrow 000}(i_1 + 1), \quad (1.50)$$

$$VT_2 : k_{i_2+1 \rightarrow i_2} = k_{010 \rightarrow 000}(i_2 + 1), \quad (1.51)$$

$$VT_3 : k_{i_3+1 \rightarrow i_3} = k_{001 \rightarrow 000}(i_3 + 1), \quad (1.52)$$

$$VV_{1-2} : k_{i_1+1, i_2 \rightarrow i_1, i_2+2} = k_{100 \rightarrow 020} \frac{(i_1 + 1)(i_2 + 1)(i_2 + 2)}{2}, \quad (1.53)$$

$$VV_{2-3} : k_{i_2+3, i_3 \rightarrow i_2, i_3+1} = k_{030 \rightarrow 001} \frac{(i_2 + 1)(i_2 + 2)(i_2 + 3)(i_3 + 1)}{3!}, \quad (1.54)$$

$$VV_{1-2-3} : k_{i_1+1, i_2+1, i_3 \rightarrow i_1, i_2, i_3+1} = k_{110 \rightarrow 001}(i_1 + 1)(i_2 + 1)(i_3 + 1). \quad (1.55)$$

To find the complete set of energy transition rate coefficients in the temperature range under consideration, it is necessary to obtain the values of the coefficients for transitions between the first excited states and the ground state:  $k_{100 \rightarrow 000}(T)$ ,  $k_{010 \rightarrow 000}(T)$ ,  $k_{001 \rightarrow 000}(T)$ ,  $k_{100 \rightarrow 020}(T)$ ,  $k_{030 \rightarrow 001}(T)$ ,  $k_{110 \rightarrow 001}(T)$ . In this paper, these coefficients are found from the formulas of the SSH theory.

### 1.5 Regression methods for improving the performance of calculating reaction rate coefficients

As already noted, the calculation of a complete set of reaction rate coefficients using the complete SSH model is a laborious and costly process. Therefore, it was proposed to approximate using the regression analysis of the values of the coefficients found using the formulas of the SSH theory [41].

Regression analysis is a method of modeling  $k_T$  data based on measurements, with assumptions about the form of functions. Such assumptions are a function of the regression dependence of  $f(\omega, T)$  on the independent variable  $T$ :

$$k_T = f(\omega, T) + \mu, \quad (1.56)$$

where  $\mu$  is an additive random variable with zero mathematical expectation,  $\omega$  are the parameters of the function  $f$ . The function  $f$  is called a regression

model. It is often assumed that the random variable  $\mu$  has a Gaussian distribution with zero mean and finite variance. The task of regression is to find the optimal  $\omega$  parameters for which the regression model gives the most accurate approximation. In other words, if pairs of values  $(T_i, k_{T_i})$  are calculated in advance, the solution of the regression problem is an optimisation problem:

$$\bar{\omega} = \underbrace{\operatorname{argmin}}_{\omega} \underbrace{\sum}_i (k_{T_i} - f(\omega, T_i))^2. \quad (1.57)$$

Classical approaches to solving the problem of nonlinear regression are the Gauss-Newton method [105], the Levenberg-Marquardt algorithm [106] and the conjugate gradient method [107]. The most suitable method for solving such an optimization problem is the Levenberg-Marquardt algorithm, since this approach is the least sensitive to the initial approximation.

To carry out the regression analysis of the coefficients of the energy transition rates, regression models were used in the form similar to the approximations of the experimental data [87]:

$$k_{1 \rightarrow 0} = \frac{kT}{10 \sum A_n T^{n/3}}, \quad (1.58)$$

where the constants  $A_n$  are found by regressing the values of the coefficients obtained using the SSH theory [108]. These regression models are obtained by expanding into a series of sub-exponential expressions in the formulas 1.42–1.49. Such a series expansion can contain a different number of terms.

By transforming the regression model 1.58:

$$\log_{10} \frac{kT}{k_{1 \rightarrow 0}} = \sum_n A_n \cdot T^{-n/3}, \quad (1.59)$$

the problem reduces to polynomial regression with respect to  $T^{1/3}$ .

The regression was carried out on the basis of a sample of explicitly calculated values of the coefficients obtained using the SSH theory using the SciPy library. The sample was generated separately for each energy level for random temperatures from 400 K to 5000 K and had a size of 200.

On fig. 1.2-1.7 the summed over all energy levels standard deviations of the coefficient values obtained using the formulas of the SSH theory and

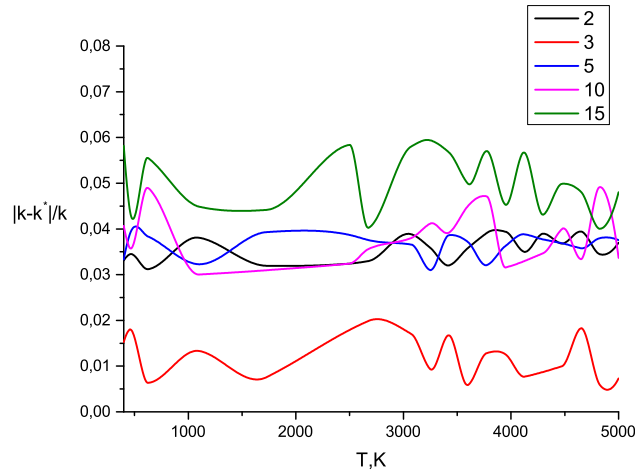


Fig 1.2 — Relative error in approximations of the  $VT_1$ -transition rate factor when using 2, 3, 5, 10, and 15 terms in the 1.58 expansion.

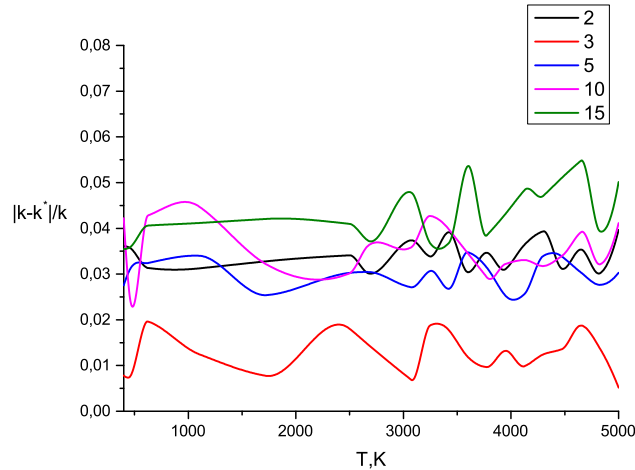


Fig 1.3 — Relative error in approximations of the  $VT_2$ -transition rate coefficient when using 2, 3, 5, 10, and 15 terms in the expansion.

approximated by (1.58) over the temperature range from  $400K$  to  $5000K$  for regression models containing 2, 3, 5, 10 or 15 terms under the exponent. The use of approximations with 10 and 15 terms gives a large deviation from the exact values for some energy levels. This is caused by overfitting the regression model. When using regression models with 3 terms, the standard deviation is the smallest, and the approximation error is 3%. The maximum approximation error is 5% and is achieved at low temperatures ( $300 K - 450 K$ ). Thus, the approximation error does not exceed the error of the

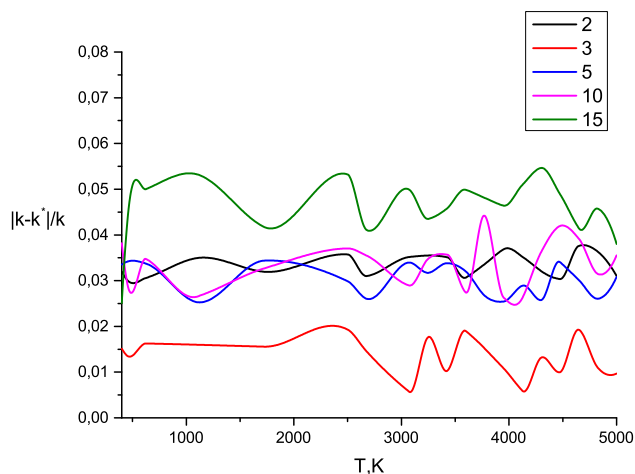


Fig 1.4 — Relative error in approximations of the  $VT_3$ -transition rate coefficient when using 2, 3, 5, 10, and 15 terms in the expansion.

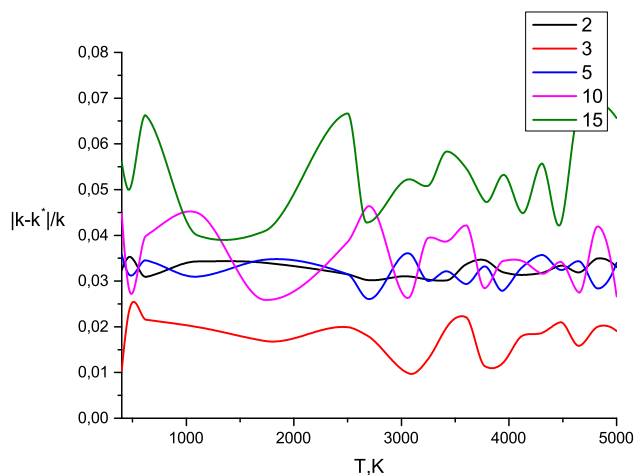


Fig 1.5 — Relative error in approximations of the  $VV_{12}$ -transition rate coefficient when using 2, 3, 5, 10, and 15 terms in the expansion.

SSH-theory formulas, and such optimization will not reduce the accuracy, but will reduce the time required for calculations by half.

It should be noted that the proposed regression method can be used for any other model of reaction rate coefficients or a set of experimental data, while the time to obtain a complete set of coefficients using regression will not actually change. Since the use of the exact FHO model is much more expensive compared to SSH (recall that the reaction rate coefficients are found not from analytical formulas, but from the numerical solution of a nonlinear algebraic equation), the gain for the FHO model can be 1-2 orders

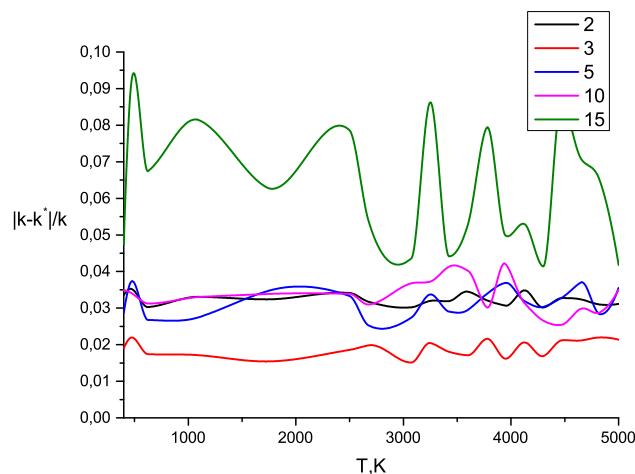


Fig 1.6 — Relative error in approximations of the  $VV_{23}$ -transition rate coefficient when using 2, 3, 5, 10, and 15 terms in the expansion.

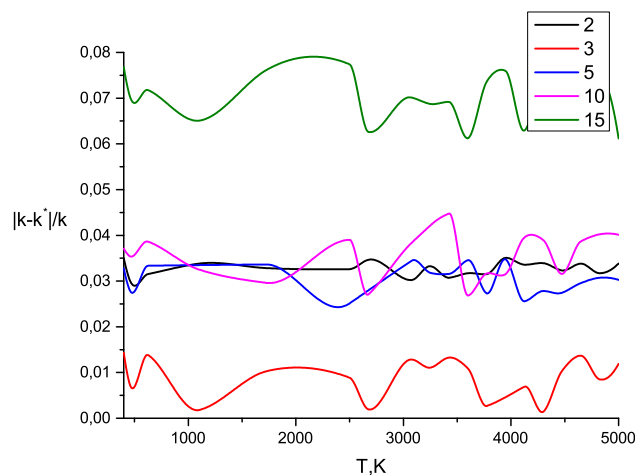


Fig 1.7 — Relative error in approximations of the  $VV_{123}$ -transition rate coefficient when using 2, 3, 5, 10, and 15 terms in the expansion.

of magnitude. In further studies, it is planned to obtain approximations of the vibrational energy exchange rate coefficients based on the FHO model. Also, the proposed regression algorithm can significantly increase the efficiency of calculations in gas mixtures with chemical reactions, for which the number of different reactions increases by tens and hundreds of times.

## 1.6 Parallel Algorithms for Calculating Relaxation Terms

Another possible way to improve the performance of numerical simulation is the use of parallel algorithms. The paper considers various

approaches to the parallel calculation of the energy transition rate coefficients. First of all, we studied the basic parallel calculation of coefficients for each reaction (see fig 1.8) in a separate thread.

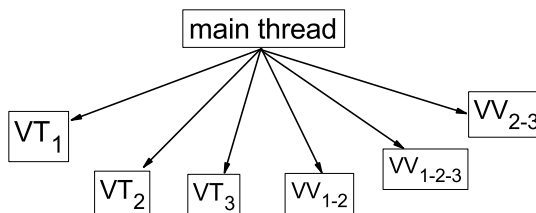


Fig 1.8 — Basic parallel calculation of coefficients for each reaction.

In addition, parallel calculation of coefficients for each reaction (see fig. 1.9) in several threads (extended parallelization) was considered. In this case, for each process, the set of calculated values is divided into three equal parts, and each of these parts is calculated in a separate thread. Splitting into more threads does not provide any time gain, because the overhead of splitting is more than directly counted. This approach, although it gives an increase in computational performance for the problems under consideration, is difficult to generalize when considering other mixtures due to the need to use a large number of cores.

Another way of parallel computing is based on using the parallel data structure described in [109]. This data structure uses one-time initialization of computational threads and keeps threads waiting between computations, which allows for more efficient computations. Briefly describe the data structure as follows:

a) The data structure stores the complete sets of energy transition rate coefficients, relaxation terms and populations in a linearized form. This allows for fast allocation and deallocation of memory, as well as copying. In addition, vectorization is available for linearized data, i.e. the possibility of simultaneous execution of the same type of independent operations.



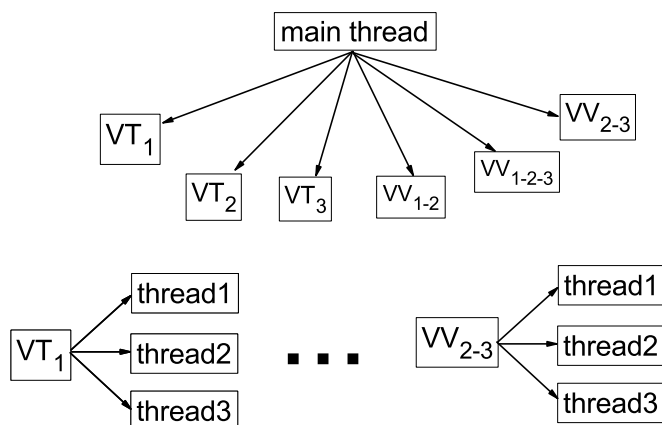


Fig 1.9 — Advanced parallel calculation of coefficients for each reaction.

б) When using the numerical method, the sets of relaxation terms are not created anew, but are updated during the calculation. This is due to the fact that when using numerical methods within one step of the method, changes in the relaxation terms will be insignificant. Therefore, before updating the set, an assessment is made of the need for such an update based on the change in temperature since the previous update of the set. A threshold of 1 K is chosen, at which the resulting error does not exceed the calculation error.

в) Updating data in the structure is carried out in parallel, and both parallelization by processes and extended parallelization were considered.

г) Streams for calculations are allocated once during the initialization of the data structure and are maintained until the end of the calculations. Between updates, threads are in sleep mode and are awakened using the condition variable mechanism. This reduces the overhead of allocating and freeing threads.

Numerical experiments were carried out to test the efficiency of parallelization schemes. All calculations were performed on an Intel® Core™ i7-4770k processor. During the experiments, a system with activated Hyper-Threading technology was used. The experimental results are shown in Figs. 1.10–1.11. The efficiency of using a serial scheme, a parallel scheme and a scheme using a parallel data structure is compared. In all numerical experiments, complete sets of coefficients were constructed for various random temperatures. The abscissa shows the number of temperature

values for which complete sets of coefficients were constructed. On the y-axis — time in seconds. It can be seen that when parallelization is used to obtain complete sets of coefficients for large arrays of temperatures, the performance of calculations increases significantly. The cost of direct calculation of the coefficients according to the SSH model increases linearly with the increase in the number of temperature points. The use of parallel computing according to the schemes shown in the figures 1.8, 1.9 significantly reduces costs, the calculation time is reduced by 2-4 times. The use of advanced parallelization using multiple threads for each reaction further reduces computational costs, but increases the requirements for the necessary computing resources, since it uses three times as many cores. Moreover, when using both parallel algorithms, the costs still show a linear dependence on the number of temperature values considered. When using the parallel data structure described by the author of this thesis in [109], the computational costs are weakly dependent on the size of the array of temperature values, which gives a significant increase in efficiency in real problems, where the temperature changes in each grid cell, requiring recalculation of the full set of coefficients reaction rates.

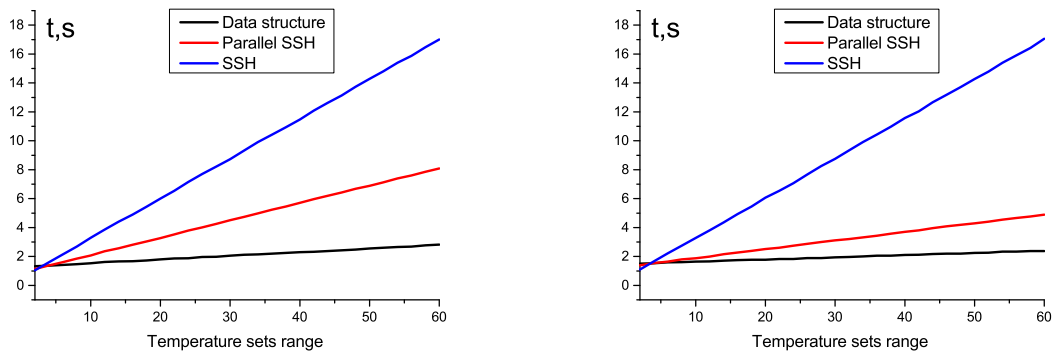


Fig 1.10 — Efficiency of parallelization for coefficients calculated by SSH-theory formulas. Left: basic, right: advanced parallelization.

Thus, we can conclude about the effectiveness of using the data structure proposed by the author in comparison with the direct approach to parallelization for each of the schemes. On fig. 1.12 shows the time taken by the data structure to calculate full sets of coefficients for parallel circuits using SSH theory formulas and approximated formulas, with and without

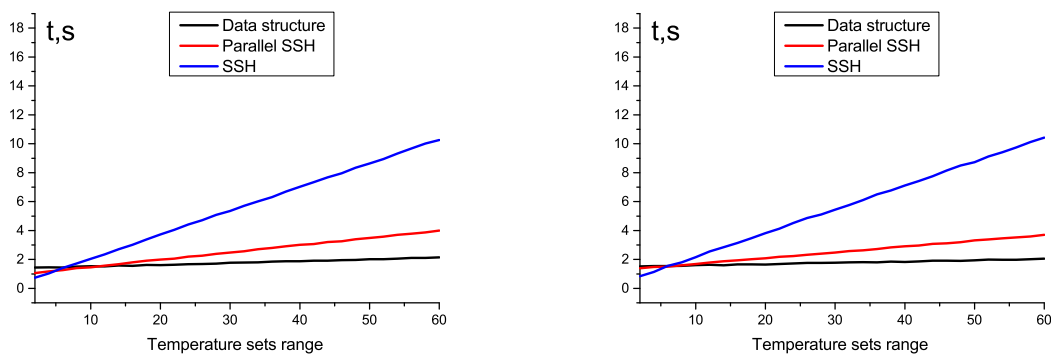


Fig 1.11 — Efficiency of parallelization for coefficients calculated from the obtained approximations. Left: basic, right: advanced parallelization.

additional parallelization. Approximation of the reaction rate coefficients also slightly increases the calculation efficiency. However, simulation of the kinetics requires repeated sequential calculation of the population values and, accordingly, the relaxation terms, which can lead to error accumulation. In the chapters 2 and 3, the influence of the use of approximation formulas on the whole on solving the problems of modeling the spatially homogeneous relaxation of  $\text{CO}_2$  and relaxation behind the shock wave front is considered separately.

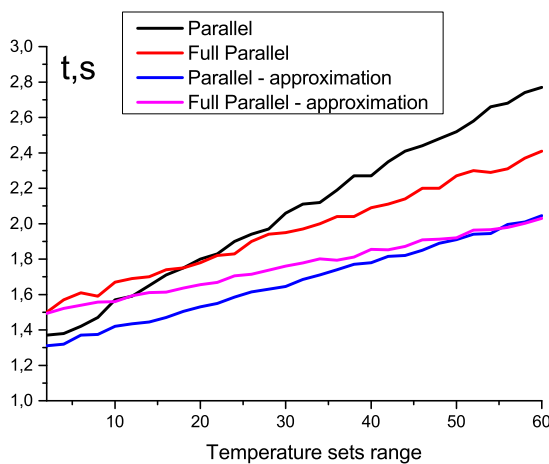


Fig 1.12 — Comparison of data structure efficiency for different approaches.

Summing up, it can be noted that from the point of view of the optimal ratio of efficiency and expended resources, the most effective is the use of a data structure that uses a scheme of calculations parallel in reactions. The

coefficients at zero levels can be calculated from the full SSH theory or from the obtained approximations, depending on the required accuracy.

## 1.7 Conclusion of chapter 1

This chapter discusses the main characteristics of the carbon dioxide molecule, models for describing the energy levels of the molecule. The main channels of energy exchange in CO<sub>2</sub> during vibrational relaxation are identified. Closed systems of equations are written for various ratios of the characteristic times of vibrational energy exchange processes: in a state-to-state approximation and in a hybrid multi-temperature approximation based on averaging of state-to-state relaxation terms.

A comparison is made of various methods for optimizing the calculation of energy transfer rate coefficients, such as parallelization over reactions and with additional splitting of calculations into several flows within each reaction, the use of an efficient data structure, the use of exact formulas of the SSH theory and approximations built on the basis of regression of the formulas of the SSH theory. The training of the proposed regression models for all types of energy transitions and all considered vibrational states was carried out.

Two parallel circuits and a parallel data structure are proposed and analyzed for calculating the complete set of energy transition rate coefficients. The comparison showed that from the point of view of the optimal ratio of efficiency and the amount of resources expended, the most preferable is the use of a data structure that includes a scheme of calculations parallel in reactions.

Thus, tools have been developed to improve the performance of numerical simulation of nonequilibrium carbon dioxide flows in the full state-to-state approximation.

## 2 Optimization of methods for modeling spatially homogeneous relaxation of CO<sub>2</sub>

In this chapter, the kinetics of spatially homogeneous carbon dioxide is modeled in the full state-to-state approximation and in the hybrid multi-temperature approximation. Numerical methods for solving stiff systems of differential equations based on the extended Gear method are considered. The efficiency of using constant and adaptive time step selection strategies is compared. The applicability of using reduced schemes of energy levels is analyzed. The applicability, accuracy and efficiency of optimization of numerical methods based on the neural network approach to calculating relaxation terms, as well as the use of neural networks for direct solution of a system of differential equations, are considered.

### 2.1 Formulation of the problem in full state-to-state approximation

The state-to-state approach to modeling the non-equilibrium kinetics of carbon dioxide is based on solving equations for the populations of the vibrational levels of three types of vibrations of carbon dioxide molecules together with the equations of gas dynamics (1.19)–(1.21). When modeling a spatially homogeneous gas, this system of equations is reduced to equations describing the change in the populations  $n_{i_1, i_2, i_3}(t)$  of vibrational levels  $(i_1, i_2, i_3)$  with time, and the conservation law energy, from which the gas temperature  $T(t)$  is determined [52, 110, 84]:

$$\frac{dn_{i_1, i_2, i_3}(t)}{dt} = R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr}(t), \quad i_m = 0, \dots, l_m, \quad m = 1, 2, 3, \quad (2.1)$$

$$U(T, n_{i_1, i_2, i_3}) = const, \quad (2.2)$$

where  $R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr}$  are the relaxation terms and  $U$  is the total specific energy calculated using the formula (1.22).

As already noted, this is the most rigorous approach, but it is extremely computationally expensive, since it requires solving a rigid system containing more than 6000 first-order ordinary differential equations for the populations of the vibrational levels of three types of vibrations of the

carbon dioxide molecule. In addition, it is necessary to calculate hundreds of thousands of energy transition rate coefficients to find the relaxation terms in the kinetic equations at each calculation step.

Existing solvers of stiff systems of ordinary differential equations either do not allow working with systems of this size, or have insufficient accuracy. The numerical method for solving the stiff system of equations (2.1)–(2.2) must be accurate over a wide stability region. The methods proposed by the author for solving this problem are described in [111].

We write the system as a Cauchy problem:

$$\frac{dy}{dt} = R(y,t), \quad y(t_0) = y_0, \quad (2.3)$$

where  $y$  is the vector of unknowns, consisting of the population of the levels and the gas temperature,  $y_0$  is the initial condition.

To solve this system, we use explicit methods based on the Gear Method (BDF) introduced in [54]. The BDF method is very accurate but requires solving a large system of linear algebraic equations. This leads to high memory consumption in calculations. Therefore, it is necessary to use explicit methods with comparable accuracy and stability. These methods use value predictions at subsequent times to solve complex problems and are known as the extended backward differential formula – EBDF [57]. EBDF optimization with various predictors was analyzed in [61].

Despite their high accuracy, advanced explicit methods are difficult to apply due to the need for a large number of steps. To reduce the computation time, adaptive time steps [56] can be used. In this paper, the adaptive steps method for the EBDF scheme is constructed. To further reduce the calculation time, parallel computations are used to find the relaxation terms and solve the considered systems of linear algebraic equations for the population of the CO<sub>2</sub> vibrational levels.

## 2.2 Extended Gear Method

In the Gear method of order  $k$ , the  $n$ -th step is given as follows:

$$\sum_{j=0}^k \alpha_j y_{n+j} = \Delta t R(y_{n+k}), \quad (2.4)$$

where  $\Delta t$  is the time step.

To improve stability, the BDF scheme was extended to EBDF by introducing the prediction of the right-hand sides of the equations at the following points:

$$\sum_{j=0}^k \alpha_j y_{n+j} = \Delta t \beta_k R(y_{n+k}) + \Delta t \beta_{k+1} R(y_{n+k+1}), \quad (2.5)$$

where the coefficients  $\beta$  are taken from [61].

Assuming  $y_n, y_{n+1}, \dots, y_{n+k-1}$  are known, one step of the EBDF scheme can be divided into substeps:

a) Calculation of the first predictor  $\tilde{y}_{n+k}$  as a solution to the system of linear equations:

$$\sum_{j=0}^k \alpha_j y_{n+j} = \Delta t R_{n+k}. \quad (2.6)$$

b) Computing the second predictor  $\tilde{y}_{n+k+1}$  as a solution to a new system of linear equations:

$$\sum_{j=0}^k \alpha_j y_{n+j+1} = \Delta t R_{n+k+1}. \quad (2.7)$$

b) Evaluation of predictors of relaxation terms by solving the equation (2.7):

$$\tilde{R}_{n+k+1} = R(t_{n+k+1}, \tilde{y}_{n+k+1}). \quad (2.8)$$

r) Solution of the system (2.5) with predictions of the values of relaxation terms (2.8) to obtain the solution  $y_{n+k}$  of the EBDF scheme.

Such a scheme has order  $(k+1)$  and a local truncation error —  $LTE$  at the  $n+k$ th step [61]:

$$LTE_{n+k} = \Delta t^{k+2} (\beta_{k+1} C_1 (1 - \frac{\alpha_k - 1}{\alpha_k}) \frac{\partial R}{\partial t} y^{(k+1)} + C_2 y^{(k+2)})(t_n) + o(\Delta t^{k+3}), \quad (2.9)$$

where  $C_1$  is the local discretization error (2.4) and  $C_2$  is the local discretization error (2.5).

Despite the high accuracy of the method, the use of a constant time step leads to a large calculation time. The explicit algorithm is easy to

implement and parallelize, but requires additional analysis for each set of input data to find the optimal time step. To ensure the stability of the method, the time step must be kept small. The system (2.1)–(2.2) contains more than six thousand equations. Because of this, using a constant time step would require millions of algorithm steps and huge computation time. Therefore, to optimize calculations, it is necessary to use a variable time step. The choice of an adaptive time step makes it possible to achieve the desired accuracy at a relatively low computational cost.

### 2.3 Adaptive time step

The adaptive time step strategy is based on estimates of local sampling errors (2.9) [56]:

$$LTE_{n+k} = \Delta t^{k+2} \phi(y_k, t_k) + o(\Delta t^{k+3}). \quad (2.10)$$

Based on this estimate, a Richardson extrapolation can be constructed. This extrapolation allows choosing the largest time step with an error not exceeding  $LTE_{n+k}$ . The appropriate rate and  $TOL$  tolerance are specified by the user. The result must meet the "error per step" criteria:

$$||LTE_{n+k}|| \leq TOL. \quad (2.11)$$

Based on this criterion, if  $\Delta t$  decreases to  $\gamma \Delta t$ , then the value of  $LTE_{n+k}$  decreases to  $\gamma^{k+2} LTE_k$ . Thus, the largest value of  $\gamma$  for which the local discretization error satisfies the "error per step" criterion is given by:

$$\hat{\gamma} = \left( \frac{TOL}{||LTE_k||} \right)^{\frac{1}{k+2}}. \quad (2.12)$$

If the estimate of the  $LTE$  norm at step  $n+k$  is less than the tolerance, then the time step can be increased to  $\Delta t_{n+k+1} = \hat{\gamma} \Delta t_{n+k}$ . The global error of these schemes is less than  $TOL \cdot N_s$ , where  $N_s$  is the total number of steps. The time step selection algorithm can be formulated as follows:

- a) finding solution  $y_1, \dots, y_m$  and time step  $\Delta t_m$ ;
- б) holding an EBDF schema step;
- в) calculate  $LTE_m$  estimate;



- г) calculation of  $\hat{\gamma}$  based on Richardson's extrapolation;
- д) calculation of the "optimal" time step for the next step in the EBDF schema.

An EBDF scheme with such a time step selection algorithm (adaptive timestep extended backward differential formula — AT-EBDF) allows solving stiff systems of differential equations with a given accuracy. However, this approach requires a lot of time and memory. In this regard, it is advisable to use parallel computing to optimize calculations.

## 2.4 AT-EBDF parallel version

Parallel data structures and distributed algorithms are used to optimize the numerical simulation of carbon dioxide kinetics. The most expensive in terms of time and memory in the AT-EBDF scheme are the steps associated with: 1) calculation of relaxation terms and 2) calculation of predictors and unknowns  $y$  obtained from solving the corresponding linear systems of equations.

The determination of the relaxation terms is based on the calculation of the energy transition rate coefficients. An efficient parallel data structure for storing and calculating velocity coefficients was proposed in our previous work [109] and described in the chapter 1. This data structure uses piecewise linear data storage and one-time allocation of threads, which makes it possible to calculate full sets of energy transition rate coefficients using formulas of SSH theory, without excessive time spent on accessing data and initializing parallel computations.

To solve linear systems, the method of simple iteration is sufficient. Using explicit matrix inversion for a system of this size is more computationally complex and requires sparse matrix tools. Also, the simple iteration method has a natural way to parallelize [112]. Based on these optimizations, the AT-EBDF algorithm has been converted for parallel computing. In general terms, the main algorithm of the Parallel AT-EBDF scheme is shown in Fig. 2.1. All linear systems are solved using the parallel sparse matrix inversion method based on the submatrix method. The

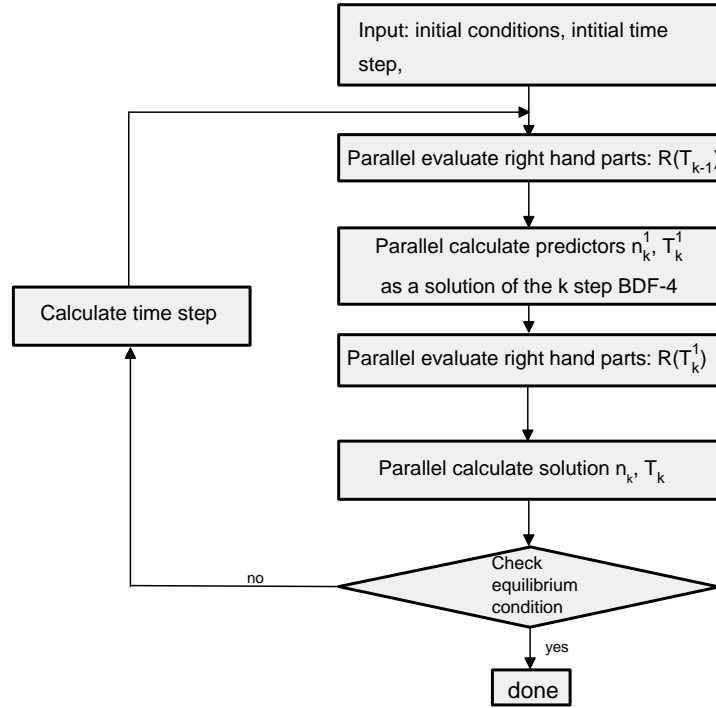


Fig 2.1 – Basic algorithm of the parallel extended Gear method with adaptive time step.

relaxation terms are evaluated using an optimal data structure based on SSH theory formulas.

## 2.5 Numerical experiment

We developed our own program code in C++ for solving problems of spatially homogeneous relaxation in the full state-to-state approximation, in the hybrid multi-temperature approximation. Implemented in the code:

- Complete calculation of energy transfer rate coefficients based on SSH theory, calculation using coupling formulas (1.50)–(1.55), calculation using approximation formulas (1.58). Approximation formulas for the energy transition rate coefficients were pre-trained in Python using the scilearn library and then integrated into the code.

- Sequential, process-parallel, and extended parallel calculation of relaxation terms in full state-to-state approximation, as well as parallel data structure.

— Sequential, process-parallel, and extended parallel calculation of relaxation terms in a hybrid four-temperature approximation, as well as a parallel data structure.

— Numerical schemes EBDF-3, EBDF-4, EBDF-5, AT-EBDF-3, AT-EBDF-4, AT-EBDF-5 for solving the problem of modeling spatially homogeneous relaxation in full state-to-state and reduced state-to-state approximations.

— Numerical schemes AT-EBDF-4 for solving the problem of modeling spatially homogeneous relaxation in a hybrid multi-temperature approximation with explicit determination of relaxation terms.

Numerical experiments were carried out to check the efficiency of the computational scheme. All calculations were performed on an Intel® Core™ i7-4770k processor. During the experiments, a system with activated Hyper-Threading technology was used. Of the available 4 cores and 8 threads, 3 cores and 6 threads were used in parallel calculations. The schemas were implemented in C++ using POSIX threads.

The experiment compared various *EBDF*-schemes:

— EBDF-3, EBDF-4, EBDF-5 — schemes with a constant time step and orders of accuracy 3, 4, 5, respectively;

— AT-EBDF-3, AT-EBDF-4, AT-EBDF-5 — schemes with adaptive time step and orders of accuracy 3, 4, 5;

— parallel AT-EBDF-3, AT-EBDF-4, AT-EBDF-5 — parallel circuits with adaptive time steps and orders of accuracy 3, 4, 5.

All schemes used a parallel data structure to calculate the rate coefficients of energy transitions. To analyze the effectiveness of the algorithms, the problem of modeling the spatially homogeneous relaxation of carbon dioxide was considered. The system of equations (2.1)–(2.2) was solved jointly with the equations for relaxation terms (1.23)–(??). Initial data for modeling: gas temperature  $T_0 = 1000$  K; pressure  $P_0 = 10000$  Pa; the initial populations of the vibrational levels are determined by the Boltzmann distribution with the vibrational temperature  $T_{V0} = 5000$  K. The initial

tolerance is calculated based on the local sampling error of the EBDF schemes with a time step equal to  $10^{-6}$ ,  $10^{-8}$ ,  $10^{-10}$ s.

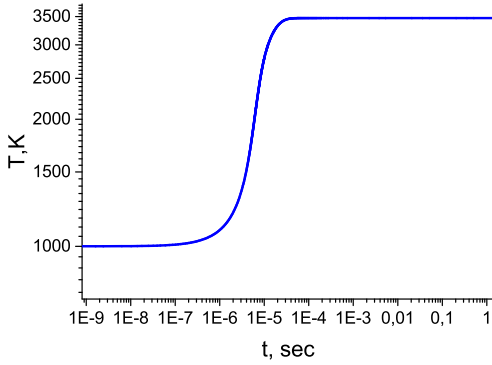


Fig 2.2 — Gas temperature.

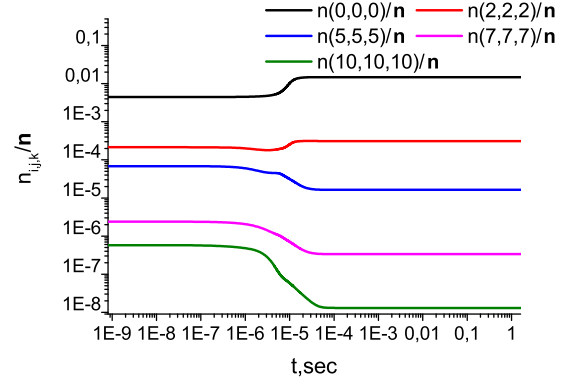


Fig 2.3 — Energy level populations.

The simulation results are close for all considered computational schemes. Below are the results obtained using the Parallel AT-EBDF-4 scheme. Fig. 2.2 shows the change in temperature during the entire relaxation process for the circuit with an accuracy based on  $TOL = 10^{-6}$ . On fig. 2.3 shows the ratio of the population of certain levels to the total number density for the levels  $(0,0,0)$ ,  $(2,2,2)$ ,  $(5,5,5)$ ,  $(7,7,7)$ ,  $(10,10,10)$ . The number of molecules with low energy states increases, while the populations of high energy levels decrease with time. For the level  $(2,2,2)$  one can see a nonmonotonic change in the population. The resulting solution is qualitatively in agreement with the results of [89]; it is given here to illustrate the correctness of the solver. A detailed discussion of the simulation results is provided below in the 2.9 section.

Table 2.1 — Average time for calculating one step in the circuits under consideration (in ms)

	EBDF-3	EBDF-4	EBDF-5
Circuit with constant pitch	330	340	340
Adaptive Pitch	2240	2250	2250
Parallel circuit with adaptive pitch	565	570	570

Table 2.1 shows the average time spent on calculating one step of the algorithm for different schemes. The calculation time of one step is close for

each type of time step. When using a constant time step, the calculation of one step is faster, but many more such steps are required, as will be shown below. The adaptive steps are several times more expensive, due to the use of two estimates for the relaxation terms, the solution of three systems of linear algebraic equations, and time step extrapolation. Using parallelization, you can significantly reduce the computation time for the adaptive time step. Also, the use of this scheme for GPU computing is quite natural for increasing the computation speed.

The 2.2 table shows the number of steps for circuits with constant and adaptive time steps. When using a constant time step, the required number of steps increases significantly as the required accuracy increases. For adaptive time step designs, significantly fewer steps are needed to achieve the same accuracy.

Table 2.2 — Number of steps for schemes with constant and adaptive time steps.

Accuracy	EBDF-3	AT-EBDF-3	EBDF-4	AT-EBDF-4	EBDF-5	AT-EBDF-5
$10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^6$	1476	$3.6 \cdot 10^5$	1311	$7.1 \cdot 10^4$	1198
$10^{-9}$	$5.5 \cdot 10^8$	1556	$4.4 \cdot 10^7$	1401	$2.1 \cdot 10^6$	1362
$10^{-12}$	$7.2 \cdot 10^{10}$	1721	$2.4 \cdot 10^9$	1492	$3.7 \cdot 10^8$	1502

Based on the results of numerical experiments, it can be concluded that different AT-EBDF schemes give similar results in terms of time. The AT-EBDF-3 calculation takes 15

## 2.6 The problem of spatially homogeneous relaxation of carbon dioxide in the hybrid multi-temperature approximation

Modeling the nonequilibrium kinetics of carbon dioxide in the full state-to-state approximation, although it is the most accurate approach, requires solving a system of thousands of equations even when considering a pure gas. When studying a gas mixture, the number of equations to be solved

will increase with the number of gas components. To reduce the dimension of the problem being solved, the hybrid multi-temperature approach [52] described in Chapter 1 can be used. In this approach, the equations for the population of each of the energy levels are replaced by three relaxation equations for the number of quanta in each vibrational mode. As a result, the system of differential equations describing the spatially homogeneous vibrational relaxation of the gas is represented in the form

$$\rho \frac{dW_m(t)}{dt} = R_m, \quad m = 1, 2, 3, \quad (2.13)$$

$$U(T, T_1, T_2, T_3) = \text{const}. \quad (2.14)$$

To solve this system of differential equations, the AT-EBDF-4 scheme was used. This scheme was chosen primarily to compare the effectiveness of the considered approaches. The solutions obtained in the full state-to-state and hybrid 4T approximations practically coincided. The maximum error does not exceed 4

Evaluation of the effectiveness of the hybrid model compared to the tiered one showed that:

- The time for solving the problem in full state-to-state approximation takes 1500 seconds on average. Of these, an average of 1130 seconds is spent on the calculation of the relaxation terms;
- The time to solve the problem in the hybrid four-temperature approximation takes an average of 980 seconds. Of these, an average of 890 seconds is spent on calculating the relaxation terms.

Thus, despite the reduction in the dimension of the system of equations from more than 6000 to six, the real gain in time is less than two times. This is due to the complexity of calculating the relaxation terms in the hybrid multitemperature approximation. To overcome this problem, it was decided to study the possibilities of using machine learning algorithms to optimize calculations when solving the system of equations (2.13)–(2.14).

A more detailed comparison of simulation results will be presented in the 2.9 section.

## 2.7 Application of neural networks for solving differential equations

The first chosen strategy involved the application of artificial intelligence methods to the direct solution of a system of differential equations. The classic way to optimize the solution of a dynamic system is to replace the solver with a neural network trained on a number of solutions. In a joint work [113] with V.A. Poletansky and T.O. Evdokimova, a study was made of the applicability of neural networks for solving differential equations of various types. The influence of the basic topology of the neural network on the accuracy of training is considered. We also compared the training accuracy of the neural network for various modifications, such as:

- use of various optimizers;
- normalization of input variables;
- use of various activation functions;
- apply log-exp transformation;
- apply shortcuts.

Consider a differential equation in its most general form:  $\mathcal{N}f = 0$ , where  $\mathcal{N}$  is some differential operator. Let's represent the solution in the form of a neural network

$$f(x, W) = f(x, W_1, \dots, W_n) = \sigma(W_n \dots \sigma(W_2 \sigma(W_1 x))). \quad (2.15)$$

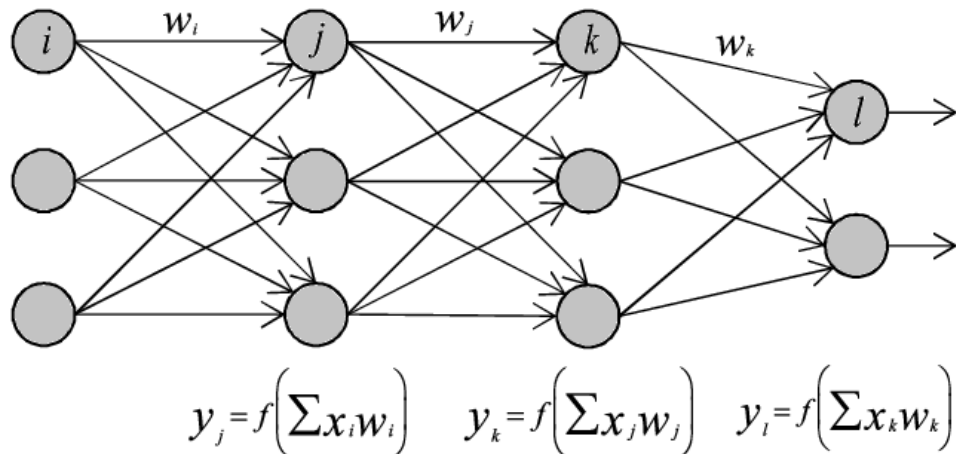


Fig 2.4 — Schematic representation of a neural network

Then the loss function is defined as follows:

$$Loss = Loss_{border} + Loss_{equation}, \quad (2.16)$$

where

$$Loss_{border} = \frac{1}{N_b} \sum_{i=1}^{N_b} \|f(x_i) - y_i\|^2, \quad (2.17)$$

$$Loss_{equation} = \frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^{N_f} \|\mathcal{N}f(t_i)\|^2, \quad (2.18)$$

$\{x_1, \dots, x_{N_b}\}$  — points on the boundary of the region,  $\{y_1, \dots, y_{N_b}\}$  — values of the initial conditions at these points,  $\{t_1, \dots, t_{N_f}\}$  — points inside the region. Then the learning problem is presented as:

$$\operatorname{argmin}_W \sum_{x,y} Loss(f(x,W),y). \quad (2.19)$$

[113] shows the efficiency of this approach for systems of ordinary differential equations and systems of partial differential equations. However, in the case of rigid systems, it is necessary to take too large a sample of values and train for a large number of epochs, which leads to the problem of overfitting: situations when the neural network makes accurate predictions on elements from the test sample and huge deviations on the remaining values. An alternative approach to speed up kinetics modeling is to use artificial intelligence algorithms to quickly perform computationally complex numerical method steps, such as calculating relaxation terms.

## 2.8 Artificial intelligence methods for computing relaxation terms

The use of various artificial intelligence algorithms for modeling the kinetics of a binary mixture  $N_2/N$  and a five-component air mixture  $N_2, O_2, NO, N,$  and  $O$  in full state-to-state approximation was considered in [114]. It has been shown that machine learning methods are significantly less sensitive to an increase in the dimension of a system of differential equations than traditional numerical algorithms:



— for a binary mixture described by 51 equations, the increase in the speed of calculations due to the use of machine learning was insignificant — within 10%;

— for a 5-component mixture (about 150 equations), the time for solving the system using traditional methods has increased by almost 300 times; at the same time, the approach based on machine learning methods did not actually change the speed of work.

An analysis of the possibility of using machine learning methods to predict the values of relaxation terms in the system of equations for the complete state-to-state kinetics of carbon dioxide (1.19)–(1.21) showed that this approach will not give a positive effect, since the number of calculated relaxation terms asymptotically equals the number of actions performed when they are explicitly calculated. Thus, it is more realistic to improve the algorithm for modeling the kinetics of carbon dioxide in the hybrid 4-temperature approximation by approximating the values of the relaxation terms.

The most common approaches for approximating functions using artificial intelligence algorithms are:

- regression analysis;
- methods based on the k nearest neighbors (k-NN) method;
- neural network approach.

Finding a regression model that makes it possible to achieve a high accuracy of approximation for the relaxation terms of each of the modes is an extremely difficult task due to the strong nonlinearity of the temperature dependence of these values. Simple linear and nonlinear methods are applicable in a narrow temperature range (and the interval does not exceed 50 K). Therefore, thousands of simple regression models need to be trained to cover the entire four-dimensional temperature range, and using this approach will not be more efficient than direct calculation.

[74] considered the applicability of approximations based on the k-NN and Gradient Boosting methods for calculating relaxation terms when modeling the kinetics of a binary mixture in a state-to-state approximation.

According to the results of the comparison, the approach based on k-NN proved to be the most effective in calculations based on the coefficients of the energy transition rates according to the computationally expensive FHO model. However, when using the economical SSH theory, explicit calculation turns out to be much more efficient than the considered machine learning methods. Since the SSH model and approximations based on its regression are used in this work, it was concluded that it is inappropriate to use the k-NN and Gradient Boosting methods.

Let's consider another strategy based on the neural network approach proposed by the author in his dissertation [115]. According to the Universal approximation theorem [116], an artificial feedforward neural network (networks with acyclic topologies) with one hidden layer can approximate any continuous function of many variables with any accuracy. The conditions for such an approximation are: a sufficient number of hidden layer neurons, a successful selection of weights between input neurons and hidden layer neurons, weights between connections from hidden layer neurons and an output neuron, and biases for input layer neurons.

Three neural networks with the following topology were used for numerical experiments:

- a single-layer network topology model with direct access was used, due to the fact that the neural network is used as a regression model;
- input layer size corresponds to the number of input variables — 4 temperature values;
- output layer size corresponds to the number of sought values — one relaxation term for the corresponding vibrational mode;
- hidden layer consists of 100 neurons for the first and second modes and 200 for the third,
- hyperbolic tangent was used as an activation function.

A schematic representation of the network topology is shown in 2.5.

To train neural networks, samples were generated consisting of approximately 5,000,000 temperature vectors  $(T, T_1, T_2, T_3)$  and their corresponding relaxation terms  $(R_1(T, T_1, T_2, T_3), R_2(T, T_1, T_2, T_3))$ ,

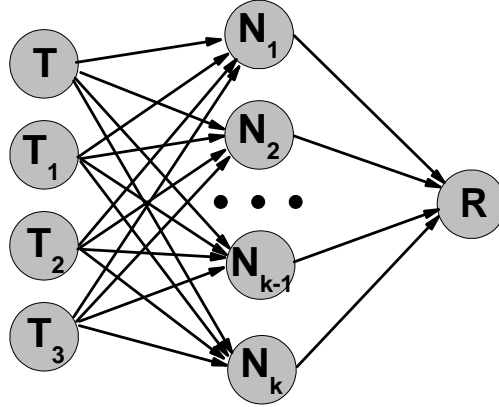


Fig 2.5 — Neural network topology graph.

$R_3(T, T_1, T_2, T_3)$ ). These vectors were chosen based on the distribution density of temperature values arising at the steps of solving the problem of modeling spatially homogeneous carbon dioxide in the four-temperature approximation. The neural network was trained in Python using the scilearn library.

The trained neural network makes it possible to obtain predicted values of relaxation terms that are close to exact for temperatures far from the boundaries of the interval on which training was carried out. The figure 2.6 shows the relationship between the exact and predicted values for the variables  $T_1$  for fixed  $T$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ . At temperatures from 2200 K to 8000 K, the difference between the predicted and explicitly calculated values of the relaxation terms does not exceed 1%. An attempt to expand the area with such accuracy leads to retraining of the neural network. Therefore, if the range of temperature variation is assumed to be wider in the hydrodynamic problem under consideration, it is necessary to build several neural networks corresponding to different subsets of the full temperature range. However, the use of several neural networks does not lead to a noticeable complication of the problem and a decrease in the calculation speed.

The obtained neural networks were integrated into the code for modeling the spatially homogeneous relaxation of carbon dioxide in the hybrid four-temperature approximation. For this, based on the obtained weight coefficients, neural networks were implemented in C++.

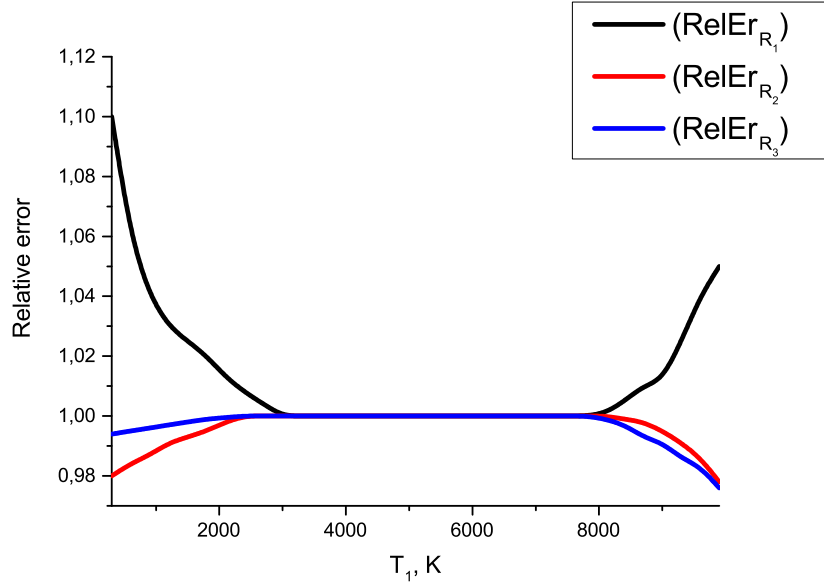


Fig 2.6 — Relative error in calculating the predicted values of the relaxation terms with respect to the exact ones for  $T_1$  for fixed  $T$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ .

After testing the neural networks on test samples, the modeling of spatially homogeneous carbon dioxide was carried out in the four-temperature approximation based on the predicted values of the relaxation terms. The data were divided into training and test sets in a ratio of 2:3. The relative error of the solution based on the approximation of the right-hand sides does not exceed 4%.

Table 2.3 — Time and memory efficiency of calculating one set of relaxation terms ( $TIME_R$ ,  $MEMORY_R$ ) and a complete system solution ( $TIME_{sys}$ ) for a complete levelwise, hybrid four-temperature and neural network-predicted four-temperature approaches

	$TIME_R$ , mcs	$MEMORY_R$ , Kb	$TIME_{sys}$ , s
State-to-state	323100	1680	1507
4-temperature	295200	<10	982
Neural Network	875	<100	148

A comparison of the effectiveness of different approaches is given in the 2.3 table. When using the neural network approach, the speed of calculating the relaxation terms in the multitemperature approximation increased by more than 300 times with a slight increase in the required memory. The

overall solution of the system is reached an order of magnitude faster. Compared to full layered simulation, a significant performance improvement and memory reduction was achieved.

Note that the maximum relative error in solving a spatially homogeneous problem using regression formulas for finding the energy transition rate coefficients relative to the direct use of SSH theory formulas is 2%, which does not exceed the calculation error. The time spent on solving the problem with direct use of SSH theory formulas is 1947 seconds, which is almost 30% more than when using regression formulas. Although this gain is not so great, when considering the loaded harmonic oscillator (FHO) model instead of the SSH model, the efficiency of applying regression analysis will increase by orders of magnitude. This is due to the fact that when using the FHO model, to find each coefficient of the energy transition rate, it is necessary to solve a transcendental equation, while the approximation formulas retain computational complexity.

Thus, by stepwise optimization, for the first time, it was possible to obtain a significant gain in modeling the vibrational kinetics of carbon dioxide, taking into account all channels of vibrational relaxation, including various types of intermode exchange. First, a transition was made from the full state-to-state model to a hybrid four-temperature model based on averaging the state-to-state relaxation terms. Then, using the neural network approach, the dependence of relaxation terms on the populations of vibrational levels was reduced to a dependence on vibrational temperatures; at the same time, it is possible to take into account all relaxation mechanisms, which turns out to be impossible in traditional multitemperature models. As a result, a tool was developed that makes it possible to simulate the complex kinetics of carbon dioxide at an acceptable computational cost.

## 2.9 Comparison of simulation results

Several test cases were considered with different initial conditions typical for different types of flows.

– *TC1*: initial pressure  $p^{(0)} = 100 \text{ Pa}$ , initial gas temperature  $T = 5000 \text{ K}$ , initial vibrational temperature and mode temperatures  $T^v = T_1 = T_2 = T_3 = 1000 \text{ K}$ ;

– *TC2*: initial pressure  $p^{(0)} = 100 \text{ Pa}$ , initial gas temperature  $T = 3000 \text{ K}$ , initial vibrational temperature and mode temperatures  $T^v = T_1 = T_2 = T_3 = 1000 \text{ K}$ .

– *TC3*: initial pressure  $p^{(0)} = 100 \text{ Pa}$ , initial gas temperature  $T = 490 \text{ K}$ , initial vibrational temperature and mode temperatures  $T_1 = T_2 = 490 \text{ K}$ ,  $T_3 = 2000 \text{ K}$ .

– *TC4*: initial pressure  $p^{(0)} = 100 \text{ Pa}$ , initial gas temperature  $T = 400 \text{ K}$ , initial vibrational temperature and mode temperatures  $T^v = T_1 = T_2 = 500 \text{ K}$ ,  $T_3 = 1070 \text{ K}$ .

– *TC5*: initial pressure  $p^{(0)} = 100 \text{ Pa}$ , initial gas temperature  $T = 3000 \text{ K}$ , initial vibrational temperature and mode temperatures  $T_1 = 300 \text{ K}$ ,  $T_2 = 700 \text{ K}$ ,  $T_3 = 1200 \text{ K}$ .

Let us first consider two examples under the conditions when at the initial moment of time the gas is heated to  $3000 \text{ K}$  and  $5000 \text{ K}$ . Such conditions are characteristic of flows behind shock waves, in which rapid heating of the gas leads to excitation of the internal degrees of freedom of the molecules.

The figure 2.7 compares the evolution of the gas temperature calculated in the full state-to-state and 4T approximations without using neural networks to calculate the relaxation terms. It can be seen that the results obtained in two approximations are close, the deviation does not exceed 5-6%, see also the figure 2.8, which shows the relative error of the 4T solution with respect to the state-to-state one. A similar result for the *TC2* case was obtained in [52]; the results are plotted in the figure as symbols.

Figures 2.9 and 2.10 show time dependences of temperatures  $T$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  for *TC1* and *TC2* cases calculated in hybrid 4T approximation with explicit calculation of relaxation terms and using neural network approach. In both cases, the fastest relaxation is observed in the deformation mode, while the antisymmetric mode reaches equilibrium much more slowly than the others. With an increase in the initial temperature, the relaxation rates

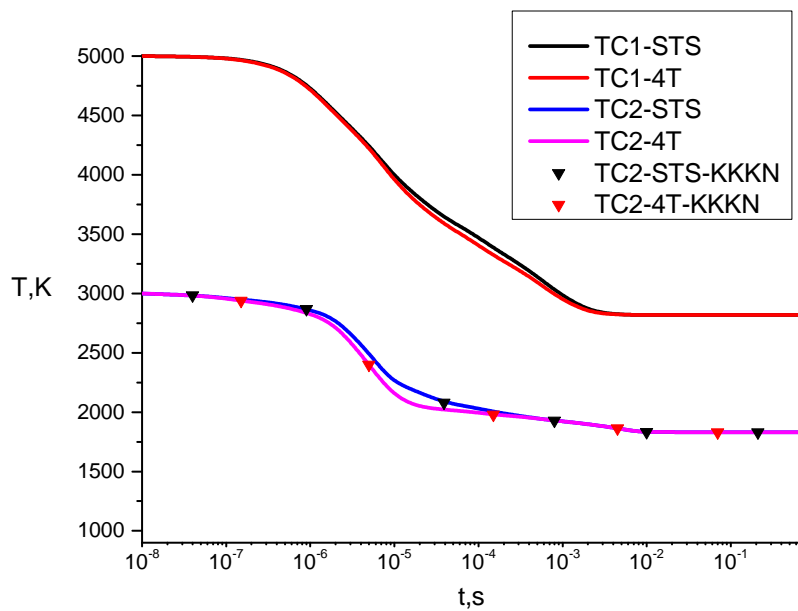


Fig 2.7 — Gas temperature distribution in full state-to-state (STS) and hybrid multi-temperature approximation (4T) under  $TC1$  and  $TC2$  conditions. KKKN results obtained in [52].

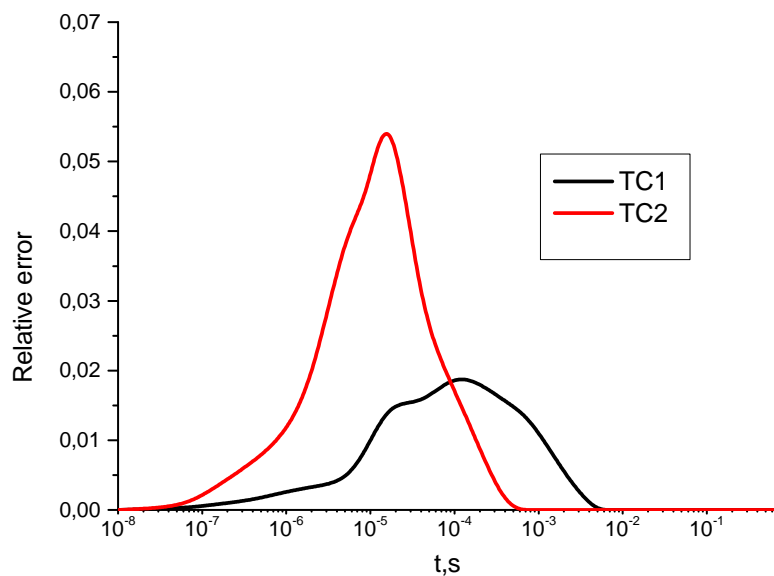


Fig 2.8 — Relative error in temperature values for the hybrid multitemperature approximation relative to the full level approximation under  $TC1$  and  $TC2$  conditions

of the first and second modes become close, and the time to reach full equilibrium decreases. The solutions obtained using neural networks are in good agreement with the exact 4T solutions.

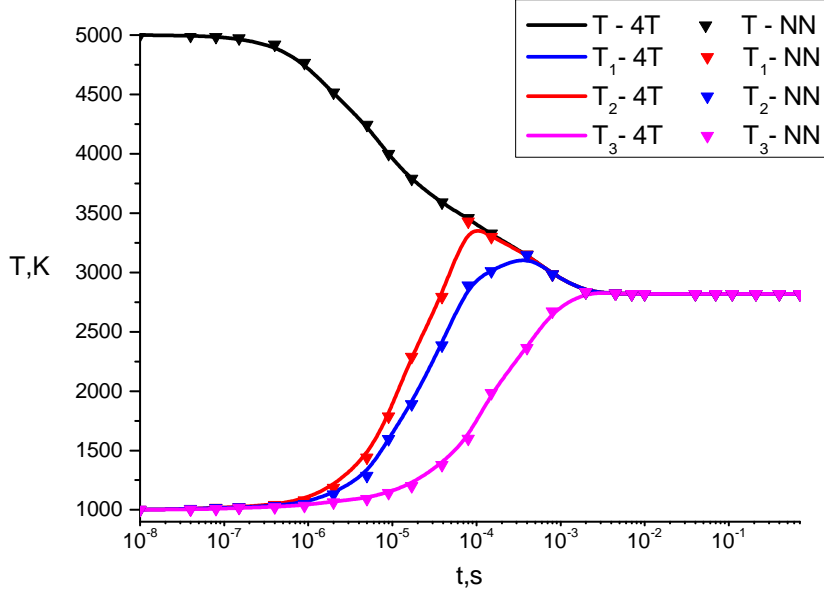


Fig 2.9 — Temperature distribution in the hybrid multitemperature approximation for explicit (4T) and neural network (NN) methods for calculating relaxation terms under *TC1* conditions

The relative errors for temperatures  $T$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , calculated for the cases *TC1* and *TC2* using the 4T approximation using the neural network approach (relative to the case of explicit calculation of relaxation terms) are shown in the figure `reffig:4T-vs-NN-error-3000`. The error in temperature calculation is somewhat less than the error in calculation of vibrational temperatures. The maximum error for all temperatures does not exceed 1.5%, which is a very good result.

Let us consider vibrational distributions in different modes for the *TC1* case. The figures 2.12–2.14 show the relative populations  $n_{i_1, i_2, i_3}/n$  as a function of the vibrational level of each mode at fixed ground states of the other modes. Various points in time are considered. Along with the state-to-state distributions, multi-temperature distributions calculated at the same time are presented. One can observe the process of gradual excitation of vibrational degrees of freedom over time. The populations in



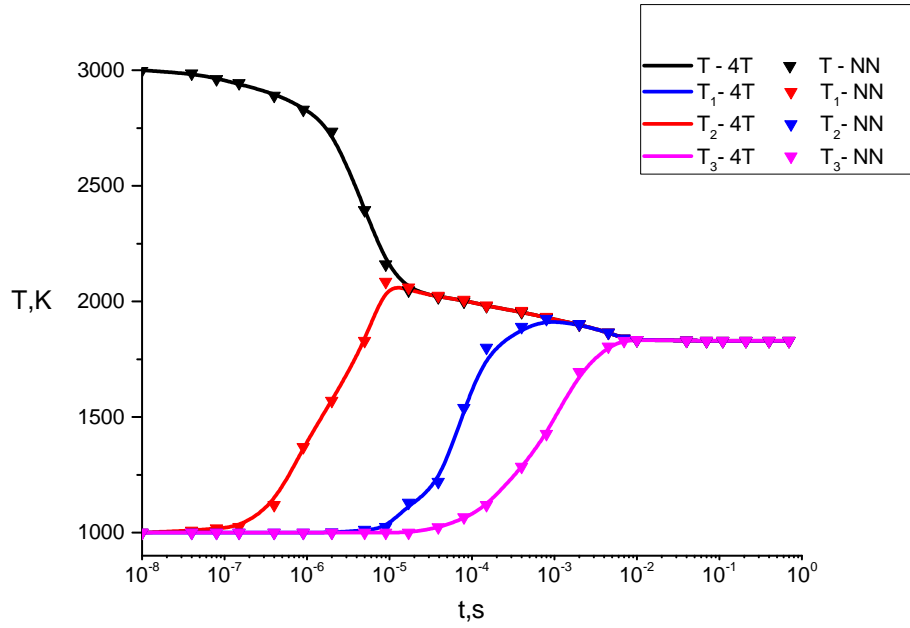


Fig 2.10 — Temperature distribution in the hybrid multitemperature approximation for explicit (4T) and neural network (NN) methods for calculating relaxation terms under  $TC2$  conditions

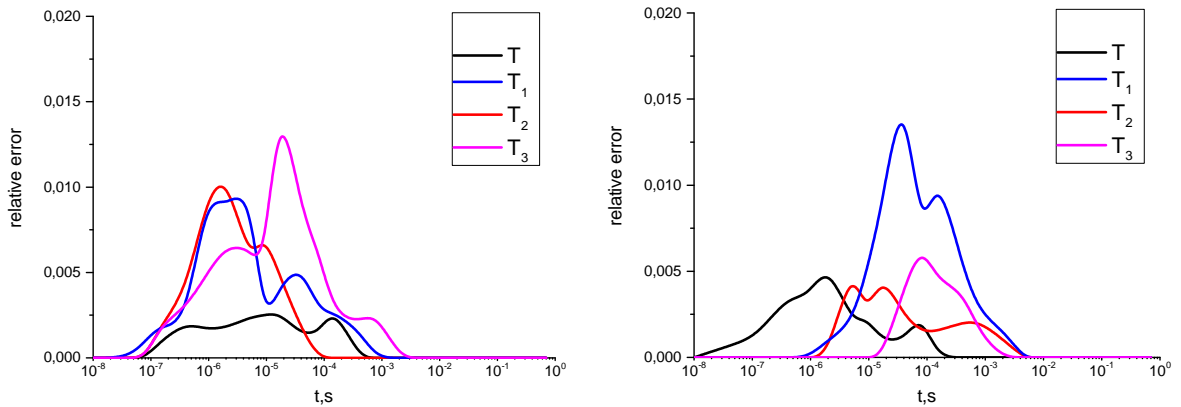


Fig 2.11 — Relative error in temperature values for the hybrid multi-temperature approximation using the neural network approach relative to the explicit calculation of relaxation terms under  $TC1$  (left) and  $TC2$  (right).

the antisymmetric mode are, on average, several orders of magnitude lower than in other modes, which is due to the delay in the vibrational relaxation of the third mode. It can also be seen that the hybrid multitemperature model describes with good accuracy not only the evolution of temperature, but also the detailed kinetics of vibrational states. This compares favorably with

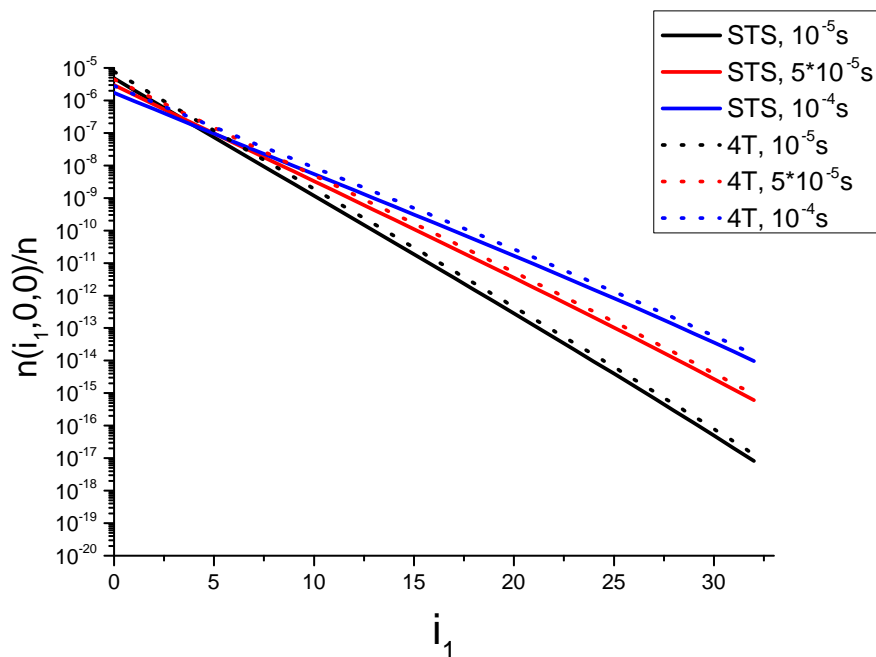


Fig 2.12 — Relative populations as functions of  $i_1$  for fixed  $i_2 = i_3 = 0$  at different times. Comparison of layered and 4T solutions.

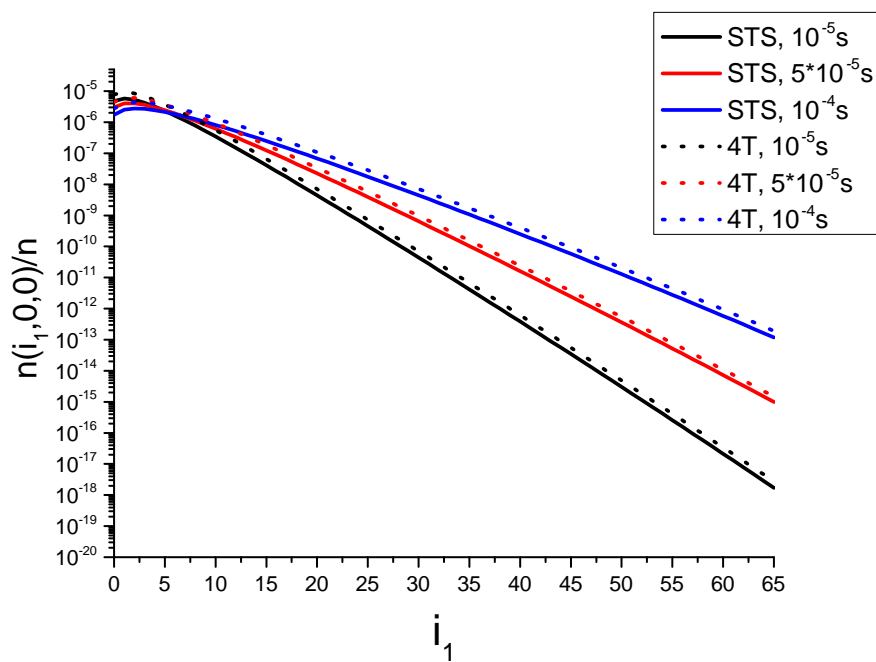


Fig 2.13 — Relative populations as functions of  $i_2$  for fixed  $i_1 = i_3 = 0$  at different times. Comparison of layered and 4T solutions.

traditional multi-temperature models, for which vibrational distributions can deviate noticeably from state-to-state [89].

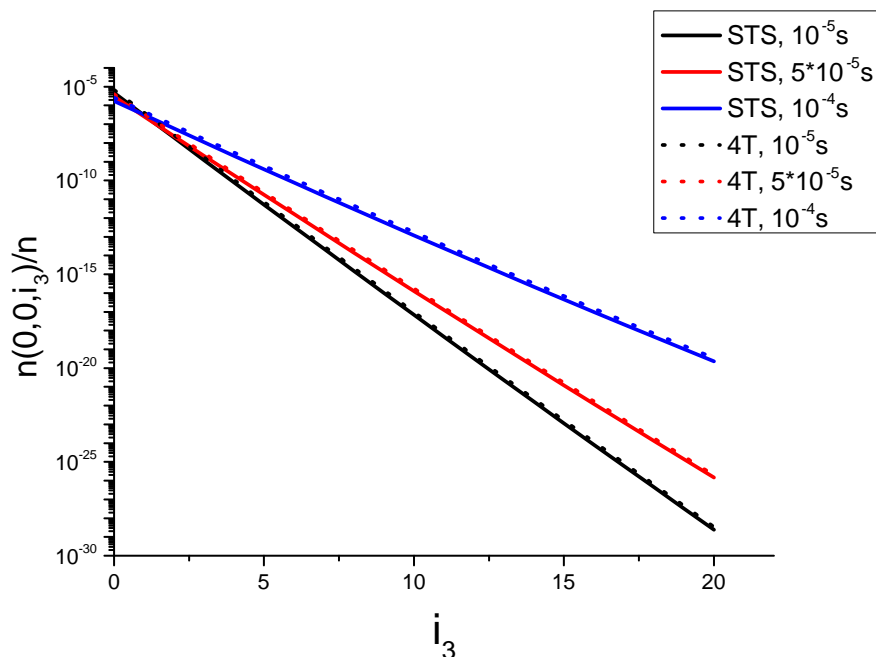


Fig 2.14 — Relative populations as functions of  $i_3$  for fixed  $i_1 = i_2 = 0$  at different times. Comparison of layered and 4T solutions.

Now let's look at two examples with initial conditions that are typical for the digits [22]. The  $TC_3$  case corresponds to capillary discharges in laser mixtures [117]; in this case, the antisymmetric mode is significantly excited, while the symmetric and deformation modes are in equilibrium with the translational-rotational modes. Figure 2.15 shows the temperature distribution calculated in the 4T approximation for this case. The results obtained in the 4T and state-to-state approximations coincide. It can be seen that in the process of relaxation there is no violation of the equilibrium between  $T$ ,  $T_1$  and  $T_2$ , and relaxation occurs through the antisymmetric mode ( $VT_3$  and intermode  $VV_{2-3}$ ,  $VV_{1-2-3}$  exchanges). This case is not of great interest from the point of view of mode interaction, so it is not discussed in more detail.

The  $TC_4$  test case corresponds to the [118] glow discharge conditions with slight excitation of the symmetric and deformation modes and significant excitation of the antisymmetric mode. Figure 2.16 shows the temperature distribution for this case, obtained in the 4T model using explicit and neural network approaches to calculate the rate of vibrational relaxation. Both methods give almost identical results. The relaxation of the first and second

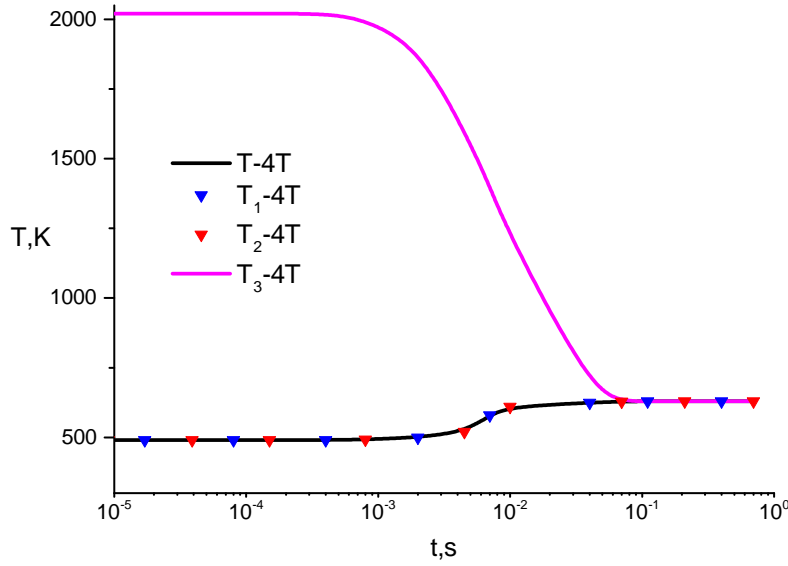


Fig 2.15 — Temperature distribution in the hybrid multitemperature approximation for an explicit calculation of relaxation terms under the *TC3* conditions.

modes occurs quickly, in less than a microsecond, while the relaxation of the antisymmetric mode lasts for several seconds. There is a slight difference in the relaxation rates of  $T_1$  and  $T_2$ ; the temperature of the deformation mode is compared with  $T$  somewhat earlier.

For the *TC4* case, vibrational distributions in various modes were also considered, see figures 2.17–2.19, and populations of some fixed levels as a function of time (fig. ??). The shape of the distributions as a whole differs little from the Boltzmann distributions; the largest deviations are observed in the antisymmetric mode. One can note the nonmonotonicity of the behavior of the populations of the upper levels in the first and second modes, Fig. 2.20. First, the populations of these modes decrease somewhat, and their temperatures become equal to  $T$ . Then, at  $5 \cdot 10^{-4} < t < 10^{-1}$ , a quasi-stationary state is observed, in which the temperatures do not change, and the populations are also constant. Subsequently, due to the relaxation of the third mode, the gas temperature, and together with it  $T_1$ ,  $T_2$  and the corresponding populations, increase to equilibrium values.

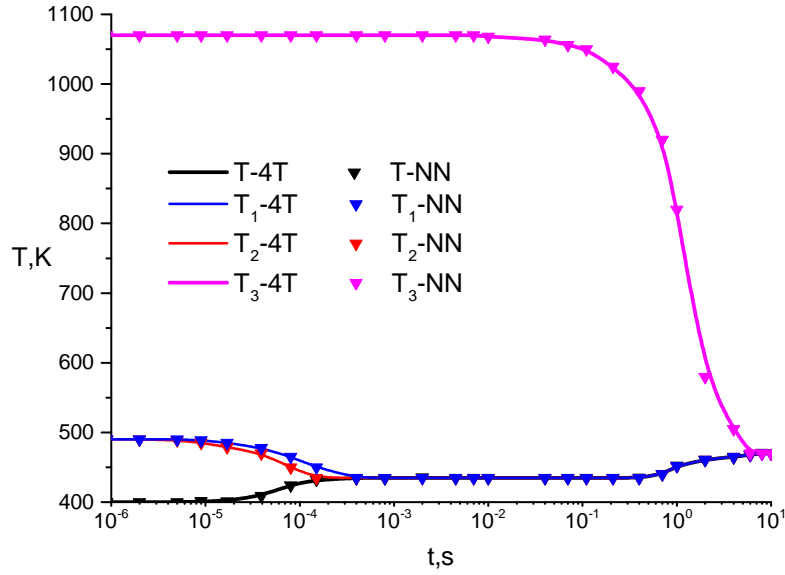


Fig 2.16 — Temperature distribution in the hybrid multitemperature approximation for explicit (4T) and neural network (NN) methods for calculating relaxation terms under  $TC4$  conditions

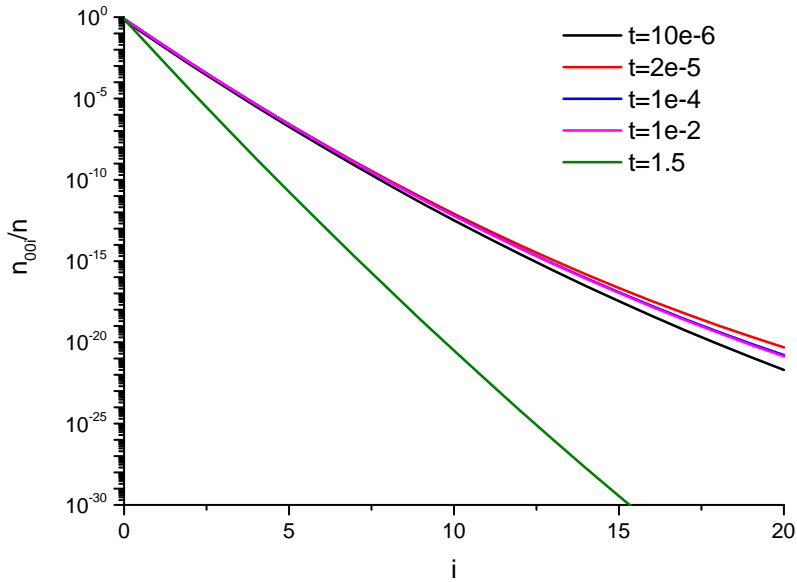


Fig 2.17 — Relative populations as a function of  $i_1$  for fixed  $i_2 = i_3 = 0$  at different times.

A test example  $TC5$  with significantly different initial temperatures of all modes was chosen to demonstrate the efficiency of the proposed

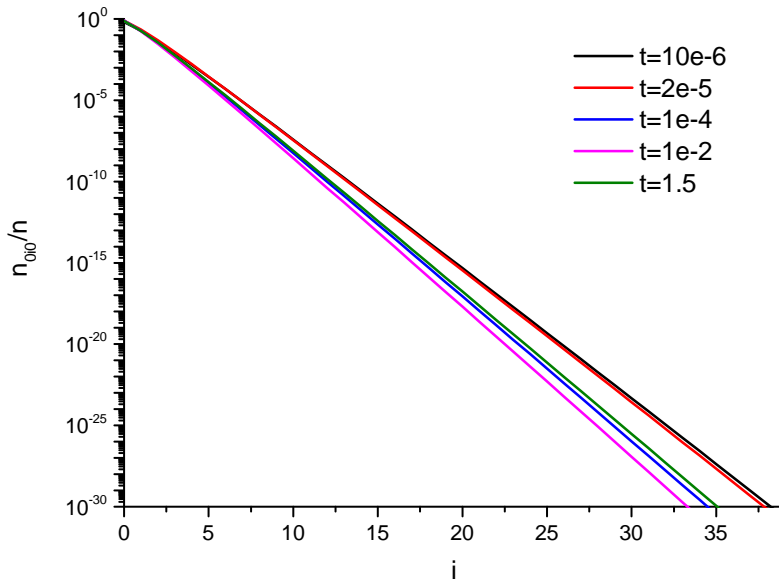


Fig 2.18 — Relative populations as functions of  $i_2$  for fixed  $i_1 = i_3 = 0$  at different times.

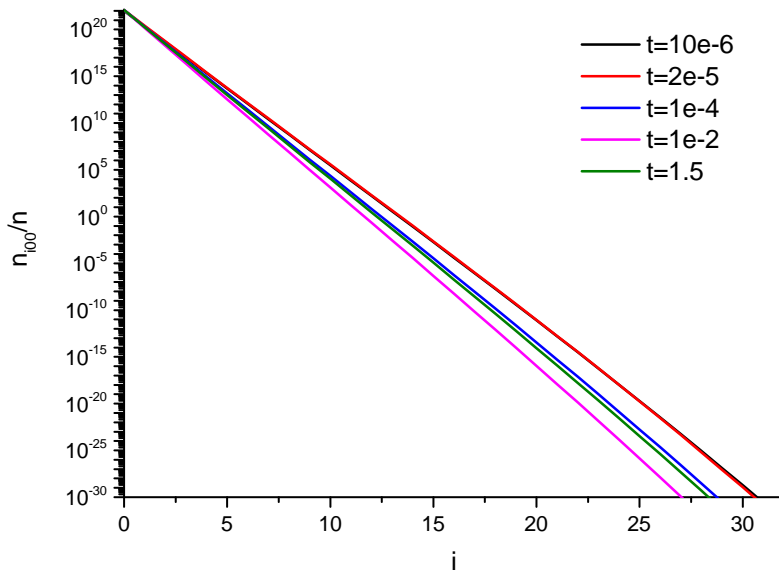


Fig 2.19 — Relative populations as a function of  $i_3$  for fixed  $i_1 = i_2 = 0$  at different times.

approaches. It does not have an explicit physical analogue, but it can serve as a test for the correctness of the code. The use of all approaches (full state-to-state, 4T with different ways of calculating relaxation terms) gives similar

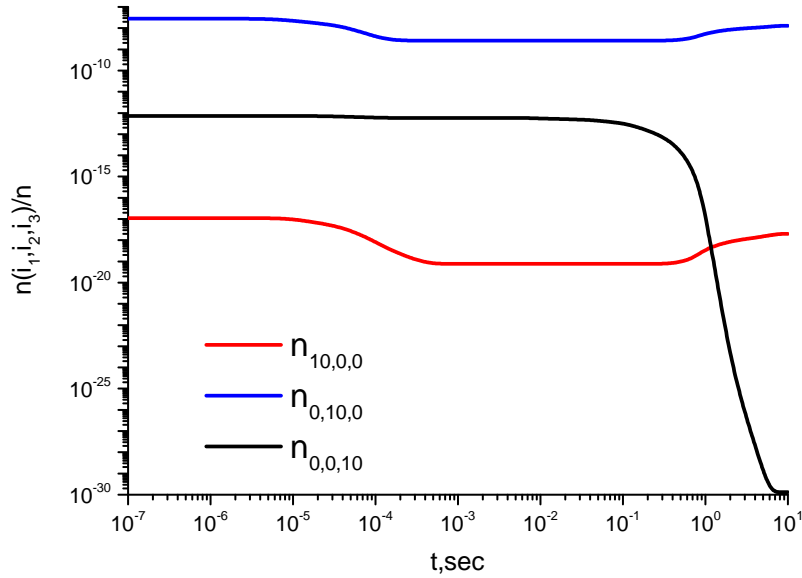


Fig 2.20 — Relative populations of levels (10,0,0), (0,10,0) and (0,0,10) as a function of time.

results, however, as noted earlier, the neural network approach turns out to be much more computationally efficient.

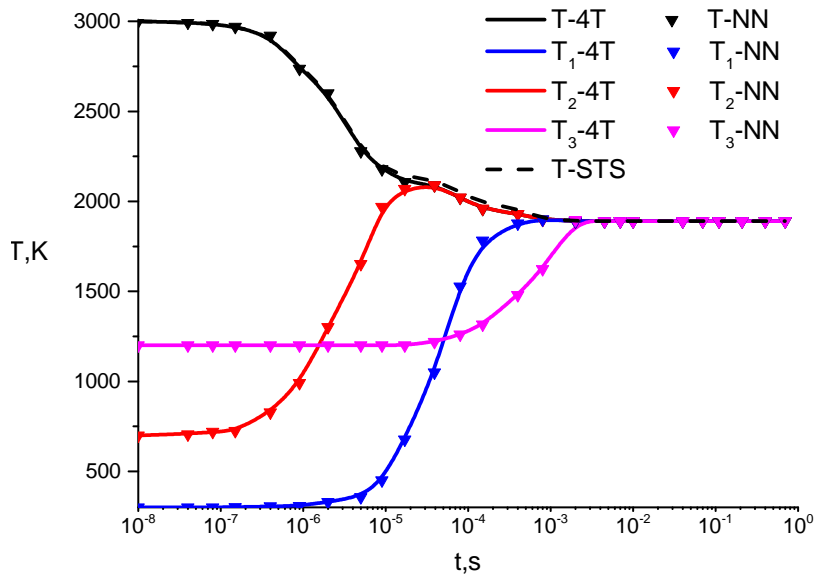


Fig 2.21 — Temperature distribution in state-to-state, hybrid multi-temperature approximation for explicit (4T) and neural network (NN) methods of calculating relaxation terms under  $TC5$  conditions

## 2.10 Conclusion of chapter 2

In this chapter, the problem of spatially homogeneous relaxation of carbon dioxide is solved, taking into account the complex mechanisms of vibrational energy exchange. To solve the problem in a full state-to-state approximation, an analysis of numerical methods for solving stiff systems of ordinary differential equations is carried out. A method of adaptive steps for the EBDF scheme of the extended Gear method is proposed, and a parallel version of the method is developed. The accuracy and efficiency of the developed schemes were assessed, based on the analysis, the use of a parallel scheme with an adaptive step of the fourth order of accuracy AT-EBDF-4 was recommended.

To improve the performance of modeling the CO<sub>2</sub> kinetics, the problem was solved using a hybrid four-temperature approximation based on averaging the state-to-state relaxation terms and not using the traditional Landau–Teller approximate formulas for calculating the vibrational relaxation rate; this approach retains the main advantages of layer-by-level modeling, while the number of equations in the system is reduced from several thousand to six. The equivalence of the solutions obtained in the full state-to-state and 4T approximations is shown, a comparison is made with the results of other authors, which shows a good agreement between the solutions. However, the performance of the 4T model appears to be only slightly better compared to the layered approach.

Various strategies for improving the efficiency of the 4T model using artificial intelligence methods are considered. It is shown that the application of neural networks to the direct solution of differential equations does not give the desired result. The regression analysis for finding approximation formulas for the energy transition rate coefficients and the neural network approach to calculating the rate of vibrational relaxation in a hybrid multi-temperature model turned out to be the most promising: the speed of solving the problem increased by more than an order of magnitude. It is expected that in more complex (multidimensional) problems and when chemical reactions are taken into account, the gain will be even more significant.



The process of vibrational relaxation in spatially homogeneous carbon dioxide is studied under various initial conditions. A good agreement of the solutions with the results of other authors is shown, as well as a high accuracy and efficiency of the approach to calculating the relaxation rate in various CO<sub>2</sub> modes using neural networks.

### 3 Non-equilibrium flows of carbon dioxide behind shock waves

In this chapter, the problem of carbon dioxide flow behind a plane shock wave is solved using three approaches: full state-to-state, hybrid multi-temperature and multi-temperature approach based on neural network calculation of vibrational relaxation rates. The features of numerical schemes and the complexity of their implementation are discussed. Numerical simulation of flows behind shock waves under various conditions in the oncoming flow has been carried out. The accuracy and effectiveness of different approaches are evaluated.

#### 3.1 Formulation of the problem in full state-to-state approximation

Let's write the system of equations (1.19)–(1.21) for the case of one-dimensional steady motion [119, 120]:

$$v_x \frac{\partial n_{i_1, i_2, i_3}}{\partial x} + n_{i_1, i_2, i_3} \frac{\partial v_x}{\partial x} = R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr}, \quad i_m = 0, \dots, l_m, \quad m = 1, 2, 3, \quad (3.1)$$

$$\rho v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial p}{\partial x} = \rho v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial x} nk + \frac{\partial n}{\partial x} kT = 0, \quad (3.2)$$

$$v_x \frac{\partial \rho U}{\partial x} + (\rho U + p) \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0. \quad (3.3)$$

Here  $v_x$  is the velocity component in the direction of the  $x$  axis.

Let us transform the equations of motion and energy, taking into account the equation of continuity in the form

$$\rho_0 v_{x_0} = \rho v_x$$

(index "0" the parameters in the oncoming flow are indicated), the equations of state

$$p = nkT$$

and definitions of total specific energy (1.22):

$$\rho v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial x} nk + \frac{\partial n}{\partial x} kT = \frac{\partial v_x}{\partial x} \left( n_0 v_{x_0} m - \frac{n_0 v_{x_0} kT}{v_x^2} \right) + \frac{\partial T}{\partial x} nk = 0. \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned}
v_x \frac{\partial \rho U}{\partial x} + (\rho U + p) \frac{\partial v_x}{\partial x} &= v_x \frac{\partial \rho U}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial x} \left( \frac{7}{2} nkT + \sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} n_{i_1, i_2, i_3} \right) = \\
&= v_x \left[ \frac{5}{2} \frac{\partial n}{\partial x} kT + \frac{5}{2} \frac{\partial T}{\partial x} nk + \sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} \frac{\partial n_{i_1, i_2, i_3}}{\partial x} \right] + \\
&\quad + \frac{\partial v_x}{\partial x} \left( \frac{7}{2} nkT + \sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} n_{i_1, i_2, i_3} \right) = \\
&= v_x \sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} \frac{\partial n_{i_1, i_2, i_3}}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial x} \left( \frac{7}{2} nkT + \sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} n_{i_1, i_2, i_3} - \frac{5}{2} \frac{n_0 v_{x_0} kT}{v_x} \right) + \\
&\quad + \frac{\partial T}{\partial x} \frac{5}{2} v_{x_0} n_0 k = 0. \quad (3.5)
\end{aligned}$$

Thus, it is possible to express all the terms in the equations of motion and energy (3.3)–(3.2) in terms of  $x$  derivatives of the macroparameters  $n_{i_1, i_2, i_3}$ ,  $v_x$ ,  $T$ .

Finally we get the system:

$$v_x \frac{\partial n_{i_1, i_2, i_3}}{\partial x} + n_{i_1, i_2, i_3} \frac{\partial v_x}{\partial x} = R_{i_1, i_2, i_3}^{vibr}, \quad i_m = 0, \dots, l_m, \quad m = 1, 2, 3, \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} \left( n_0 v_{x_0} m - \frac{n_0 v_{x_0} kT}{v_x^2} \right) + \frac{\partial T}{\partial x} nk = 0, \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned}
v_x \sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} \frac{\partial n_{i_1, i_2, i_3}}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial x} \left( \frac{7}{2} nkT + \sum \varepsilon_{i_1, i_2, i_3} n_{i_1, i_2, i_3} - \frac{5}{2} \frac{n_0 v_{x_0} kT}{v_x} \right) + \\
+ \frac{\partial T}{\partial x} \frac{5}{2} v_{x_0} n_0 k = 0. \quad (3.8)
\end{aligned}$$

When solving the system, the parameters in the oncoming flow are given as boundary conditions: gas velocity  $v_{x_0}$ , population distribution  $n_{i_1, i_2, i_3}^0$ , temperature  $T_0$  and pressure  $p_0$ . It is assumed that translational and rotational relaxation occur almost instantaneously in the narrow front of the shock wave, while the vibrational relaxation in the wave front remains frozen. First, the flow parameters are recalculated taking into account the completed translational-rotational relaxation in the front, and the obtained values are used as initial conditions for solving the system of differential equations. The calculation of parameters in the relaxation zone is carried out until the moment of equilibrium; equilibrium is reached asymptotically when the changes in all macroparameters at neighboring steps do not exceed some predetermined small value.

### 3.2 Formulation of the problem in the four-temperature approximation

Let's write down the system of equations (1.34)-(1.39) for the case of one-dimensional steady motion. Just as in the state-to-state approximation, we express all the terms in the equations in terms of the derivatives of the macroparameters  $\rho$ ,  $v_x$ ,  $T$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ . After transformations, we obtain the system in the form

$$v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0, \quad (3.9)$$

$$\rho v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{kT}{m} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{k\rho}{m} \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad (3.10)$$

$$v_x \frac{\partial \rho U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{j=1,2,3} v_x \frac{\partial \rho U}{\partial T_j} \frac{\partial T_j}{\partial x} + (p + \rho U) \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0, \quad (3.11)$$

$$v_x \frac{\partial \rho W_1}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{j=1,2,3} v_x \frac{\partial \rho W_1}{\partial T_j} \frac{\partial T_j}{\partial x} + \rho W_1 \frac{\partial v_x}{\partial x} = R_1, \quad (3.12)$$

$$v_x \frac{\partial \rho W_2}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{j=1,2,3} v_x \frac{\partial \rho W_2}{\partial T_j} \frac{\partial T_j}{\partial x} + \rho W_2 \frac{\partial v_x}{\partial x} = R_2, \quad (3.13)$$

$$v_x \frac{\partial \rho W_3}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_{j=1,2,3} v_x \frac{\partial \rho W_3}{\partial T_j} \frac{\partial T_j}{\partial x} + \rho W_3 \frac{\partial v_x}{\partial x} = R_3. \quad (3.14)$$

The temperature derivatives of the energy per unit volume  $\rho U$  and the number of vibrational quanta per unit volume  $\rho W_k$  are expressed in terms of specific heats and their analogs [49]. For the harmonic oscillator model, the formulation of the problem is significantly simplified, since the number of quanta in each mode depends only on the corresponding vibrational temperature, and the equations (3.12)–(3.14) are reduced to the equations

$$v_x \frac{\partial \rho W_k}{\partial T_k} \frac{\partial T_k}{\partial x} + \rho W_k \frac{\partial v_x}{\partial x} = R_k, \quad k = 1, 2, 3. \quad (3.15)$$

When solving the system, the parameters in the oncoming flow are given as boundary conditions: gas velocity  $v_{x_0}$ , pressure  $p_0$ , gas temperature  $T_0$ ; the vibrational mode temperatures are equal to the gas temperature  $T_1^0 = T_2^0 = T_3^0 = T_0$ .

### 3.3 Decision Methods

It should be noted that in systems (3.1)–(3.8) and (3.9)–(3.14) the way to calculate relaxation terms does not differ from the calculation of relaxation terms in the spatially homogeneous case. Therefore, the approximation formulas obtained in (1.58), the parallel data structure described in the 1.6 section, and the pretrained neural networks from the 2.8 section can be used in the shock wave problem ( as well as more complex 2D and 3D problems) without any modification.

The systems of equations in the full state-to-state and hybrid four-temperature approximations for the case of one-dimensional steady motion are more rigid than systems for a spatially homogeneous problem. The numerical schemes considered in the 2.4 section can be applied with a correction for the conditionality of systems of linear algebraic equations (2.6)–(2.8). Due to the much larger condition number, the simple iteration method is inapplicable for solving these systems, which leads to the need to solve the problem of inverting large matrices. To speed up the algorithm for solving a linear system, one can use the fact that matrices are sparse in the BDF scheme. The submatrix method based on LU decomposition is discussed in [121]. The algorithm for solving linear systems can be formulated as follows:

- a) construction of submatrices;
- б) identification of null submatrices;
- в) perform operations on submatrices;
- г) assembly of the resulting matrix.

We developed our own program code in C++ to solve problems for the case of one-dimensional steady motion in the full state-to-state approximation and in the hybrid multi-temperature approximation. In code:

- Calculation of energy transition rate coefficients is based on the code implemented for solving the problem of modeling kinetics in a spatially homogeneous case.

– To calculate the relaxation terms in the full state-to-state approximation and in the hybrid multi-temperature approximation, the parallel data structure described in the 1.6 section is used, and neural networks trained to solve a spatially homogeneous problem are also used.

– The numerical scheme AT-EBDF-4 is implemented for solving the problem of modeling relaxation behind the shock wave front in full state-to-state approximation.

– Numerical schemes AT-EBDF-4 are implemented for solving the problem of modeling relaxation behind the shock wave front in a hybrid multi-temperature approximation with explicit and neural network finding of relaxation terms.

The 3.1 table compares the efficiency of solving the problem in the full state-to-state approximation and in the hybrid multi-temperature approximation with the explicit and neural network methods for calculating relaxation terms. The time costs for calculating the relaxation terms are close to those in solving the problem of modeling spatially homogeneous kinetics. Nevertheless, the time spent on the use of the numerical method in the state-to-state approximation has increased by an order of magnitude, while for the hybrid model these figures are close. This is due to the high dimension of the system of equations (3.1)–(3.8), which greatly increases the computational complexity of solving systems of linear algebraic equations. The multi-temperature approach avoids this problem and is almost twice as efficient with the explicit calculation of relaxation terms and 12 times as efficient with neural networks. From this we can conclude that with further complication of the problem, for example, when modeling a flat or three-dimensional flow, the benefits of using a hybrid approach and neural networks can increase several times more.

### 3.4 Results of numerical simulation

In the numerical study of the flow behind the shock wave, the following conditions in the oncoming flow were considered:  $T_0 = 300$  K,  $\rho = 1.18 \cdot 10^{-4}$  kg/m<sup>3</sup>,  $p = 6.66$  Pa, the Mach number varied from 5 to

Table 3.1 — Time efficiency of calculating relaxation terms ( $TIME_R$ ), time spent on numerical method ( $TIME_{num}$ ), and total system solution time ( $TIME_{sys}$ ) for full layered, hybrid four-temperature and neural network-predicted four-temperature approaches

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

10. The populations of vibrational levels were assumed to be equilibrium (Boltzmann distributions with gas temperature  $T_0$ ).

To verify the model, let's compare the results obtained for  $M=5$  with the results of [52], where calculations were carried out in the 4-temperature model in the MATLAB package, see figure 3.2. The lines in the figure correspond to this work, the symbols correspond to the results of [52]. It can be seen that there is good agreement between the results, which confirms the correct operation of the code described in the previous section. In addition, the figure shows the results obtained for a rougher two-temperature model of vibrational relaxation using the Landau–Teller formulas for relaxation terms [81, 86]. The temperature distribution obtained in the framework of the two-temperature model differs significantly, relaxation begins noticeably later, and complete equilibrium is reached earlier. Since the two-temperature model does not take into account intermode energy exchanges, one can conclude that these processes make a significant contribution to the character of relaxation behind shock waves.

The figures 3.2–3.4 show the temperature distributions behind the shock wave front at Mach numbers 6, 8, 10. The solutions obtained in the framework of the full state-to-state approximation (STS) are compared. , hybrid multi-temperature with explicit calculation of relaxation terms (4T) and multi-temperature using neural networks (NN) to calculate the rate of vibrational relaxation. For the state-to-state approximation, only the gas temperature  $T$  is given. It should be noted that the simulation of the flow

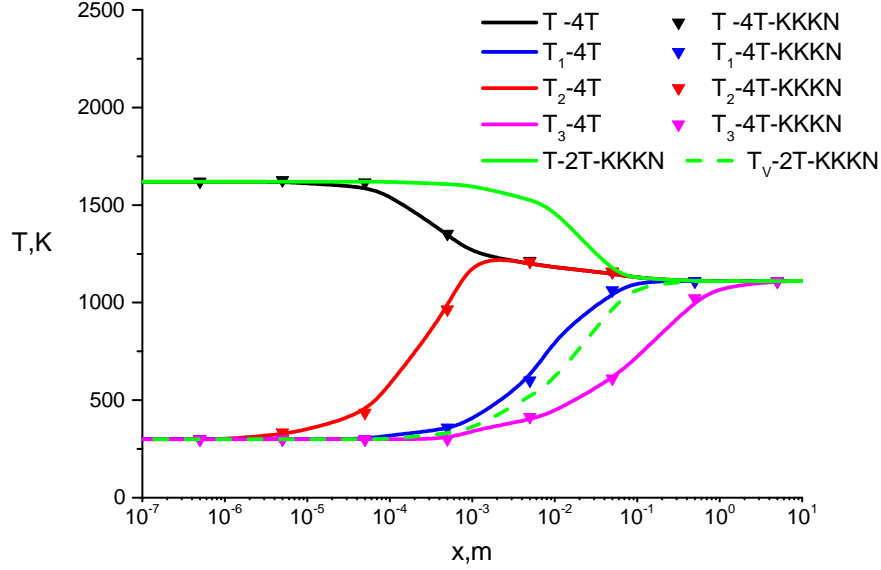


Fig 3.1 — Temperature distribution behind the shock wave front.  $M=5$

behind the shock wave in the full state-to-state approximation has not been carried out before. In all the cases considered, the slowest process is the vibrational relaxation of the antisymmetric mode, and the fastest is the relaxation of deformation vibrations. As the temperature rises, the  $VV_{1-2}$  exchange rate increases, which leads to a fast energy exchange between the first and second modes. Therefore, as the Mach number increases, the relaxation rate in these modes levels off.

Comparison of the results showed that all considered approaches give close temperature distributions behind the shock wave, the average and maximum difference from the reference level solution (STS) is

- $M = 5$ : mean deviation 3%; maximum deviation 9
- $M = 6$ : standard deviation 3.5%; maximum deviation 7
- $M = 8$ : standard deviation 3%; maximum deviation 6
- $M = 10$ : mean deviation 2.5%; maximum deviation 4

For lower Mach numbers, the value of the maximum relative error is higher, but the absolute values of the relative errors are close for all test cases. At the same time, the performance gain achieved in solving the problem turns



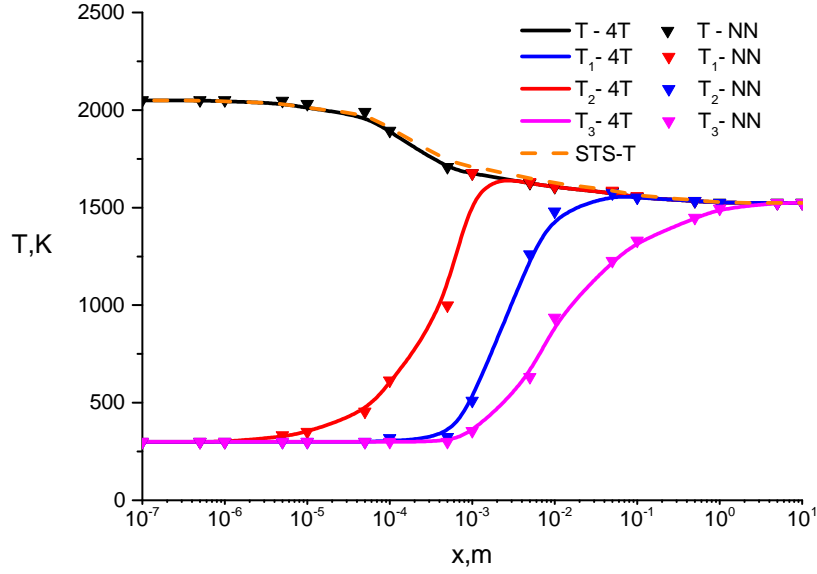


Fig 3.2 — Temperature distribution behind the shock wave front.  $M=6$ .

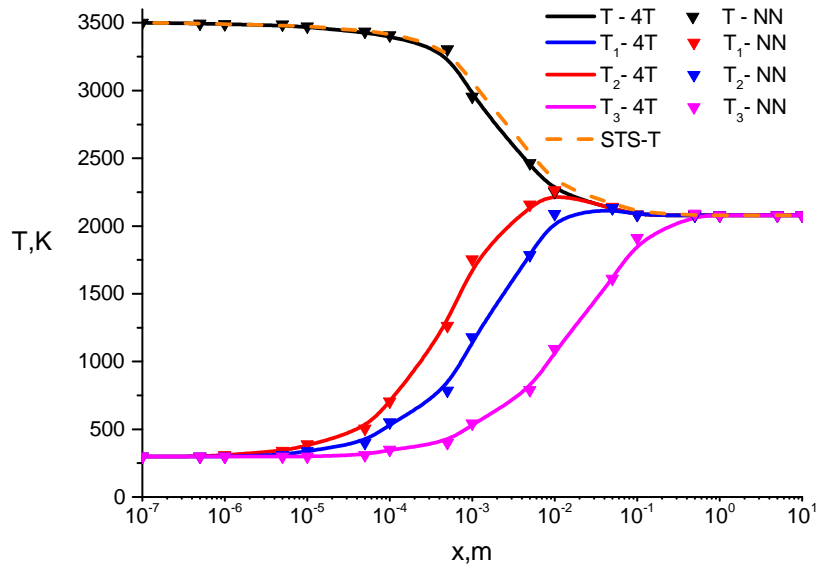


Fig 3.3 — Temperature distribution behind the shock wave front.  $M=8$ .

out to be significant, which confirms the promise of using multi-temperature models in combination with neural network calculation of the relaxation rate.

The figure 3.5 shows the values of the  $L$  coordinate at which the gas temperature asymptotically reaches equilibrium depending on the Mach number. The state-to-state and 4T solutions are compared (for

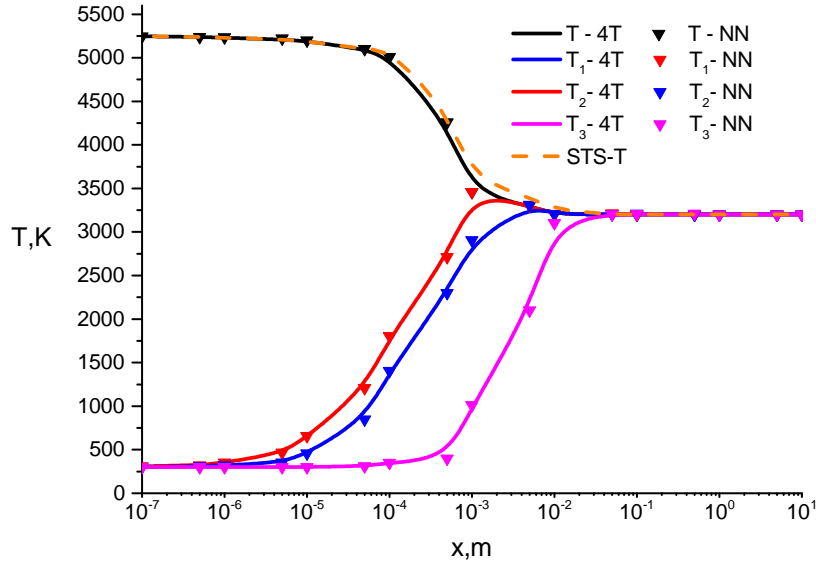


Fig 3.4 — Temperature distribution behind the shock wave front.  $M=10$ .

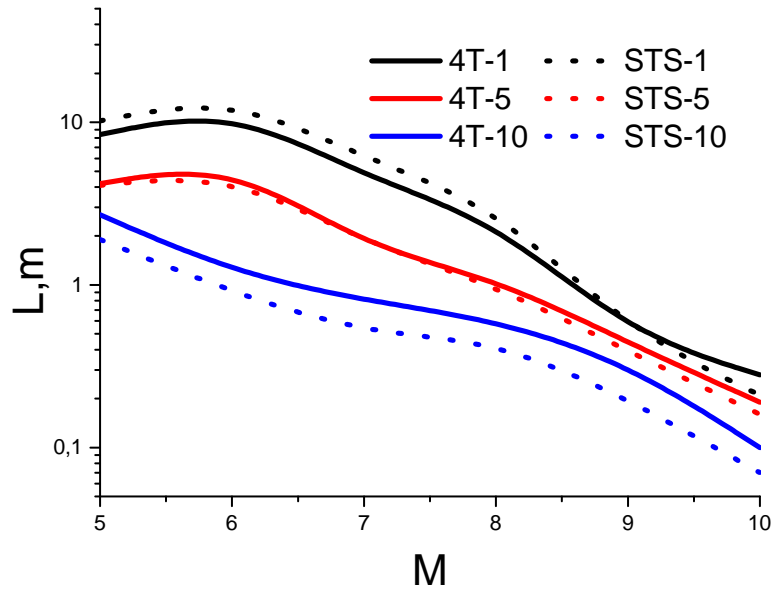


Fig 3.5 — Relaxation zone length as a function of the Mach number.

the 4T model with explicit calculation of relaxation terms and with the use of neural networks, the results are the same). Various errors are considered when reaching equilibrium; it is assumed that the difference between the temperatures at the previous and subsequent steps does not exceed 1.5 and 10 K. The value of  $L$  can characterize the length of the

relaxation zone, calculated with varying degrees of accuracy. This value should be distinguished from the width of the shock wave front measured experimentally [122], since in the latter case the effects of a viscous gas are mainly taken into account, rather than relaxation processes. An analysis of Fig. 3.5 shows that the length of the relaxation zone as a whole decreases with increasing  $M$ , which is associated with an increase in the rate of vibrational relaxation at high temperatures. There is little difference between the level and four-temperature solution, depending on the different margins of error. However, in general, there is a satisfactory agreement between the results, which once again confirms the equivalence of the full state-to-state and hybrid multi-temperature approaches.

### 3.5 Conclusion of chapter 3

The approaches developed in the first two chapters are applied to the numerical simulation of the carbon dioxide flow behind a plane shock wave at various freestream Mach numbers. Systems of equations for a one-dimensional steady flow are written, taking into account several channels of vibrational relaxation in the full state-to-state and hybrid multi-temperature formulations. To solve the problem of high rigidity of systems of differential equations, a modification of the AT-EBDF-4 numerical scheme is proposed, which made it possible to cope with the high conditionality of the system, which consists in using the submatrix method to solve systems of linear algebraic equations.

A program code was implemented that makes it possible to simulate the flow of carbon dioxide behind the front of a plane shock wave for the state-to-state and four-temperature approximations. For the first time, the flow behind the shock wave was simulated in the full state-to-state approximation. An assessment of the accuracy and efficiency of the obtained results was carried out. A comparison is made with the works of other authors, showing that the deviation of the obtained solutions does not exceed the calculation error. The hybrid four-temperature approach, using the neural network method for calculating relaxation terms, showed the best results in terms of time while maintaining the accuracy of the simulation.

The effect of vibrational relaxation behind the shock wave front on the flow macroparameters is studied. The relaxation rates for individual modes in the hybrid multi-temperature approximation were considered, as well as an estimate of the length of the relaxation zone for different Mach numbers of the oncoming flow; the width of the shock wave decreases with increasing Mach number. The important role of intermode exchange in the relaxation process is shown.

## Conclusion

The paper proposes new effective approaches to modeling carbon dioxide flows taking into account complex nonequilibrium kinetics, including intramode and intermode vibrational energy exchanges and various ratios of characteristic vibrational relaxation times. The main channels of energy exchange in CO<sub>2</sub> during vibrational relaxation were identified. Closed systems of equations are written for various ratios of the characteristic times of vibrational energy exchange processes: in a state-to-state approximation and in a hybrid multi-temperature approximation based on averaging of state-to-state relaxation terms.

The main attention was paid to improving the performance of numerical simulation. The work went in several directions. The first direction is related to the optimization of the calculation of the energy transition rate coefficients. Various strategies have been proposed: parallelization over reactions and with additional splitting of calculations into several flows within each reaction, the use of an efficient data structure, the use of exact formulas of the SSH theory and approximations built on the basis of regression of the formulas of the SSH theory. The training of the proposed regression models for all types of energy transitions and all considered vibrational states was carried out. The analysis of the results showed that from the point of view of the optimal ratio of efficiency and the amount of resources expended, the most preferable is the use of a data structure that includes a scheme of calculations parallel in reactions. Thus, a tool was developed to improve the performance of numerical simulation of non-equilibrium carbon dioxide flows in the full state-to-state approximation.

A promising continuation of work in the first direction is the calculation of a complete set of vibrational energy transition coefficients using the loaded harmonic oscillator (FHO) model and the derivation of approximation formulas based on the proposed regression approach. The FHO model is more modern and accurate than the SSH model, but has a very high computational complexity. Obtaining approximations of the exchange rate coefficients using the FHO model will make it possible to obtain more accurate results of modeling non-equilibrium carbon dioxide

flows at comparable costs. Also in the future it is possible to obtain sets of level coefficients of the rate of chemical reactions for various mixtures.

The next stage of the work is the development of numerical methods for solving problems of spatially homogeneous relaxation of CO<sub>2</sub> and carbon dioxide flows behind plane shock waves. To solve the problem in a full state-to-state approximation, an analysis of numerical methods for solving stiff systems of ordinary differential equations is carried out. A method of adaptive steps for the EBDF scheme of the extended Gear method is proposed, and a parallel version of the method is developed. The accuracy and efficiency of the developed schemes were assessed, based on the analysis, the use of a parallel scheme with an adaptive step of the fourth order of accuracy AT-EBDF-4 was recommended.

To improve the performance of modeling the CO<sub>2</sub> kinetics, the problem was solved using a hybrid four-temperature approximation based on averaging the state-to-state relaxation terms and not using the traditional Landau–Teller approximate formulas for calculating the vibrational relaxation rate; this approach retains the main advantages of layer-by-level modeling, while the number of equations in the system is reduced from several thousand to six. The equivalence of the solutions obtained in the full state-to-state and 4T approximations is shown, a comparison is made with the results of other authors, which shows a good agreement between the solutions. However, the performance of the 4T model is only slightly better than the layered approach, and further optimization is required to use this approach to model more complex problems (2D and 3D).

To this end, various strategies for improving the efficiency of the 4T model using artificial intelligence methods were considered. It is shown that the application of neural networks to the direct solution of differential equations does not give the desired result. The neural network approach to calculating the rate of vibrational relaxation in a hybrid multi-temperature model turned out to be the most promising: the speed of solving the problem increased by more than an order of magnitude. It is expected that in more

complex (multidimensional) problems and when chemical reactions are taken into account, the gain will be even more significant.

The process of vibrational relaxation in a spatially homogeneous carbon dioxide gas under various initial conditions, as well as nonequilibrium flows of CO<sub>2</sub> behind shock waves under various conditions in an oncoming flow, is studied. Good agreement of the solutions with the results of other authors is shown. The high accuracy of the approach to calculating the relaxation rate in various CO<sub>2</sub> modes using neural networks and a noticeable acceleration of calculations are demonstrated.

In the future, it is planned to integrate the developed neural network approach in combination with multi-temperature models for modeling two-dimensional and three-dimensional flows. Another promising direction is the implementation of a similar approach for multicomponent mixtures (5- and 11-component air, a mixture of dissociating carbon dioxide); this will allow a new approach to modeling the motion of descent vehicles in the atmosphere of the Earth and Mars and take into account detailed state-to-state kinetics with a reasonable use of computing resources.

The relevance and relevance of the research topics is confirmed by the fact that they were supported by grants from the Russian Foundation for Basic Research, the Russian Science Foundation and St. Petersburg State University.

## REFERENCES

1. *Gordiets, B.* Kinetic processes in gases and molecular lasers / B. Gordiets, A. Osipov, L. Shelepin. — Moscow: Science, 1980. — P. 512.
2. *Witteman, W.J.* The CO<sub>2</sub> Laser / W.J. Witteman. Springer series in optical sciences. — Springer-Verlag, 1987. <https://books.google.ru/books?id=hPt7AAAAIAAJ>.
3. *Nevdakh, V.* Vibrational kinetics of the active media of CW CO<sub>2</sub> lasers / V. Nevdakh, Monireh Ganjali // *Journal of Applied Spectroscopy*. — 2005. — 10. — Vol. 72. — Pp. 75–83.
4. *D’Hendecourt, L. B.* The discovery of interstellar carbon dioxide. / L. B. D’Hendecourt, M. Jourdain de Muizon // *Astronomy and Astrophysics*. — 1989. — Vol. 223. — Pp. L5–L8.
5. *Wyckoff, S.* Molecular ions in comets / S. Wyckoff, J. Theobald // *Advances in Space Research*. — 1989. — Vol. 9, no. 3. — Pp. 157–161. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/027311778990255X>.
6. CO<sub>2</sub> formation on interstellar dust grains: a detailed study of the barrier of the CO + O channel / M. Minissale, E. Congiu, G. Manicò et al. // *Astronomy and Astrophysics*. — 2013. — Vol. 559. — P. A49.
7. *Aouinti, Mohammed.* Characterization of Polypropylene Surface Treated in a CO<sub>2</sub> Plasma / Mohammed Aouinti, P. Bertrand, Fabienne Poncin-Epaillard // *Plasmas and Polymers*. — 2003. — Vol. 8, no. 4. — Pp. 225–236.
8. *Fahmy, Alaa.* Reaction of CO<sub>2</sub> Gas with (radicals in) Plasma-Polymerized Acrylic Acid (and Formation of COOH-Rich Polymer Layers) / Alaa Fahmy, Andreas Schönhals // *Plasma Processes and Polymers*. — 2016. — Vol. 13, no. 5. — Pp. 499–508.
9. *Kolesnikov, A. F.* Effects of catalytic recombination on the surface of metals and quartz for the conditions of entry into the Martian atmosphere / A. F. Kolesnikov, A. N. Gordeev, S. A. Vasil’evskii // *High Temperature*. — 2016. — Jan. — Vol. 54, no. 1. — Pp. 29–37.
10. Review of Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions, II: Mars Entries / C. Park, J.T. Howe, R.L. Howe et al. // *J. Thermo-*



*phys. Heat Transfer.* — 1994. — Vol. 8, no. 1. — Pp. 9–23.

11. *Kustova, E. V.* Vibrational-Chemical Kinetics in Mars Entry Problems / E. V. Kustova, E. A. Nagnibeda, I. Armenise // *The Open Plasma Physics Journal.* — 2014. — Vol. 7, no. Suppl 1: M5. — Pp. 76–87.

12. *Reynier, P.* Survey of aerodynamics and aerothermodynamics efforts carried out in the frame of Mars exploration projects / P. Reynier // *Progress in Aerospace Sciences.* — 2014. — Vol. 70. — Pp. 1–27.

13. *Hollis, B. R.* Hypervelocity aeroheating measurements in wake of Mars mission entry vehicle / B. R. Hollis, J. N. Perkins // *AIAA Paper.* — 1995. — Vol. 95-2314. — 26th AIAA Fluid Dynamics Conference, San Diego, June 19-22, 1995.

14. *Hollis, B. R.* High-enthalpy aerothermodynamics of a Mars entry vehicle. Part 1: Experimental results / B. R. Hollis, J. N. Perkins // *Journal of Spacecraft and Rockets.* — 1997. — Vol. 34, no. 4. — Pp. 449–456.

15. Operational behavior of inductively heated plasma source IPG3 for entry simulations / Georg Herdrich, Monika Auweter-Kurtz, HL Kurtz et al. // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer.* — 2002. — Vol. 16, no. 3. — Pp. 440–449.

16. Evaluation of SCIROCCO plasma wind-tunnel capabilities for entry simulations in CO<sub>2</sub> atmospheres / V Marieu, Ph Reynier, L Marraffa et al. // *Acta Astronautica.* — 2007. — Vol. 61, no. 7-8. — Pp. 604–616.

17. *Fridman, A.* Plasma Chemistry / A. Fridman. — New York: Cambridge University Press, 2008.

18. *Aerts, R.* Influence of Vibrational States on CO<sub>2</sub> Splitting by Dielectric Barrier Discharges / R. Aerts, T. Martens, A. Bogaerts // *The Journal of Physical Chemistry C.* — 2012. — Vol. 116. — Pp. 23257–23273.

19. Modeling plasma-based CO<sub>2</sub> conversion: Crucial role of the dissociation cross section / A. Bogaerts, W. Wang, A. Berthelot, V. Guerra //

*Plasma Sources Science and Technology*. — 2016. — Vol. 25, no. 5. — P. 055016.

20. *Diomede, P.* Insight into CO<sub>2</sub> Dissociation in Plasmas from Numerical Solution of a Vibrational Diffusion Equation / P. Diomede, M. C. M. van de Sanden, S. Longo // *J. Phys. Chem. C*. — 2017. — Vol. 121. — Pp. 19568–76.

21. Kinetic study of low-temperature CO<sub>2</sub> plasmas under non-equilibrium conditions. I. Relaxation of vibrational energy / T. Silva, M. Grofulović, B.L.M. Klarenaar et al. // *Plasma Sources Science and Technology*. — 2018. — Vol. 27, no. 1. — P. 015019.

22. Advances in non-equilibrium CO<sub>2</sub> plasma kinetics: a theoretical and experimental review / L.D. Pietanza, O. Guaitella, V. Aquilanti et al. // *European Physical Journal D*. — 2021. — Vol. 75, no. 9.

23. *Nagnibeda, E.A.* Nonequilibrium Reacting Gas Flows. Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes / E.A. Nagnibeda, E.V. Kustova. — Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.

24. *Chapman, S.* The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases / S. Chapman, T.G. Cowling. — 3d edition. — Cambridge: Cambridge University Press, 1970.

25. *Wang Chang, C.S.* CM-681: / C.S. Wang Chang, G.E. Uhlenbeck: University of Michigan Research Report, 1951.

26. *Mason, E.A.* Heat Conductivity of Polyatomic and Polar Gases / E.A. Mason, L. Monchick // *J. Chem. Phys.* — 1962. — Vol. 36. — Pp. 1622–1632.

27. *Ferziger, Joel H.* Mathematical theory of transport processes in gases / Joel H Ferziger, Hans G Kaper, Hans G Kaper. — North-Holland, 1972.

28. *McCourt, F.R.W.* Nonequilibrium Phenomena in Polyatomic Gases / F.R.W. McCourt. International series of monographs on chemistry no. т. 2. — Clarendon Press, 1990. [https://books.google.ru/books?id=OPF3jM\\_Nw5kC](https://books.google.ru/books?id=OPF3jM_Nw5kC).

29. *Treanor, C. E.* Vibrational Relaxation of Anharmonic Oscillators with Exchange-Dominated Collisions / C. E. Treanor, J. W. Rich,

R. G. Rehm // *The Journal of Chemical Physics*. — 1968. — Vol. 48, no. 4. — Pp. 1798–1807.

30. *Kustova, E.V.* Strong nonequilibrium effects on specific heats and thermal conductivity of diatomic gas / E.V. Kustova, E.A. Nagnibeda // *Chemical Physics*. — 1996. — Vol. 208, no. 3. — Pp. 313–329. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010496001061>.

31. Multi-temperature kinetic model for heat transfer in reacting gas mixture / A. Chikhaoui, J.P. Dudon, S. Genieys et al. // *Phys. Fluids*. — 2000. — Vol. 12, no. 1. — Pp. 220–232.

32. *Kustova, E.V.* State-to-State Theory of Vibrational Kinetics and Dissociation in Three-Atomic Gases / E.V. Kustova, E.A. Nagnibeda // AIP Conference Proceedings, vol. 585 / Ed. by T.J. Bartel, M.A. Gallis. — Vol. 585 of *AIP Conference Proceedings*. — Melville, NY: American Institute of Physics, 2001. — Pp. 620–627.

33. Novel approach for CO<sub>2</sub> state-to-state modeling and application to multi-dimensional entry flows / A. Sahai, B.E. Lopez, C.O. Johnston, M. Panesi // *AIAA SciTech Forum - 55th AIAA Aerospace Sciences Meeting*. — 2017. — Vol. AIAA 2017-0213.

34. *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.

35. *Armenise, I.* Advanced models for vibrational and chemical kinetics applied to Mars entry aerothermodynamics / I. Armenise, P. Reynier, E. Kustova // *J. Thermophys. Heat Transfer*. — 2016. — Vol. 30, no. 4. — Pp. 705–720.

36. *Ruffin, S.M.* Vibrational relaxation of anharmonic oscillators in expanding flows / S.M. Ruffin, C. Park // *AIAA paper*. — 1992. — Vol. 92-0806.

37. NO formation in one dimensional nozzle air flow with state-to-state non-equilibrium vibrational kinetics / G. Colonna, M. Tuttafesta, M. Capitelli, D. Giordano // *AIAA paper*. — 1998. — Pp. 98–2951.

38. On the non-equilibrium kinetics and heat transfer in nozzle flows / E.V. Kustova, E.A. Nagnibeda, T.Yu. Alexandrova, A. Chikhaoui // *Chem. Phys.* — 2002. — Vol. 276, no. 2. — Pp. 139–154.
39. *Egorov, B.V.* Peculiarities of vibrational relaxation in the system of low levels of  $CO_2$  molecule / B.V. Egorov, V.N. Komarov // *Prikl. Mat. Thekh. Fizika.* — 1983. — Vol. 6. — Pp. 11–16. — (in Russian).
40. *Armenise, I.* State-to-State Models for  $CO_2$  Molecules: from the Theory to an Application to Hypersonic Boundary Layers / I. Armenise, E. Kustova // *Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 415. — Pp. 269–281.
41. *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.
42. *Macheret, Sergey O.* Semiclassical modeling of state-specific dissociation rates in diatomic gases / Sergey O. Macheret, Igor V. Adamovich // *The Journal of Chemical Physics.* — 2000. — Vol. 113, no. 17. — Pp. 7351–7361.
43. *da Silva, M. Lino.* STELLAR  $CO_2$  v2: A database for vibrationally specific excitation and dissociation rates for carbon dioxide: Tech. Rep. IST-IPFN TR 06-2018 / M. Lino da Silva, J. Vargas, J. Loureiro. — Lisbon: IST, 2018. — December. — ESA Contract No. 4000118059/16/NL/KML/fg 'Standard Kinetic Models for  $CO_2$  Dissociating Flows'.
44. *Kustova, E.* Multi-temperature Vibrational Energy Relaxation Rates in  $CO_2$  / E. Kustova, M. Mekhonoshina // *Phys. Fluids.* — 2020. — Vol. 32. — P. 096101.
45. *Billing, C.D.* Semiclassical calculation of energy transfer in polyatomic molecules. II. The effect of anharmonic coupling terms / C.D. Billing // *Chem. Phys.* — 1980. — Vol. 46. — Pp. 123–131.
46. *Wickham-Jones, C.T.* Experimental and theoretical determination of rate constants for vibrational relaxation of  $CO_2$  and  $CH_3F$  by He / C.T. Wickham-Jones, C.J.S.M. Simpson, D.C. Clary // *Chem. Phys.* — 1987. — Vol. 117. — Pp. 9–16.

47. A Full Dimensional Grid Empowered Simulation of the  $\text{CO}_2 + \text{CO}_2$  Processes / M. Bartolomei, F. Pirani, A. Laganà, A. Lombardi // *Journ. Comp. Chemistry*. — 2012. — Vol. 33. — Pp. 1806–1819.

48. Energy transfer upon collision of selectively excited  $\text{CO}_2$  molecules: State-to-state cross sections and probabilities for modeling of atmospheres and gaseous flows / A. Lombardi, N. Fagnas-Lago, L. Pacifici, G. Grossi // *J. Chem. Phys.* — 2015. — Vol. 143, no. 3. — P. 034307.

49. *Kustova, E.V.* On a correct description of a multi-temperature dissociating  $\text{CO}_2$  flow / E.V. Kustova, E.A. Nagnibeda // *Chem. Phys.* — 2006. — Vol. 321. — Pp. 293–310.

50. *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.

51. *Kustova, E.* Relaxation processes in carbon dioxide / E. Kustova, M. Mekhonoshina, A. Kosareva // *Phys. Fluids*. — 2019. — Vol. 31. — P. 046104.

52. Four-temperature kinetic model for  $\text{CO}_2$  vibrational relaxation / A. Kosareva, O. Kunova, E. Kustova, E. Nagnibeda // *Physics of Fluids*. — 2021. — Vol. 33. — P. 016103.

53. *Dahlquist, Germund G.* A special stability problem for linear multistep methods / Germund G. Dahlquist // *BIT Numerical Mathematics*. — 1963. — Vol. 3, no. 1. — Pp. 27–43.

54. *Gear, C. William.* Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations / C. William Gear. — Upper Saddle River, NJ, USA: Prentice Hall PTR, 1971.

55. *Curtiss, C.* Integration of Stiff Equations / C. Curtiss, J. Hirschfelder // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. — 1952. — Vol. 38. — Pp. 235–43.

56. *Shampine, L. F.* Error Estimation and Control for ODEs / L. F. Shampine // *J. Sci. Comput.* — 2005. — Vol. 25, no. 1. — Pp. 3–16.

57. *Cash, J. R.* On the Integration of Stiff Systems of O.D.E.S Using Extended Backward Differentiation Formulae / J. R. Cash // *Numer.*

*Math.* — 1980. — Vol. 34, no. 3. — Pp. 235–246.

58. *Cash, Jeff R.* The integration of stiff initial value problems in ODEs using modified extended backward differentiation formulae / Jeff R. Cash // *Computers & Mathematics With Applications.* — 1983. — Vol. 9. — Pp. 645–657.

59. Matrix free MEBDF method for the solution of stiff systems of ODEs // *Mathematical and Computer Modelling.* — 1999. — Vol. 29, no. 4. — Pp. 67–77.

60. *Cash, Jeff R.* An MEBDF code for stiff initial value problems / Jeff R. Cash, S. Considine // *ACM Trans. Math. Softw.* — 1992. — Vol. 18. — Pp. 142–155.

61. *Alberdi, Elisabete.* A Predictor Modification to the EBDF Method for Stiff Systems / Elisabete Alberdi, Juan Jose Anza // *Journal of Computational Mathematics.* — 2011. — Vol. 29, no. 2. — Pp. 199–214.

62. *Alberdi, Elisabete.* The integration of stiff systems of odes using NDFs and MEBDFs / Elisabete Alberdi, Juan Anza // *Journal of Computational Mathematics.* — 2013. — 03. — Vol. 31.

63. *Sirignano Justin, Spiliopoulos Konstantinos.* DGM: A deep learning algorithm for solving partial differential equations / Spiliopoulos Konstantinos Sirignano Justin // *Journal of computational physics.* — 2018. — Vol. 375. — Pp. 1339–1364.

64. *Regazzoni, Francesco.* Machine learning for fast and reliable solution of time-dependent differential equations / Francesco Regazzoni, Luca Dede', Alfio Quarteroni // *J. Comput. Phys.* — 2019. — Vol. 397.

65. *E, Weinan.* The Deep Ritz Method: A Deep Learning-Based Numerical Algorithm for Solving Variational Problems / Weinan E, Bing Yu // *Communications in Mathematics and Statistics.* — 2018. — Vol. 6, no. 1. — Pp. 1–12.

66. An energy approach to the solution of partial differential equations in computational mechanics via machine learning: Concepts, implementation and applications / E. Samaniego, C. Anitescu, S. Goswami et al. // *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering.* —

2020. — Vol. 362. — P. 112790.

67. *Lagaris, I.E.* Artificial neural networks for solving ordinary and partial differential equations / I.E. Lagaris, A. Likas, D.I. Fotiadis // *IEEE Transactions on Neural Networks*. — 1998. — Vol. 9, no. 5. — Pp. 987–1000.

68. *Repin, Sergey I.* A Posteriori Estimates for Partial Differential Equations / Sergey I. Repin. — De Gruyter, 2008. <https://doi.org/10.1515/9783110203042>.

69. *A. V. Muzalevsky, S. I. Repin.* A posteriori control of the accuracy of approximate solutions of boundary value problems obtained using neural networks / S. I. Repin A. V. Muzalevsky // *Record scientific family POMI*. — 2021. — Vol. 499. — Pp. 77–104.

70. Deactivation dynamics of vibrationally excited nitrogen molecules by nitrogen atoms. Effects on non-equilibrium vibrational distribution and dissociation rates of nitrogen under electrical discharges / I. Armenise, M. Capitelli, E. Garcia et al. // *Chemical Physics Letters*. — 1992. — Vol. 200, no. 6. — Pp. 597–604.

71. Calculation of Electron Energy Distribution Functions From Electron Swarm Parameters Using Artificial Neural Network in SF<sub>6</sub> and Argon / Süleyman Tezcan, M. Akcayol, Ozgur Cemal Ozerdem, Mustafa Dincer // *Plasma Science, IEEE Transactions on*. — 2010. — 10. — Vol. 38. — Pp. 2332 – 2339.

72. 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.

73. *Istomin, V.* PAINeT: Implementation of neural networks for transport coefficients calculation / V Istomin, E Kustova // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2021. — jul. — Vol. 1959, no. 1. — P. 012024. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1959/1/012024>.

74. *Bushmakova, M.A.* Modeling the rate of oscillatory relaxation using machine learning methods / M.A. Bushmakova, E.V. Kustova // *Bulletin of St. Petersburg University. Maths. Mechanics. Astronomy*. —

2022. — Apr. — Vol. 9, no. 1. — Pp. 113–125.

75. *Campoli, L.* Assessment of machine learning methods for state-to-state approaches / L. Campoli, E. Кустова, P. Maltseva // *Mathematics*. — 2022. — Vol. 10, no. 6.

76. 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.

77. *Г., Герцберг.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Герцберг Г. — Москва. Иностранная литература, 1949. — P. 647.

78. *Courtoy, C.P.* Spectres de Vibration-Rotation de Molecules Simples Diatomiques et Polyatomiques avec Long Parcours d'absorption. XII. Le Spectre de  $C^{12}O_2^{16}$  entre 3500 et 8000  $\text{cm}^{-1}$  et les Constantes Moleculaires de cette Molecule / C.P. Courtoy // *Can. J. Phys.* — 1957. — Vol. 35, no. 5. — P. 608.

79. *Achasov, O.V.* Diagnostics of non-equilibrium states in molecular lasers / O.V. Achasov, N.N. Kudryavtsev, S.S. Novikov. — Minsk: Science and technology, 1985. — P. 208.

80. *Kustova, E.V.* Description of non-equilibrium kinetics in polyatomic gases / E.V. Kustova, E.A. Nagnibeda, L.A. Puzyreva. — SPb: St. Petersburg University Press, 2016. — P. 96.

81. *Park, C.* Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics / C. Park. — New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: J.Wiley and Sons, 1990.

82. State-to-State Kinetic Modeling of Dissociating and Radiating Hypersonic Flows / E. Josyula, J.M. Burt, E.V. Kustova et al. // *AIAA Paper*. — AIAA SciTech, 53d Aerospace Sciences Meeting, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 5-9 January 2015, Kissimmee, Florida. — Vol. 2015-0475. — doi:10.2514/6.2015-0475.

83. Vibrational relaxation of carbon dioxide in state-to-state and multi-temperature approaches / O. Kunova, A. Kosareva, E. Kustova, E. Nagnibeda // *Phys. Rev. Fluids*. — 2020. — Dec. — Vol. 5. —



P. 123401. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevFluids.5.123401>.

84. *Gorikhovskii, V.* Contributions of VT and VV exchanges to the CO<sub>2</sub> relaxation in the full state-to-state modeling / V Gorikhovskii, E Nagnibeda // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. — 2020. — Vol. 927, no. 1. — P. 012007.

85. *Stupochenko E. V. Losev S. A., Osipov A. I.* Relaxation processes in shock waves / Osipov A. I. Stupochenko E. V., Losev S. A. — M.: Science, 1965. — P. 484.

86. *Taylor, R.L.* Survey of vibrational relaxation data for process important in the CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> laser system / R.L. Taylor, S. Bitterman // *Rev. Mod. Phys.* — 1969. — Vol. 41, no. 1. — P. 26.

87. *Achasov, O.V.* Vibrational energy exchange constants in laser active environments CO<sub>2</sub>-GDL with additions of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CO. Preprint 16 / O.V. Achasov, D.S. Ragozin. — Minsk, Belarus: A.V. Lykov Institute of Heat and Mass Transfer, 1986.

88. Radiation of CO<sub>2</sub> – N<sub>2</sub> – Ar mixture in a shock wave: experiment and modeling / S. Losev, P. Kozlov, L. Kuznezova et al. — Vol. 426 of *Proceeding of the Third European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles*. — Noordwijk: ESTEC, 1998. — Pp. 437–444.

89. Vibrational Relaxation of Carbon Dioxide in Various Approaches / O. Kunova, A. Kosareva, E. Kustova, E. Nagnibeda // *Physical Review Fluids*. — 2020. — Vol. 5. — P. 123401.

90. 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. — P. 026105.

91. *Blauer, J.A.* A Survey of Vibrational Relaxation Rate Data for Processes Important to CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Infrared Plume Radiation / J.A. Blauer, G.R. Nickerson // *AIAA Paper*. — 1974. — Vol. 74-536.

92. *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.

93. *Makarov, V.N.* Application of the database of physical-chemical processes for the creation of the equations set for gases with chemical reactions and vibrational relaxation / V.N. Makarov, S.A. Losev // *Khim. Fizika*. — 1997. — Vol. 16, no. 5. — Pp. 29–43. — (In Russian).
94. O-O<sub>2</sub> state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations / F. Esposito, I. Armenise, G. Capitita, M. Capitelli // *Chem. Phys.* — 2008. — Vol. 351, no. 1–3. — Pp. 91–98.
95. *Andrienko, Daniil A.* High fidelity modeling of thermal relaxation and dissociation of oxygen / Daniil A Andrienko, Iain D Boyd // *Phys. Fluids*. — 2015. — Vol. 27, no. 11. — P. 116101.
96. *Pogosbekyan, M.Y.* Simulation of the Oxygen Dissociation Reaction under Thermally Nonequilibrium Conditions: Models, Trajectory Calculations, and the Experiment / M.Y. Pogosbekyan, A.L. Sergievskaya // *Russian Journ. Phys. Chem. B*. — 2018. — Vol. 12, no. 2. — Pp. 208–218. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85047854059&doi=10.1134>.
97. *Clary, D.C.* Ab initio calculations of vibrational relaxation rate coefficients for the collisions of CO<sub>2</sub> with helium and neon atoms / D.C. Clary // *Chem. Phys.* — 1982. — Vol. 65. — Pp. 247–257.
98. *Armenise, I.* Mechanisms of Coupled Vibrational Relaxation and Dissociation in Carbon Dioxide / I. Armenise, E. Kustova // *J. Phys. Chem. A*. — 2018. — Vol. 122. — Pp. 5107–120.
99. *Bray, K.N.C.* Vibrational relaxation of anharmonic oscillator molecules: relaxation under isothermal conditions / K.N.C. Bray // *J. Phys. B. (Proc. Phys. Soc.)*. — 1968. — Vol. 1, no. 2. — P. 705.
100. 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.
101. *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.

102. *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.

103. *Gimelshein, Sergey F.* Application of the 3D Forced Harmonic Oscillator Model in the DSMC Method / Sergey F. Gimelshein, Ingrid J. Wysong, Igor V. Adamovich // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. — 2018. — Vol. 32, no. 4. — Pp. 882–891.

104. *Vargas, João.* Heavy Particle Impact Vibrational Excitation and Dissociation Processes in CO<sub>2</sub> / João Vargas, Bruno Lopez, Mário Lino da Silva // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2021. — Vol. 125, no. 2. — Pp. 493–512.

105. *Fletcher, Roger.* Practical Methods of Optimization / Roger Fletcher. — 1988.

106. *Levenberg, Kenneth.* A method for the solution of certain non-linear problems in least squares / Kenneth Levenberg // *Quarterly of Applied Mathematics*. — 1944. — Vol. 2. — Pp. 164–168.

107. *Fletcher, R.* Function minimization by conjugate gradients / R. Fletcher, C. M. Reeves // *The Computer Journal*. — 1964. — Vol. 7, no. 2. — Pp. 149–154.

108. *Gorikhovskiy, V.I.* Algorithms for calculating the rate coefficients of energy exchanges in collisions of carbon dioxide molecules / V.I. Gorikhovskiy, O.V. Kunova, E.A. Nagnibeda // Proceedings of the XXI International Conference on Computational Mechanics and Modern Applied Software Systems (VMSPPS'2019). — Moscow: MAI Publishing House, 2019. — Pp. 442–444.

109. *Gorikhovskiy, V.I.* Rate Coefficients of Vibrational Energy Transitions in Collisions of Carbon Dioxide Molecules: Calculation Optimization / V.I. Gorikhovskiy, E.A. Nagnibeda // *Bulletin of St. Petersburg University. Maths. Mechanics. Astronomy*. — 2019. — Vol. 6, no. 4. — Pp. 659–671.

110. *Gorikhovskiy, V.I.* Influence of VT- and VV-exchanges on the populations of vibrational levels during CO<sub>2</sub> relaxation /

V.I. Gorikhovskiy, E.A. Nagnibeda // Proceedings of the XIII International Conference on Applied Mathematics and Mechanics in the Aerospace Industry (AMMAI'2020). — Moscow: MAI Publishing House, 2020. — Pp. 417–418.

111. *Gorikhovskiy, V.I.* Optimization of simulation of vibrational kinetics of carbon dioxide in full state-to-state approximation / V.I. Gorikhovskiy, E.A. Nagnibeda // *Bulletin of St. Petersburg University. Maths. Mechanics. Astronomy.* — 2020. — Vol. 7, no. 3. — Pp. 527–538.

112. *Karniadakis, George Em.* Parallel Scientific Computing in C and MPI: A Seamless Approach to Parallel Algorithms and their Implementation / George Em Karniadakis, Robert M. Kirby II. — Cambridge University Press, 2003.

113. *Gorikhovskiy, V.I.* Neural networks in solving differential equations / V.I. Gorikhovskiy, T.O. Evdokimova, V.A. Poletarsky // Proceedings of the XXII International Conference on Computational Mechanics and Modern Applied Software Systems (VMSPPS'2021). — Moscow: MAI Publishing House, 2021. — Pp. 111–113.

114. *Campoli, L.* Assessment of Machine Learning Methods for State-to-State Approach in Nonequilibrium Flow Simulations / L. Campoli, E. Kustova, P. Maltseva // *Mathematics.* — 2022. — Vol. 10, no. 6. — P. 928.

115. *Gorikhovskiy, V.I.* Using neural networks to calculate relaxation terms in the problem of modeling the kinetics of carbon dioxide / V.I. Gorikhovskiy, A.A. Kosareva, E.V. Kustova // Abstracts of the 19th International Conference «Aviation and Cosmonautics». — Moscow: MAI Publishing House, 2020. — P. 543.

116. *Cybenko, George.* Approximations by superpositions of a sigmoidal function / George Cybenko // *Mathematics of Control, Signals and Systems.* — 1989. — Vol. 2. — Pp. 183–192.

117. *Spiridonov, Maxim V.* Diagnostics of the active medium of a waveguide CO<sub>2</sub> laser: Vibrational distributions and plasma-chemical processes / Maxim V. Spiridonov, Susan McKenna-Lawlor, Ser-

guey Y. Savinov // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 1994. — Vol. 52, no. 5. — Pp. 621–630.

118. Effect of oxygen atoms on the vibrational kinetics of CO<sub>2</sub> 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. — Vol. 54, no. 9. — P. 095208.

119. *Gorikhovskiy, V.I.* Numerical simulation of CO<sub>2</sub> kinetics behind the shock front in full state-to-state approximation / V.I. Gorikhovskiy, E.A. Nagnibeda // Proceedings of the XXII International Conference on Computational Mechanics and Modern Applied Software Systems (VM-SPPS'2021). — Moscow: MAI Publishing House, 2021. — Pp. 344–346.

120. *Gorikhovskiy, V.I.* Modeling the kinetics of carbon dioxide behind the shock front in full state-to-state approximation / V.I. Gorikhovskiy, E.A. Nagnibeda // IX Polyakhov Readings. Proceedings of the International Scientific Conference on Mechanics. St. Petersburg State University. — St. Petersburg: 2021. — Pp. 255–258.

121. A Massively Parallel Algorithm for the Approximate Calculation of Inverse P-th Roots of Large Sparse Matrices / Michael Lass, Stephan Mohr, Hendrik Wiebeler et al. // Proceedings of the Platform for Advanced Scientific Computing Conference. — PASC '18. — ACM, 2018. — Pp. 7:1–7:11.

122. *Alsmeyer, H.* Density profiles in argon and nitrogen shock waves measured by the absorption of an electron beam / H. Alsmeyer // *J. Fluid. Mech.* — 1976. — Vol. 74. — Pp. 497–513.

## Appendix

### Publications on the topic of the dissertation

1\*. *Gorikhovskii V.I., Nagnibeda E.A.* Energy Exchange Rate Coefficients in Modeling Carbon Dioxide Kinetics: Calculation Optimization // Vestnik of the St. Petersburg University: Mathematics. 2019. V. 52. No. 4. S. 428-435.

2\*. *Gorikhovskii V.I., Nagnibeda E.A.* Optimization of simulation of vibrational kinetics of carbon dioxide in full state-to-state approximation // Vestnik of the St. Petersburg University: Mathematics. 2020. V. 53. No. 3. S. 358–365.

3\*. *Gorikhovskii V., Nagnibeda E.* Contributions of VT and VV exchanges to the CO<sub>2</sub> relaxation in the full state-to-state modeling // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2020. - Vol. 927, no. 1. - P. 012007.

4\*. *Gorikhovskii V.I., Kunova O.V., Nagnibeda E.A.* Algorithms for calculating the rate coefficients of energy exchanges in collisions of carbon dioxide molecules // In the collection: Proceedings of the XXI International Conference on Computational Mechanics and Modern Applied Software Systems (VMSPPS'2019). Conference materials. Moscow, MAI publishing house. 2019. S. 442-444.

5\*. *Gorikhovskii V.I., Kosareva A.A., Kustova E.V.* Application of neural networks to calculate relaxation terms in the problem of modeling carbon dioxide kinetics // In the book: 19th International Conference "Aviation and Cosmonautics". Abstracts of the 19th International Conference. Moscow, 2020. S. 543.

6\*. *Gorikhovskii V.I., Nagnibeda E.A.* The influence of VT- and VV-exchanges on the populations of vibrational levels during CO<sub>2</sub> relaxation // In the collection: Proceedings of the XIII International Conference on Applied Mathematics and mechanics in the aerospace industry (AMMAI'2020). Moscow, MAI publishing house. 2020. S. 417-418.

7\*. *Gorikhovskii V.I., Nagnibeda E.A.* Numerical simulation of CO<sub>2</sub> kinetics behind the shock wave front in full state-to-state approximation // In the collection: Proceedings of the XXII International Conference

on Computational Mechanics and Modern Applied Software systems (VMSPPS'2021). Conference materials. Moscow, MAI publishing house. 2021, pp. 344-346.

8\*. *Gorikhovskii V.I., Evdokimova T.O., Poletansky V.A.* Neural networks in solving differential equations // In the collection: Proceedings of the XXII International Conference on Computational Mechanics and Modern Applied Software systems (VMSPPS'2021). Conference materials. Moscow, MAI publishing house. 2021, pp. 111-113.

9\*. *Gorikhovskii V.I., Nagnibeda E.A.* Modeling of carbon dioxide kinetics behind the shock wave front in full state-to-state approximation // In the collection: IX Polyakhov Readings. Proceedings of the international scientific conference on mechanics. St. Petersburg State University. St. Petersburg, 2021, pp. 255-258.

### **Personal contribution of the author to the publication**

In joint publications, scientific supervisor E.A. Nagnibeda contributed theoretical models of nonequilibrium gas dynamics, the formulation of the problem, and discussion of the results. In the work [4\*] O.V. Kunova owns the implementation of the state-to-state kinetics model in the MatLab package. In [5\*], A.A. Kosareva owns the implementation of multi-temperature models of carbon dioxide kinetics in the MatLab package. In [8\*], the co-authors contributed to training neural networks and discussing the results.

In all works, the author of the dissertation belongs to the construction of regression models of the coefficients of the rate of transitions of vibrational energy, the development of computational schemes, the development of neural network approaches, the development and implementation of program code, the analysis of results, the preparation of the text of articles.