

МЕХАНИКА

УДК 533.6.011

MSC 76L05, 62J02

Модели регрессии для расчета поуровневых коэффициентов скорости колебательных энергообменов**А. А. Исаков, В. И. Гориховский, М. Ю. Мельник*Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Для цитирования: *Исаков А. А., Гориховский В. И., Мельник М. Ю.* Модели регрессии для расчета поуровневых коэффициентов скорости колебательных энергообменов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2024. Т. 11 (69). Вып. 2. С. 332–346. <https://doi.org/10.21638/spbu01.2024.207>

В статье предложен эффективный алгоритм для решения задач неравновесной газовой динамики с учетом детальной поуровневой колебательной кинетики. Одной из проблем традиционных методов является их высокая вычислительная сложность, требующая больших затрат по времени и памяти. В работе изучены возможности использования прогнозирования скорости релаксации для повышения производительности численного моделирования неравновесных течений кислорода вместо прямых вычислений. Для этого был использован подход, основанный на нелинейном регрессионном анализе, позволивший получить вычислительно эффективные аппроксимационные формулы для коэффициентов скорости энергообменов в модели нагруженного гармонического осциллятора с учетом свободных вращений (FHO-FR), значительно увеличить скорость вычисления с сохранением точности и построить оптимизированную модель FHO-FR-reg. По полученным регрессионным формулам было произведено численное моделирование, позволившее выполнить валидацию модели для задачи о течении кислорода за падающей и отраженной ударной волной. Ранее сравнение моделей нагруженного гармонического осциллятора (FHO) и FHO-FR было невозможно ввиду высокой вычислительной сложности второй модели. Разработка эффективной аппроксимационной модели дает возможность сравнения результатов. Численные расчеты показали, что в рассмотренном диапазоне температур модель FHO-FR-reg дает

*Работа Исакова А. А. и Гориховского В. И. выполнена при финансовой поддержке СПбГУ (ID проекта 94034084), Мельника М. Ю. — при поддержке Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» (грант № 22-1-1-17-3).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2024

значения газодинамических параметров, близкие к модели FHO, однако имеет более широкую область применимости. Разработанные регрессионные модели позволяют ускорить решение задачи моделирования релаксации кислорода в несколько раз по сравнению с другими моделями аналогичной точности.

Ключевые слова: колебательная релаксация, поуровневая кинетика, ударная волна, модель нагруженного гармонического осциллятора, оптимизация численных расчетов, нелинейная регрессия, машинное обучение.

1. Введение. Когда в газах происходят физико-химические процессы, такие как обмен энергией между поступательными и внутренними степенями свободы, химические реакции, процессы ионизации, значительно нарушается термодинамическое равновесие системы. Классические газодинамические уравнения становятся недостаточными для замкнутого описания неравновесных течений.

В таких случаях газодинамические уравнения должны решаться совместно с уравнениями кинетики неравновесных процессов. Детальный поуровневый подход предполагает рассмотрение дополнительных уравнений баланса заселенностей каждого колебательного состояния молекул [1]. Этот подход широко признан за точность и является эффективным инструментом для описания неравновесных течений [2–4]. Упомянутые уравнения содержат информацию о скорости колебательно-химической релаксации, которая рассчитывается путем многократного суммирования, а также требует расчета и хранения большого количества поуровневых коэффициентов скорости переходов колебательной энергии и химических реакций. Это вычислительно трудоемкий процесс, который усложняет моделирование неравновесных течений и требует оптимизации.

Для расчета коэффициентов скорости энергообменов чаще всего используются несколько теоретических моделей, включая простую теорию Шварца — Славского — Герцфельда (SSH) [5] и более сложную модель нагруженного гармонического осциллятора (FHO) [6]. Однако при проверке этих моделей возникли противоречивые результаты по их пригодности для описания колебательных энергообменов [3, 4]. В последней работе было выдвинуто предположение, что при использовании модели нагруженного гармонического осциллятора с учетом свободных вращений (FHO-FR) [7, 8] можно лучше описать оба эксперимента. Это связано с тем, что модель FHO-FR учитывает трехмерный характер столкновения частиц и их свободное вращение. Кроме того, в [9] было показано, что использование модели FHO при температурах выше 10 000 K приводит к некорректному поведению времени колебательной релаксации (а именно его существенному росту с температурой). Применение модели FHO-FR позволило исправить данный недостаток.

К сожалению, для расчета коэффициентов скорости в модели FHO-FR требуются значительные вычислительные ресурсы. Поэтому данная модель до этого не применялась для расчетов в континуальном подходе. Похожая проблема встречается при работе с квазиклассическими траекторными расчетами (QCT), где рассчитанные коэффициенты также необходимо аппроксимировать [10]. Трудоемкость получения данных и ограниченность существующих приближений не позволяют широко использовать эти подходы.

Одним из популярных методов оптимизации расчетов на данный момент является применение моделей машинного обучения для эффективной аппроксимации функций [11, 12]. Поскольку использование нейросетевого подхода является вычислительно сложным процессом, а полиномиальные модели дают неудовлетворитель-

ные результаты в рамках рассматриваемой задачи, предлагается воспользоваться инструментами нелинейной регрессии.

Предложенные в данной работе регрессионные аппроксимации, обученные на небольшой выборке, могут с высокой точностью предсказывать новые значения коэффициентов скорости колебательных энергообменов, избегая их прямого вычисления. Это позволяет значительно сократить время вычислений и объема используемой памяти [12]. Разработанный подход валидируется на прикладных задачах, связанных с релаксацией кислорода за падающей и отраженной ударной волной.

2. Теоретическая модель. Существует несколько подходов для описания колебательно-неравновесных течений, и одним из наиболее детальных и перспективных является подход, основанный на использовании поуровневых моделей [1]. Этот подход применяется, когда характерные времена релаксации удовлетворяют соотношению

$$\tau_{tr} \leq \tau_{rot} \ll \tau_{vibr} < \tau_{react} \sim \theta.$$

Здесь τ_{tr} , τ_{rot} , τ_{vibr} , τ_{react} — времена релаксации поступательных, вращательных, колебательных степеней свободы и характерное время химических реакций; θ — характерное время изменения макропараметров течения. Данные условия реализуются в высокотемпературных и высокоэнтропийных течениях при сильных отклонениях от равновесия. Основное преимущество поуровневого подхода заключается в том, что он рассматривает каждое колебательное состояние молекулы как отдельный тип частиц. Это позволяет достичь высокой точности при описании колебательных энергообменов, происходящих в течениях.

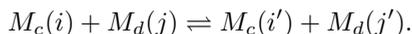
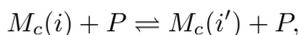
Настоящая работа использует поуровневое приближение для описания одномерной релаксации газа за ударной волной. В этой постановке уравнения для числовых заселенностей колебательных состояний молекул и концентраций атомов принимают следующий вид:

$$v \frac{dn_{ci}}{dx} + n_{ci} \frac{dv}{dx} = R_{ci}^{VT} + R_{ci}^{VV} + R_{ci}^{react}, \quad i = 0, 1, \dots, l, \quad (1)$$

$$v \frac{dn_a}{dx} + n_a \frac{dv}{dx} = -2 \sum_{ci} R_{ci}^{react}, \quad (2)$$

где n_{ci} — числовая плотность молекул сорта c на i -м колебательном уровне; n_a — числовая плотность атомов; l — количество колебательных уровней молекулы; v — скорость потока. Данные уравнения решаются совместно с уравнениями движения и энергии, записанными в одномерной форме для установившегося течения [4].

Релаксационные члены R_{ci} описывают изменение заселенностей вследствие неравновесных процессов. Их можно представить как сумму R_{ci} для каждого из учтенных процессов. Так, в уравнениях (1) $R_{ci} = R_{ci}^{VT} + R_{ci}^{VV} + R_{ci}^{react}$, где R_{ci}^{VT} и R_{ci}^{VV} описывают изменение заселенностей колебательных уровней молекул в ходе VT- и VV-обменов, а R_{ci}^{react} — химические реакции. Во время VT-обменов поступательная энергия частиц переходит в энергию колебательного движения, а колебательная энергия — в энергию поступательного движения; в случае VV-обменов, молекулы обмениваются колебательной энергией при столкновениях



Здесь M_c — молекула сорта c ; i, j и i', j' — колебательные уровни молекулы до и после столкновения соответственно; P — частица-партнер по столкновению. Скорости релаксации R_{ci}^{VT} и R_{ci}^{VV} выражаются через концентрации компонентов рассматриваемой смеси и коэффициенты скорости переходов колебательной энергии $k_{i'i}^{M}$, $k_{i'i}^{M}$, вычисляемые для каждого колебательного уровня:

$$R_{ci}^{VT} = \sum_M n_M \sum_{i \neq i'} (k_{i'i}^M n_{i'} - k_{i'i}^M n_i), \quad (3)$$

$$R_{ci}^{VV} = \sum_k \sum_{k' \neq k} \sum_{i' \neq i} (k_{i'i}^{k'k} n_{i'} n_{k'} - k_{i'i}^{kk'} n_i n_k). \quad (4)$$

Для расчета коэффициентов скорости энергообменов существуют разные теоретические модели, такие как SSH-теория [5] и модель нагруженного гармонического осциллятора (FHO) [6]. Используемая в модели FHO теория — одномерная, что приводит к необходимости введения стерического фактора для учета эффектов, связанных с объемом молекулы и ее вращением.

Использование стерического фактора не дает верного понимания динамики столкновений. В частности, было показано, что модуляция потенциала взаимодействия вращением молекул во время столкновений может настолько значительно увеличить вероятность передачи колебательной энергии, что стерический фактор станет больше единицы [9]. Это иллюстрирует главный недостаток оригинального FHO-подхода. Существенные изменения в подходе FHO были сделаны путем его модификации с учетом свободного вращения (Free Rotation, FHO-FR) [7, 8]. В этих работах рассматривалась полная трехмерная динамика столкновений между вращающейся двухатомной молекулой и атомом или другой двухатомной молекулой. Поскольку модель FHO-FR учитывает трехмерный характер столкновений, она не требует введения стерического фактора. Однако формулы, используемые в этой модели, требуют значительных вычислительных ресурсов для расчета коэффициентов скорости энергообменов, поскольку используют многомерное численное интегрирование вероятностей переходов. В среднем для расчета одного коэффициента скорости обмена энергией для одного значения температуры требуется около 30 мин. В данном случае классические способы ускорения расчетов, например параллелизация, не дают значительного выигрыша по времени. Поэтому предлагается использовать новый метод аппроксимации с высокой точностью, основанный на нелинейной регрессии.

3. Регрессия коэффициентов скорости энергообменов. Для улучшения эффективности расчетов коэффициентов скорости энергообменов предлагается использовать аппроксимационные формулы, полученные с помощью нелинейной регрессии по точным значениям. Такой подход ранее был успешно применен для ускорения расчетов коэффициентов скорости энергообменов при моделировании кинетики углекислого газа в модели SSH [12].

Из-за нелинейной зависимости коэффициентов скорости энергообменов от температуры использование классических моделей линейной и полиномиальной регрессии дает крайне низкую точность аппроксимации для рассматриваемой задачи. Поэтому в работе применяются более физически обоснованные нелинейные модели, аналогичные аппроксимациям экспериментальных данных. Рассмотрим такую аппроксимацию k^* для одного коэффициента скорости энергообмена (в формуле для

наглядности опущена индексация энергетических уровней):

$$k^*(T) = A \left(T^{-\frac{1}{3}} \right) e^{B \left(T^{-\frac{1}{3}} \right)} + C \left(T^{-\frac{1}{3}} \right). \quad (5)$$

Здесь $A = a_0 + a_1 T^{-\frac{1}{3}} + \dots + a_{l_A} T^{-\frac{l_A}{3}}$, $B = b_0 + b_1 T^{-\frac{1}{3}} + \dots + b_{l_B} T^{-\frac{1}{3}}$ и $C = c_0 + c_1 T^{-\frac{1}{3}} + \dots + c_{l_C} T^{-\frac{l_C}{3}}$ — некоторые полиномы от температуры газа степени l_A , l_B и l_C соответственно. В работе рассматривались полиномы степени, не превышающей 7. Зависимость $T^{-1/3}$ была выбрана как дающая наиболее короткое точное приближение. При этом аналогичная зависимость встречается в наиболее распространенных аппроксимациях экспериментально измеренных времен колебательной релаксации.

Для нахождения коэффициентов полиномов A , B и C используется регрессия по значениям коэффициента скорости энергообмена, вычисленных с помощью модели ГНО-FR для разных температур T_j :

$$k(T_j) = A \left(T_j^{-\frac{1}{3}} \right) e^{B \left(T_j^{-\frac{1}{3}} \right)} + C \left(T_j^{-\frac{1}{3}} \right) + \epsilon_j, \quad (6)$$

где ϵ_j — регрессионный остаток.

Обозначим полный вектор искомых параметров регрессионной модели как $\Upsilon = (a_1, \dots, a_{l_A}, b_1, \dots, b_{l_B}, c_1, \dots, c_{l_C})$. Тогда задача определения набора параметров Υ^* , дающего наилучшее приближение (6), может быть записана в экстремальной форме:

$$\Upsilon^* = \arg \min_{\Upsilon} \mathbf{D}(k_i, k_i^*), \quad (7)$$

где \mathbf{D} — некоторая метрика, вычисляемая для сравнения аппроксимированных и вычисленных с помощью модели ГНО-FR коэффициентов скорости энергообменов.

При применении данных моделей использование абсолютных метрик, таких как среднеквадратичная (MSE) или средняя абсолютная (MAE) ошибки, приводит к значительной погрешности при низких значениях температуры. Поэтому была использована относительная метрика — средняя абсолютная процентная ошибка (MAPE):

$$\text{MAPE} = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{k_i - k_i^*}{k_i} \right|,$$

где k_i — точное значение, а k_i^* — приближенное.

Регрессионный анализ проводился на основе набора данных явно вычисленных значений коэффициентов, полученных с помощью модели ГНО-FR. Для нахождения Υ^* использовался метод оптимизации Левенберга — Марквардта, реализованный в библиотеке `scipy` на языке Python (<https://scipy.org>). Этот метод является классическим подходом, применяющимся для решения задачи нелинейной регрессии. Как метод второго порядка, он обладает высокой точностью. При этом его недостаточная производительность не влияет, поскольку он используется при предварительном обучении модели.

4. Результаты регрессионного анализа. Набор данных для обучения регрессионной модели был рассчитан по формулам ГНО-FR. Полученные значения коэффициентов скорости VT-обменов зависят от сорта рассматриваемой молекулы (O_2), частиц-партнеров по столкновению (O_2 , O , Ar), колебательных уровней

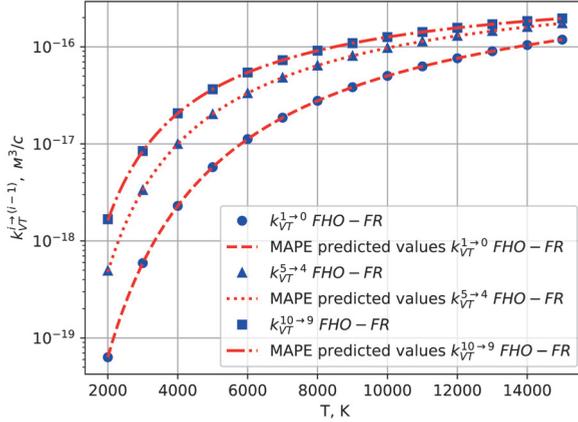


Рис. 1. $k_{VT}^{1 \rightarrow 0}$, $k_{VT}^{5 \rightarrow 4}$, $k_{VT}^{10 \rightarrow 9}$, рассчитанные по модели FHO-FR (точки) и их регрессионные аппроксимации (пунктирные линии).

рассматриваемой молекулы и температуры газа T . Значения последней рассматривались в диапазоне от 2000 до 15 000 К. Размерность полученного набора данных составила 525 элементов для каждой из пар частиц. На рис. 1 представлены примеры наборов данных для коэффициентов скорости энергообменов для столкновений молекул кислорода (точки). Они соответствуют колебательным переходам $i \rightarrow i - 1$, где номер колебательного уровня $i = 1, 5$ и 10 . Данные значения были также сгенерированы для переходов с уровней от 1-го до 35-го на один уровень вниз. Рассмотрены только наиболее вероятные одноквантовые переходы, поскольку в работе [2] была показана малость влияния многоквантовых переходов на релаксацию за ударной волной. Аппроксимация коэффициентов для обратных переходов не требуется, поскольку обратные переходы определяются в соответствии с принципом детального баланса [1].

Общее время, затраченное для расчета набора данных для обучения, приведено в табл. 1. В случае столкновений молекула — молекула коэффициенты рассчитываются заметно дольше. Это связано с необходимостью дополнительного численного интегрирования по параметрам, которые характеризуют свободное вращение молекулы-партнера по столкновению. Кроме заметного ускорения времени вычисления, использование аппроксимационных формул дало хорошую точность в сравнении со значениями, рассчитанными по точным формулам модели FHO-FR.

Таблица 1. Сравнение точности и затраченного времени для разных видов столкновений

Тип столкновения	MAPE, %	Время вычисления полного набора k^{VT}	
		Модель FHO-FR, с	Аппроксимация, с
Молекула — атом	0.37	55 300	6
Молекула — молекула	0.07	1 300 000	4

Время, необходимое для нахождения коэффициентов в аппроксимационных формулах для каждого колебательного уровня, приблизительно 2 с. Суммар-

но на обучение регрессионных моделей для всех комбинаций партнеров столкновений (O_2-O_2 , O_2-O , O_2-Ar) было затрачено менее 5 мин. Результаты обучения размещены в репозитории проекта (https://github.com/AndreyIsakov01/FHO-FR_reg/tree/main/Gases).

Для представленных выше переходов получены аппроксимации в виде (5)

$$k_{VT}^{i \rightarrow i-1} = \exp \left(a_0 + a_1 \cdot T^{-\frac{1}{3}} + \dots + a_{l_b-1} \cdot T^{-\frac{l_b-1}{3}} \right). \quad (8)$$

В результате общий вид формулы для аппроксимации коэффициентов был уточнен: полином $A(T^{-\frac{1}{3}})$ выродился в константный и был внесен в экспоненту, а полином $C(T^{-\frac{1}{3}})$, введенный на случай необходимости сдвига значений полученных коэффициентов, оказался тождественно равным нулю.

Коэффициенты для построения регрессионных моделей для остальных колебательных уровней могут быть найдены на github-репозитории. На рис. 1 также представлено сравнение полученных аппроксимаций (штрихованные линии) с расчетом по формулам модели FHO-FR. Для полученных коэффициентов видна хорошая согласованность с исходным набором данных во всем диапазоне температур.

В результате применения регрессионного анализа был получен набор аппроксимаций в форме, аналогичной (8), приближающих с высокой точностью истинные значения коэффициентов скорости энергообменов. Максимальная погрешность аппроксимации для температуры выше 2000 К менее 2% (на большей части интервала температур погрешность менее процента), а расчет требует гораздо меньшего времени. С детальными графиками погрешностей можно ознакомиться в репозитории. Такие погрешности незначительны для поуровневого подхода и не превышают уровня погрешности используемого в STS-Simple-Solver при решении задачи, что позволяет сделать вывод о высоком качестве аппроксимации.

Предложенный метод регрессии может применяться и к другим моделям коэффициентов скорости или различным наборам партнеров столкновения. При этом останется почти неизменным время, необходимое для получения полного набора коэффициентов с помощью регрессии. Успешно полученные аппроксимации было рекомендовано проверить на практике. Для этого была выбрана задача о релаксации кислорода за ударной волной в условиях экспериментов [13, 14].

5. Сравнение с экспериментами и оценка модели FHO-FR-reg. Для оценки модели FHO-FR была применена процедура валидации, описанная авторами в предыдущих работах [2–4]. Так как измерить коэффициенты скорости колебательных энергообменов напрямую оказывается крайне затруднительно, необходимо использовать косвенные методы. Предлагается решение задачи о релаксации неравновесного газа в одномерной постановке, дающей возможность сравнить влияние рассматриваемой модели на полученное решение с экспериментальными данными. При этом выбор модели описания VT-, VV-обменов влияет и на химические процессы, что требует рассмотрения релаксации в совокупности с диссоциацией.

Решается система уравнений (1)–(2) совместно с уравнениями для импульса и энергии газа (см. [4]). Таким образом, задача сводится к решению задачи Коши. Для нее существуют готовые удобные инструменты. В предыдущих работах нашего коллектива предложено сравнивать решение для ударной волны с экспериментальными исследованиями в ударных трубах [13, 14]. Обе работы посвящены релаксации кислорода, однако они отличаются рассмотрением падающей или отраженной

ударной волны, а также наличием аргона в газовой смеси. В теоретических исследованиях [2–4] на базе экспериментальных данных проведен анализ SSH-теории [5] и модели FHO [6] в комбинации с несколькими моделями описания процесса диссоциации. Настоящая работа продолжает эти исследования, рассматривая модель FHO-FR-reg, под которой подразумевается предложенная выше аппроксимация модели FHO-FR для приближения коэффициентов скорости VT-обменов, и FHO — для VV-обменов. Это обосновано тем, что VV-обмены играют малую роль в условиях описываемых ниже экспериментов, а предварительные оценки показали низкую чувствительность решения к варьированию модели описания VV-переходов.

Для численного моделирования экспериментов применялся программный комплекс STS-Simple-Solver¹, реализованный на языке MATLAB и размещенный в открытом доступе на GitHub.

5.1. Релаксация кислорода за падающей ударной волной. В работе [13] экспериментально исследовалась колебательная и химическая релаксация кислорода за падающей ударной волной (ISW). Температура газа сразу за фронтом ударной волны варьировалась от 4000 до 10 800 К.

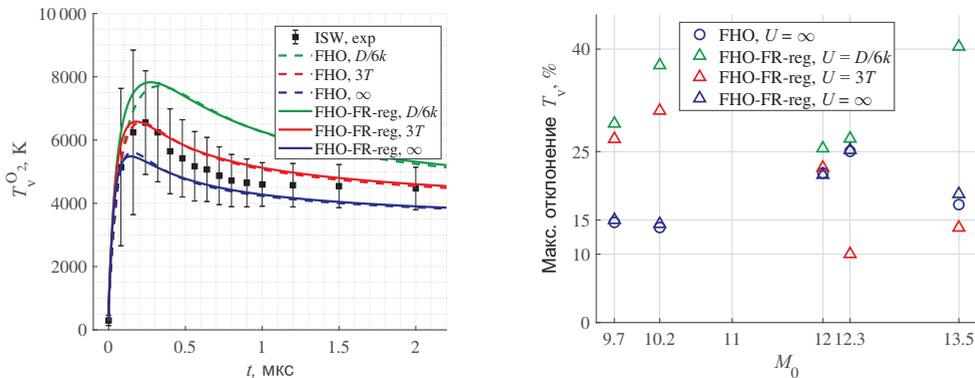


Рис. 2. Колебательная температура кислорода за фронтом падающей ударной волны. Сравнение с экспериментальным исследованием (ISW) [13] с начальной температурой за фронтом $T_{tr}^1 = 10\,820$ К (слева) и максимальное отклонение для всех условий (справа). Сплошные линии — для модели FHO-FR, штрихованные — для модели FHO.

На рис. 2 представлено сравнение рассчитанной колебательной температуры T_v с экспериментальными измерениями [13]. Колебательная температура в поуровневом подходе определялась как $T_v = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) / (k \ln(n_0/n_1))$, где ε_i — энергия колебательного уровня, k — постоянная Больцмана. Расчет произведен с использованием моделей колебательного энергообмена FHO и FHO-FR-reg, а также с различными значениями параметра U . Этот параметр отражает предпочтительный характер диссоциации с верхних колебательных уровней [1]. Значения для данного параметра выбраны с учетом рекомендаций из работ [3, 4], а именно $U = D/6k, 3T, \infty$, где D — энергия диссоциации. Рис. 2 (слева) демонстрирует сравнение T_v для экспериментального случая с температурой $T_{tr}^1 = 10\,820$ К сразу за фронтом ударной волны. Погрешность экспериментальных измерений показана с учетом поправок,

¹STS-Simple-Solver. URL: <https://github.com/MaksimMelnik/STS-Simple-Solver> (дата обращения: 01.09.2023).

предложенных в работе [15]. Несмотря на то что в работе [3] дана рекомендация по применению модели ФНО совместно с $U = \infty$, мы приводим расчеты с использованием трех значений параметра U для наглядности сравнения моделей описания колебательных энергообменов. Можно видеть малое расхождение результатов расчета колебательной температуры кислорода для моделей ФНО и ФНО-FR-reg для каждого из значений параметра U . Для модели ФНО-FR-reg релаксация происходит несколько быстрее, однако после момента времени $t = 0,5$ мкс результаты с использованием обеих моделей практически полностью совпадают.

Рис. 2 (справа) показывает максимальное отклонение рассчитанной T_v от экспериментально измеренной. Экспериментальные случаи упорядочены по возрастанию числа Маха в диапазоне от 9.7 до 13.5, а для сравнения дополнительно изображено отклонение для ранее рекомендованной комбинации ФНО и $U = \infty$ [3]. Модель ФНО-FR-reg дает результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными измерениями. В комбинации со значением параметра $U = \infty$ получено хорошее описание пиков колебательной температуры и удовлетворительное попадание в границы экспериментальной погрешности. Это повторяет результаты исследования [3] для модели ФНО.

5.2. Релаксация кислорода за отраженной ударной волной. В работе [14] проведено экспериментальное исследование колебательно-химической релаксации кислорода в ударной трубе за отраженными ударными волнами (RSW). Помимо измерений за отраженной волной существенным отличием этой работы является рассмотрение кислорода, разбавленного в аргоне. Концентрация молекулярного кислорода в исходной смеси составляла 20, 50 или 100 %. С помощью методов спектроскопии и последующей обработки были получены временные истории колебательной температуры T_v , температуры газа T и давления газа p . Данные были использованы для получения времен релаксации τ_{vibr} , коэффициентов скорости диссоциации k_d и ряда других величин. Исследование проведено при температурах газа непосредственно за фронтом отраженной ударной волны в диапазоне приблизительно от 6000 до 14000 К.

В табл. 2 представлены начальные условия и параметры за фронтом отраженной ударной волны для используемых при моделировании экспериментальных условий. В таблице χ_{O_2} — концентрация O_2 в начальной смеси; p^1 и T_{tr}^1 — давление и температура газа сразу за фронтом отраженной ударной волны соответственно; U_{is} и U_{rs} — скорости падающей и отраженной ударных волн.

Таблица 2. Начальные условия (RSW) [14] и давления за отраженной ударной волной с учетом релаксации

№ п/п	χ_{O_2} , %	U_{is} , м/с	U_{rs} , м/с	T_{tr}^1 , К	RSW p^1 , Топп	ФНО p^1 , Топп	ФНО-FR-reg p^1 , Топп
1	50	2210	910	8110	75	78	78
2	50	2520	1030	10470	53	60	59
3	50	2630	1080	11410	30	39	39
4	20	2000	940	7840	130	145	143
5	20	2300	1070	10310	97	107	106
6	20	2670	1230	13830	33	36	35
7	100	2220	770	6230	57	61	61
8	100	2510	870	7940	41	45	45
9	100	2760	950	9560	34	41	41

Эксперимент [14] уже был ранее рассмотрен коллективом в работе [4], но только на базе случаев с чистым кислородом. Анализ и моделирование смеси O_2/Ar были проведены в подготовленной позже статье, которая на момент написания текущей работы еще не была опубликована. Однако использованный программный код был реализован и опубликован в качестве модуля для программного комплекса STS-Simple-Solver. Это позволило расширить анализ применением модели FHO-FR в настоящей работе. Одним из результатов анализа работы [4] стала рекомендация использования модели SSH в комбинации со значением параметра неравновесности в модели Маррона—Тринора $U = 3T$. В работе также исследовалась корректность предположения о замороженной колебательной кинетике между падающей и отраженной ударными волнами. Такое предположение использовалось авторами эксперимента [14] для теоретического анализа и представления временных историй колебательной температуры кислорода. В работе [4] было аргументировано, что предположение о замораживании колебательных энергообменов, использованное при интерпретации экспериментов, является некорректным с физической точки зрения и сильно влияет на профили колебательной температуры. Поэтому в настоящей работе валидация и выработка рекомендаций происходят не на базе сравнения с колебательной температурой, а напрямую с измеренными значениями давления.

В табл. 2 приведены результаты сравнения расчетных и экспериментальных значений давления p^1 сразу за фронтом отраженной ударной волны. Можно видеть, что использование модели FHO-FR-reg незначительно лучше приближает значения к экспериментальным в сравнении с обыкновенной FHO. Таким образом, гипотеза об улучшении результатов для данного эксперимента с использованием FHO-FR не была подтверждена. Тем не менее мы ожидаем более существенного улучшения результатов с ростом температуры выше 10 000 К. Кроме того, с учетом выработанных ранее замечаний к анализу измерений в дальнейшем представляет интерес рассмотрение следующей работы авторов эксперимента, где была рассмотрена окись азота и были внесены соответствующие изменения в обработку результатов [16].

5.3. Оценка временных затрат при использовании FHO-FR-reg. Все расчеты производились на компьютере с процессором Apple M2 Pro с частотой до 3.5 ГГц и 16 Гб оперативной памяти. При создании программного кода для получения коэффициентов в аппроксимациях был использован язык программирования Python 3.11.6. Для моделирования экспериментов с падающей (ISW) и отраженной (RSW) ударными волнами применен программный пакет STS-Simple-Solver.

В табл. 3 приведено количество вызовов функции вычисления релаксационных членов R^{VT} (N), которое потребовалось для моделирования соответствующего эксперимента с ударной волной; затраченное на них время (t^c); общее время (\bar{t}^c), затрачиваемое для расчета задач ISW и RSW, а также время, затраченное на вызовы функции, вычисляющей R^{VV} (t^{VV}). Модели имеют незначительное отличие в количестве вычисленных релаксационных членов, поскольку решатель задачи Ко-

Таблица 3. Количество вызовов R^{VT} — N ; затраченное на них время t^c , полное время расчетов \bar{t}^c и время вычисления R^{VV} для задач ISW и RSW

Модель	N_{ISW}	t_{ISW}^c, c	\bar{t}_{ISW}^c, c	t_{ISW}^{VV}, c	N_{RSW}	t_{RSW}^c, c	\bar{t}_{RSW}^c, c	t_{RSW}^{VV}, c
FHO	22 320	43	53	1.9	49 977	99	122	2
FHO-FR-reg	22 548	0.7	13	1.1	49 990	1.6	20	1.9

ши использует адаптивную стратегию выбора шага. Ранее в работе [3, рис. 4] была показана малость вклада VV-обменов в общее решение за ударной волной, что было также подтверждено предварительными расчетами для настоящей работы. Кроме того, для R^{VV} расчетные формулы оказываются проще, а скорость вычисления по ним t^{VV} выше в сравнении с расчетом R^{VT} по модели FHO. Так как описание VV-обменов по модели FHO-FR трудоемко и не оказывает существенного влияния на макропараметры, в разработанной модели FHO-FR-рег для описания VV-переходов использована модель FHO.

Исходя из данных табл. 3, можно утверждать, что применение предложенной модели FHO-FR-рег помогает оптимизировать самые затратные по времени части рассматриваемых задач. Это следует из сравнения времен t^c и t^{VV} , где виден выигрыш по времени в более чем 40 раз при расчете R^{VT} и более чем в 3 раза при полном моделировании экспериментов ISW и RSW, даже по сравнению с достаточно простой моделью FHO. По сравнению с оригинальной моделью FHO-FR выигрыш оказывается намного более существенным.

В результате после валидации на каждом из экспериментов мы получили, что исследуемая модель FHO-FR-рег имеет хорошее совпадение с хорошо изученной моделью FHO для различных условий. Гипотеза об улучшении моделирования рассмотренных экспериментов с использованием FHO-FR не была подтверждена. Наиболее вероятно, что это связано с относительно небольшой величиной температур газа в приведенных выше экспериментах. Так, в работе [9, рис. 5] для подхода ПСМ было показано, что наибольшее различие между FHO и FHO-FR для времен колебательной релаксации было получено при температурах газа выше 10 000 К. В настоящей работе релаксация за отраженной волной при этих температурах не анализируется, а за падающей едва достигает упомянутого диапазона. Поэтому представляет интерес дальнейшее исследование FHO-FR для более высоких температур, где ожидается проявление преимуществ этой модели.

Важным преимуществом модели FHO-FR-рег является значительное сокращение времени расчетов, получить которое удалось с помощью инструментов регрессионного анализа. Последний результат может быть воспроизведен и для аппроксимаций коэффициентов скорости других процессов.

6. Заключение. В работе рассмотрена применимость и эффективность регрессионных моделей для расчета поуровневых коэффициентов скорости реакций для молекул O_2 . С помощью нелинейного регрессионного анализа были получены аппроксимирующие формулы для коэффициентов скорости колебательных энергообменов, которые дают хорошее приближение к точным значениям модели FHO-FR. Найденные аппроксимации могут быть эффективно использованы в расчетах кинетики любых смесей, содержащих O_2 . Разработанный подход показывает значительное ускорение вычислений с сохранением точности. Так, скорость расчета коэффициентов возросла примерно в 9000 раз в случае столкновений молекула — атом и примерно в 300 000 раз в случае молекула — молекула. Была предложена модель FHO-FR-рег — первая эффективная модель расчета, которая в континуальном подходе использует FHO-FR для описания VT-обменов (и FHO — для VV-обменов). Ее вычислительная простота позволяет моделировать двумерные и трехмерные задачи.

Модель FHO-FR-рег прошла валидацию с FHO и экспериментом на примере решения задач моделирования колебательно-химической релаксации сильно неравновесного газа за падающей [13] и отраженной [14] ударными волнами. Описание

VT-обменов с помощью FHO-FR было впервые использовано для моделирования одномерной задачи релаксации кислорода в континуальном подходе. Это позволило опровергнуть предположение из статьи [4] о том, что модель FHO-FR может дать описание эксперимента [14] лучше, чем модель FHO. В рассмотренных валидационных примерах модель FHO-FR-reg показывает хорошее соответствие расчетам, проведенным с помощью модели FHO. При этом основные преимущества FHO-FR будут проявляться при моделировании газа с температурой выше 10 000 К, для которых эта модель описывает кинетику O_2 [9] лучше, чем FHO.

Еще одним преимуществом предложенного подхода является значительное ускорение времени расчета коэффициентов скорости колебательных энергообменов даже в сравнении с более простой моделью FHO. Полученные результаты рассматривались для описания течений кислорода, но применение предложенного подхода для других газов может дать еще больший прирост скорости расчета. Например, в изучении смесей, содержащих азот или такие многоатомные газы, как CO_2 , количество рассматриваемых колебательных уровней может превышать 7000 [12]. В таких случаях использование даже модели FHO требует больших вычислительных мощностей. Поэтому для оптимизации расчетов неравновесной кинетики рекомендуются как предложенная в данной работе модель FHO-FR-reg, так и регрессионный подход в целом.

Литература

1. Нагнибеда Е. А., Кустова Е. В. *Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов*. Санкт-Петербург, Изд-во С.-Петерб. ун-та (2003).
2. Кунова О. В., Кустова Е. В., Мельник М. Ю., Савельев А. С. Валидация моделей поуровневой кинетики кислорода за фронтом ударной волны. *Физико-химическая кинетика в газовой динамике* **19** (3) (2018). <http://doi.org/10.33257/PhChGD.19.3.765>
3. Campoli L., Kunova O., Kustova E., Melnik M. Models validation and code profiling in state-to-state simulations of shock heated air flows. *Acta Astronautica* **175**, 493–509 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.008>
4. Кравченко Д. С., Кустова Е. В., Мельник М. Ю. Моделирование по-уровневой кинетики кислорода за отраженными ударными волнами. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **9** (67), вып. 3, 426–439 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.304>
5. Schwartz R. N., Slawsky Z. I., Herzfeld K. F. Calculation of vibrational relaxation times in gases. *J. Chem. Phys.* **20** (10), 1591–1599 (1952). <https://doi.org/10.1063/1.1700221>
6. Adamovich I., Macheret S., Rich J., Treanor C. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model. *J. Thermophys. Heat Transf.* **12** (1), 57–65 (1998). <https://doi.org/10.2514/2.6302>
7. Adamovich I., Rich J. Three-dimensional nonperturbative analytic model of vibrational energy transfer in atom-molecule collisions. *J. Chem. Phys.* **109**, 7711–7724 (1998). <https://doi.org/10.1063/1.477417>
8. Adamovich I., Rich, J. Three-dimensional analytic model of vibrational energy transfer in molecule-molecule collisions. *AIAA Journal* **39** (10), 1916–1925 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.477417>
9. Gimelshein S. F., Wysong I. J., Adamovich I. V. Application of the 3D Forced Harmonic Oscillator Model in the DSMC Method. *J. Thermophys. Heat Transf.* **32** (4), 882–891 (2018). <https://doi.org/10.2514/1.T5228>
10. Baluckram V. T., Fangman A. J., Andrienko D. A. Simulation of Oxygen Chemical Kinetics Behind Incident and Reflected Shocks via Master Equation. *J. Thermophys. Heat Transf.* **37**, 198–212 (2022). <https://doi.org/10.2514/1.T6522>
11. Бушмакова М. А., Кустова Е. В. Моделирование скорости колебательной релаксации с помощью методов машинного обучения. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **9** (67), вып. 1, 113–125 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.111>

12. Гориховский В. И. Эффективные вычислительные подходы к моделированию кинетики углекислого газа: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет (2022).

13. Ibraguimova L. B., Sergievskaya A. L., Levashov V. Yu., Shatalov O. P., Tunik Yu. V., Zabelinskii I. E. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10800 K. *J. Chem. Phys.* **139**, 034317 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4813070>

14. Streicher J. W., Krish A., Hanson R. K. Coupled vibration-dissociation time-histories and rate measurements in shock-heated, nondilute O₂ and O₂–Ar mixtures from 6000 to 14000 K. *Phys. Fluids*. **33**, 056107 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0048059>

15. Gimelshein S. F., Wysong I. J., Bykova N. G., Shatalov O. P., Zabelinskii I. E. Improved Analysis of O₂ Ultraviolet Absorption Spectra Under Nonequilibrium Shock Conditions. *AIAA Journal* **58** (10), 4451–4460 (2020). <https://doi.org/10.2514/1.J058961>

16. Streicher J. W., Krish A., Hanson R. K. High-temperature vibrational relaxation and decomposition of shock-heated nitric oxide. I. Argon dilution from 2200 to 8700 K. *Physics of Fluids* **34**, 116122 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0109109>

Статья поступила в редакцию 2 октября 2023 г.;
доработана 8 ноября 2023 г.;
рекомендована к печати 9 ноября 2023 г.

Контактная информация:

Исаков Андрей Алексеевич — студент; st076147@student.spbu.ru

Гориховский Вячеслав Игоревич — канд. физ.-мат. наук; v.gorikhovskii@spbu.ru

Мельник Максим Юрьевич — аспирант; melnik.mxm@gmail.com

Regression models for calculating state-to-state coefficients of the rate of vibrational energy exchanges*

A. A. Isakov, V. I. Gorikhovskii, M. Yu. Melnik

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

For citation: Isakov A. A., Gorikhovskii V. I., Melnik M. Yu. Regression models for calculating state-to-state coefficients of the rate of vibrational energy exchanges. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2024, vol. 11 (69), issue 2, pp. 332–346. <https://doi.org/10.21638/spbu01.2024.207> (In Russian)

The paper proposes an effective algorithm for solving problems of nonequilibrium gas dynamics taking into account detailed state-to-state vibrational kinetics. One of the problems of traditional methods is their high computational complexity, which requires a lot of time and memory. The work explored the possibilities of using relaxation rate prediction to improve the performance of numerical simulations of nonequilibrium oxygen flows instead of direct calculations. For this purpose, an approach based on nonlinear regression analysis was used, which made it possible to obtain computationally efficient approximation formulas for the energy exchange rate coefficients in the model of a forced harmonic oscillator, taking into account free rotations (FHO-FR), to significantly increase the calculation speed while maintaining accuracy, and to construct an optimized model FHO-FR-reg. Using the obtained regression formulas, numerical modeling was carried out, which made it possible to validate the model for the problem of oxygen flow behind an incident and reflected shock wave. A comparison between the forced harmonic oscillator (FHO) and FHO-FR models is not possible due to the high computational complexity of

*The research by A. A. Isakov and V. I. Gorikhovskii was carried out with the financial support of St. Petersburg State University (project ID 94034084), by M. Yu. Melnik — with the support of Theoretical Physics and Mathematics Advancement Foundation «BASIS» (grant no. 22-1-1-17-3).

the second model. With the advent of a common approximation model, it became possible to compare simulation results for these models. Numerical calculations have shown that the FHO-FR-reg model gives values of gas-dynamic parameters close to the FHO model. The developed regression models make it possible to speed up the solution of the problem of modeling oxygen relaxation several times compared to other models of similar accuracy.

Keywords: vibrational relaxation, state-to-state kinetics, shock wave, optimization of numerical calculations, nonlinear regression, machine learning.

References

1. Nagnibeda E. A., Kustova E. V. *Kineticheskaja teorija processov perenosa i relaksacii v potokahneravnovesnyh reagirujushchih gazov*. St. Petersburg, St. Petersburg University Press (2003). (In Russian) [Eng. transl.: Nagnibeda E., Kustova E. *Nonequilibrium Reacting Gas Flows. Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes*. In Ser.: Heat and Mass Transfer. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag (2009)].
2. Kunova O. V., Kustova E. V., Melnik M. Yu., Savelev A. S. Validation of models of state-to-state oxygen kinetics behind shock waves. *Phys. Chem. Kinetics Gas Dynam.* **19**(3) (2018). <http://doi.org/10.33257/PhChGD.19.3.765> (In Russian)
3. Campoli L., Kunova O., Kustova E., Melnik M. Models validation and code profiling in state-to-state simulations of shock heated air flows. *Acta Astronautica* **175**, 493–509 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.008>
4. Kravchenko D. S., Kustova E. V., Melnik M. Yu. Modeling of state-to-state oxygen kinetics behind reflected shock waves. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **9** (67), iss. 3, 426–439 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.304> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University. Mathematics* **55**, iss. 3, 281–289 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1063454122030104>].
5. Schwartz R. N., Slawsky Z. I., Herzfeld K. F. Calculation of vibrational relaxation times in gases. *J. Chem. Phys.* **20** (10), 1591–1599 (1952). <https://doi.org/10.1063/1.1700221>
6. Adamovich I., Macheret S., Rich J., Treanor C. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model. *J. Thermophys. Heat Transf.* **12**(1), 57–65 (1998). <https://doi.org/10.2514/2.6302>
7. Adamovich I., Rich J. Three-dimensional nonperturbative analytic model of vibrational energy transfer in atom-molecule collisions. *J. Chem. Phys.* **109**, 7711–7724 (1998). <https://doi.org/10.1063/1.477417>
8. Adamovich I., Rich, J. Three-dimensional analytic model of vibrational energy transfer in molecule-molecule collisions. *AIAA Journal* **39**(10), 1916–1925 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.477417>
9. Gimelshein S. F., Wysong I. J., Adamovich I. V. Application of the 3D Forced Harmonic Oscillator Model in the DSMC Method. *J. Thermophys. Heat Transf.* **32**(4), 882–891 (2018). <https://doi.org/10.2514/1.T5228>
10. Baluckram V. T., Fangman A. J., Andrienko D. A. Simulation of Oxygen Chemical Kinetics Behind Incident and Reflected Shocks via Master Equation. *J. Thermophys. Heat Transf.* **37**, 198–212 (2022). <https://doi.org/10.2514/1.T6522>
11. Bushmakova M. A., Kustova E. V. Modeling vibrational relaxation rate using machine learning methods. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **9** (67), iss. 1, 113–125 (2022). <https://doi.org/10.21638/-spbu01.2022.111> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University. Mathematics* **55**, iss. 1, 87–95 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1063454122010022>].
12. Gorikhovskii V. I. Efficient Computational Approaches to Modeling Carbon Dioxide Kinetics: PhD thesis in Physics and Mathematics. St. Petersburg, St. Petersburg State University (2022).
13. Ibraguimova L. B., Sergievskaya A. L., Levashov V. Yu., Shatalov O. P., Tunik Yu. V., Zabelinskii I. E. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10800 K. *J. Chem. Phys.* **139**, 034317 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4813070>
14. Streicher J. W., Krish A., Hanson R. K. Coupled vibration-dissociation time-histories and rate measurements in shock-heated, nondilute O₂ and O₂-Ar mixtures from 6000 to 14000 K. *Phys. Fluids.* **33**, 056107 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0048059>
15. Gimelshein S. F., Wysong I. J., Bykova N. G., Shatalov O. P., Zabelinskii I. E. Improved Analysis of O₂ Ultraviolet Absorption Spectra Under Nonequilibrium Shock Conditions. *AIAA Journal* **58**(10), 4451–4460 (2020). <https://doi.org/10.2514/1.J058961>

16. Streicher J.W., Krish A., Hanson R.K. High-temperature vibrational relaxation and decomposition of shock-heated nitric oxide. I. Argon dilution from 2200 to 8700 K. *Physics of Fluids* **34**, 116122 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0109109>

Received: October 2, 2023
Revised: November 8, 2023
Accepted: November 9, 2023

Authors' information:

Andrey A. Isakov — st076147@student.spbu.ru
Viacheslav I. Gorikhovskii — v.gorikhovskii@spbu.ru
Maksim Yu. Melnik — melnik.mxm@gmail.com

ХРОНИКА

4 октября 2023 г. на заседании секции теоретической механики им. проф. Н. Н. Поляхова в Доме ученых им. М. Горького (Санкт-Петербург) выступил доктор физ.-мат. наук, профессор М. П. Юшков (Санкт-Петербургский государственный университет) с докладом на тему «Об учебнике для классических университетов “Теоретическая и прикладная механика”, 2022 г.».

Краткое содержание доклада:

Издательство Санкт-Петербургского университета в 2022 г. опубликовало для классических университетов двухтомный учебник «Теоретическая и прикладная механика» Н. Н. Поляхова, П. Е. Товстика, С. А. Зегжды, М. П. Юшкова (общий коллектив авторов составлял 15 человек). Учебник отражает новые научные результаты авторов и содержание спецкурсов, читаемых ими, он был награжден дипломом Конкурса Ассоциации книгоиздателей России «Лучшие книги года — 2022» в номинации «Лучшее издание по естественным наукам, технике и медицине». Предыдущие издания однотомного учебника состоялись в 1985, 2000, 20011 гг., причем первое из них было удостоено I-ой премии Ленинградского университета. В 2021 г. двухтомник был опубликован на английском языке издательством «Springer».