МЕХАНИКА

УДК 533.6.011
MSC 76P05, 82B40, 80A32, 82D05

Коэффициенты скорости переходов колебательной энергии при столкновениях молекул углекислого газа: оптимизация вычислений*

В. И. Гориховский, Е. А. Нагнибеда

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

Для цитирования: *Гориховский В. И., Нагнибеда Е. А.* Коэффициенты скорости переходов колебательной энергии при столкновениях молекул углекислого газа: оптимизация вычислений // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2019. Т. 6 (64). Вып. 4. С. 659–670. https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2019.411

В работе рассматривается алгоритм вычисления коэффициентов скорости переходов внутренней энергии при столкновениях молекул углекислого газа, необходимых для моделирования неравновесной колебательной кинетики. При численном решении уравнений кинетики в поуровневом приближении необходимо проинтегрировать систему нескольких тысяч дифференциальных уравнений для заселенностей каждого колебательного состояния. Правые части уравнений кинетики содержат коэффициенты скорости переходов энергии при столкновениях молекул, находящихся на разных колебательных уровнях трех типов колебаний молекул CO_2. Количество этих коэффициентов исчисляется сотнями тысяч вследствие большого числа переходов энергии. В вычислительном плане такое моделирование относится к Big Data и требует создания быстрых методов вычисления или предрасчета значений. Кроме того, использование такого количества данных приводит к необходимости организации структуры данных с быстрым доступом. До настоящего времени при описании поуровневой кинетики углекислого газа использовались упрощенные «обрезанные» численные схемы. В настоящей работе задача решается в полной постановке. Предлагается эффективная схема нахождения коэффициентов на основе параллельных вычислений и сверточной оптимизации кода, а также оптимальная структура данных для их хранения.

Ключевые слова: колебательная кинетика, углекислый газ, поуровневое приближение, оптимизация численных расчетов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 19-11-00041).
© Санкт-Петербургский государственный университет, 2019

Введение. Исследования неравновесной кинетики в углекислом газе занимают важное место в современной физической механике. Актуальность этой проблемы связана с расчетами параметров у поверхностей космических аппаратов при их входе в атмосферы Марса и Венеры, с лазерными и химическими технологиями, а также при решении задач плазмохимии и физики атмосферы (см., например, [1–4]). На протяжении нескольких последних десятилетий неравновесная физико-химическая кинетика в потоках смесей газов, содержащих молекулы углекислого газа, изучалась многими авторами как при использовании наиболее строгого поуровневого описания колебательной и химической релаксации [4–6], так и на основе многотемпературных и однотемпературных колебательных распределений [7–9].

Наиболее строгим является подход, основанный на совместном решении уравнений для заселенностей колебательных уровней трех типов колебаний молекул углекислого газа и других молекул смеси совместно с уравнениями газовой динамики. В многотемпературном приближении заселенности колебательных уровней выражаются через колебательные температуры разных типов колебаний, и, вместо уравнений детальной поуровневой кинетики, совместно с уравнениями для макропараметров потока решаются несколько уравнений для колебательных температур.

При численном решении уравнений кинетики в поуровневом приближении возникают трудности, связанные, прежде всего, с большим числом решаемых уравнений для заселенностей колебательных уровней трех мод (симметричной, деформационной и антисимметричной) молекул углекислого газа. Релаксационные члены в этих уравнениях содержат зависящие от температуры коэффициенты скорости обменов поступательной и колебательной энергией сталкивающихся молекул, находящихся на разных колебательных уровнях трех типов колебаний, обменов колебательными энергиями сталкивающихся молекул, а также коэффициенты скорости химических реакций диссоциации и обмена. Максимальное количество уровней колебательной энергии в каждой моде молекулы CO_2, рассчитанное на основе модели гармонических осцилляторов, составляет $l_1 = 31$, $l_2 = 62$, $l_3 = 18$. Количество коэффициентов скорости энергообменов и реакций, которые должны быть вычислены на каждом шаге интегрирования, исчисляется сотнями тысяч. Даже для упрощенной модели, учитывающей столкновения молекул CO_2 лишь с инертным партнером, число требуемых коэффициентов получается более 400 000. Поэтому до настоящего времени при численном моделировании поуровневой колебательной и химической кинетики в углекислом газе использовались приближенные расчетные схемы, включающие «обрезанное» число колебательных уровней в каждой моде и, соответственно, учитывалось ограниченное число переходов и обменов энергии (например, в работах [10, 11]).

Цель настоящей работы состояла в разработке эффективной численной схемы расчета коэффициентов скорости переходов энергии, необходимых при поуровневом описании неравновесной колебательной кинетики в углекислом газе с учетом полного числа возбужденных колебательных уровней в каждой моде и всех возможных переходов и обменов энергиями сталкивающихся молекул. Предлагаемый подход основан на параллельных вычислениях и сверточной оптимизации кода [12] и включает построение оптимальной структуры данных для их хранения.

Колебательные спектры трех мод молекул CO_2 вычислялись на основе модели гармонических осцилляторов [13]. Для определения коэффициентов скорости переходов энергии использовались формулы теории Шварца, Славского, Герцфельда [14] (далее SSH-теория).

1. Переходы колебательной энергии. Основные уравнения. Сначала рассмотрим уравнения, описывающие пространственно-однородную колебательную релаксацию в углекислом газе, молекулы которого составляют небольшую примесь в системе инертного газа. VT-обмены поступательной и колебательной энергией трех типов колебаний молекул углекислого газа при столкновениях с инертным партнером M описываются соотношениями:

$$VT_1 : CO_2(i_1, i_2^l, i_3) + M \rightleftharpoons CO_2(i_1 \pm 1, i_2^l, i_3) + M, \tag{1}$$

$$VT_2 : CO_2(i_1, i_2^l, i_3) + M \rightleftharpoons CO_2(i_1, i_2^{l\pm1} \pm 1, i_3) + M, \tag{2}$$

$$VT_3 : CO_2(i_1, i_2^l, i_3) + M \rightleftharpoons CO_2(i_1, i_2^l, i_3 \pm 1) + M. \tag{3}$$

Здесь i_1, i_2, i_3 — колебательные квантовые числа, соответствующие симметричной, деформационной и антисимметричной модам, l — дополнительное квантовое число, описывающее проекцию момента деформационных колебаний на ось молекулы. Кроме VT-обменов энергиями, при столкновениях молекул CO_2 с партнером M могут происходить VV-обмены колебательными энергиями между модами одной и той же молекулы. Одним из таких обменов является наиболее вероятный из межмодовых обменов двухквантовый околорезонансный VV_{1-2}-обмен между симметричной и деформационной модами:

$$VV_{1-2} : CO_2(i_1, i_2^l, i_3) + M \rightleftharpoons CO_2(i_1 \pm 1, i_2^l \mp 2, i_3) + M. \tag{4}$$

Также при столкновениях с партнером M могут происходить VV_{2-3}- и VV_{1-2-3}-обмены

$$VV_{2-3} : CO_2(i_1, i_2^l, i_3) + M \rightleftharpoons CO_2(i_1, i_2^{l\pm1} \pm 3, i_3 \mp 1) + M, \tag{5}$$

$$VV_{1-2-3} : CO_2(i_1, i_2^l, i_3) + M \rightleftharpoons CO_2(i_1 \pm 1, i_2^{l\pm1} \pm 1, i_3 \mp 1) + M. \tag{6}$$

Химические реакции в данной работе не учитываются.

Уравнения, описывающие изменение заселенностей n_{i_1,i_2^l,i_3} уровней i_1, i_2^l, i_3 со временем при столкновениях с частицами инертного газа, имеют вид [12]

$$\frac{dn_{i_1,i_2^l,i_3}}{dt} = R^{vibr}_{i_1,i_2^l,i_3}, \quad i_1 = 1, 2, \ldots, l_1; \quad i_2 = 1, 2, \ldots, l_2; \quad i_3 = 1, 2, \ldots, l_3. \tag{7}$$

Релаксационный член $R^{vibr}_{i_1,i_2^l,i_3}$ характеризует изменение заселенностей колебательных уровней в результате VT-переходов энергии и межмодовых VV-обменов внутри молекул CO_2:

$$R^{vibr}_{i_1,i_2^l,i_3} = R^{VT_1}_{i_1,i_2^l,i_3} + R^{VT_2}_{i_1,i_2^l,i_3} + R^{VT_3}_{i_1,i_2^l,i_3} + R^{VV_{1-2}}_{i_1,i_2^l,i_3} + R^{VV_{2-3}}_{i_1,i_2^l,i_3} + R^{VV_{1-2-3}}_{i_1,i_2^l,i_3}. \tag{8}$$

Слагаемые в (8) могут быть представлены в виде [12]

$$R^{VT_1}_{i_1,i_2^l,i_3} = n_{i_1-1,i_2^l,i_3} k^M_{i_1-1\to i_1} + n_{i_1+1,i_2^l,i_3} k^M_{i_1+1\to i_1} - n_{i_1,i_2^l,i_3}(k^M_{i_1\to i_1-1} + k^M_{i_1\to i_1+1}), \tag{9}$$

$$R^{VT_2}_{i_1,i_2^l,i_3} = n_{i_1,i_2^l-1,i_3} k^M_{i_2-1\to i_2} + n_{i_1,i_2^l+1,i_3} k^M_{i_2+1\to i_2} - n_{i_1,i_2^l,i_3}(k^M_{i_2\to i_2-1} + k^M_{i_2\to i_2+1}), \tag{10}$$

$$R^{VT_3}_{i_1,i_2^l,i_3} = n_{i_1,i_2^l,i_3-1} k^M_{i_3-1\to i_3} + n_{i_1,i_2^l,i_3+1} k^M_{i_3+1\to i_3} - n_{i_1,i_2^l,i_3}(k^M_{i_3\to i_3-1} + k^M_{i_3\to i_3+1}), \tag{11}$$

$$R^{VV_{1-2}}_{i_1,i_2^l,i_3} = n_{i_1-1,i_2^l+2,i_3} k^M_{i_1-1,i_2+2\to i_1,i_2} + n_{i_1+1,i_2^l-2,i_3} k^M_{i_1+1,i_2-2\to i_1,i_2} - \\ - n_{i_1,i_2^l,i_3}(k^M_{i_1,i_2\to i_1-1,i_2+2} + k^M_{i_1,i_2\to i_1+1,i_2-2}), \quad (12)$$

$$R^{VV_{2-3}}_{i_1,i_2^l,i_3} = n_{i_1,i_2^l-3,i_3+1} k^M_{i_2-3,i_3+1\to i_2,i_3} + n_{i_1,i_2^l+3,i_3-1} k^M_{i_2+3,i_3-1\to i_2,i_3} - \\ - n_{i_1,i_2^l,i_3}(k^M_{i_2,i_3\to i_2-3,i_3+1} + k^M_{i_2,i_3\to i_2+3,i_3-1}), \quad (13)$$

$$R^{VV_{1-2-3}}_{i_1,i_2^l,i_3} = n_{i_1-1,i_2^l-1,i_3+1} k^M_{i_1-1,i_2-1,i_3+1\to i_1,i_2,i_3} + \\ + n_{i_1+1,i_2^l+1,i_3-1} k^M_{i_1+1,i_2+1,i_3-1\to i_1,i_2,i_3} - \\ - n_{i_1,i_2^l,i_3}(k^M_{i_1,i_2,i_3\to i_1-1,i_2-1,i_3+1} + k^M_{i_1,i_2,i_3\to i_1+1,i_2+1,i_3-1}), \quad (14)$$

где $k^M_{i_1,i_2,i_3\to i_1',i_2',i_3'}$ — зависящие от температуры газа коэффициенты скорости соответствующих переходов энергии.

Уравнения для заселенностей уровней $n_{i_1,i_2^l,i_3}(t)$ и температуры газа $T(t)$ решаются при заданных начальных условиях совместно с условиями сохранения плотности и полной удельной энергии U:

$$\rho U = \frac{3}{2} nkT + \rho E_{rot} + \rho E_{vibr}, \quad (15)$$

где ρ — плотность, k — постоянная Больцмана, n — числовая плотность, E_{rot} — вращательная энергия единицы массы (в нашем случае $\rho E_{rot} = nkT$), E_{vibr} — удельная колебательная энергия:

$$\rho E_{vibr} = \sum_{i_1,i_2^l,i_3,l} \epsilon_{i_1,i_2^l,i_3} n_{i_1,i_2^l,i_3}, \quad (16)$$

ϵ_{i_1,i_2^l,i_3} — энергия молекулы CO_2, находящейся на уровнях i_1, i_2^l, i_3. В случае, если рассматривается колебательная релаксация в чистом углекислом газе, необходим учет не только внутримодовых и межмодовых энергообменов в каждой молекуле углекислого газа, но также и обменов энергиями между колебательными модами разных молекул.

2. Коэффициенты скорости переходов энергии. Вычисление коэффициентов скорости переходов энергии, зависящих от колебательных уровней разных типов колебаний молекул углекислого газа, необходимо при численном моделировании течений смесей газов, содержащих молекулы CO_2, в поуровневом приближении. Определению этих коэффициентов посвящено большое число работ, однако до настоящего времени имеющиеся данные ограничены как рассмотрением небольшого числа возбужденных уровней, так и температурными интервалами. Краткий обзор работ, посвященных определению коэффициентов скорости переходов колебательной энергии молекул CO_2 приведен в [10, 13]. Наиболее строгие теоретические модели основаны на трехмерных полуклассических или квантовомеханических расчетах [15–17], однако сложность таких моделей не дает возможность использовать их в серийных расчетах. В настоящей работе коэффициенты скорости переходов энергии выражаются с помощью формул связи SSH-теории [13, 14], обобщенных для углекислого газа:

$$VT_1 : k^M_{i_1+1\to i_1} = k^M_{100\to 000}(i_1+1), \quad (17)$$

$$VT_2 : k^M_{i_2+1\to i_2} = k^M_{010\to 000}(i_2+1), \tag{18}$$

$$VT_3 : k^M_{i_3+1\to i_3} = k^M_{001\to 000}(i_3+1), \tag{19}$$

$$VV_{1-2} : k_{i_1+1,i_2\to i_1,i_2+2} = k^M_{100\to 020}\frac{(i_1+1)(i_2+1)(i_2+2)}{2}, \tag{20}$$

$$VV_{2-3} : k_{i_2+3,i_3\to i_2,i_3+1} = k^M_{030\to 001}\frac{(i_2+1)(i_2+2)(i_2+3)(i_3+1)}{3!}, \tag{21}$$

$$VV_{1-2-3} : k_{i_1+1,i_2+1,i_3\to i_1,i_2,i_3+1} = k^M_{110\to 001}(i_1+1)(i_2+1)(i_3+1). \tag{22}$$

Для нахождения всего набора коэффициентов скорости переходов энергии в рассматриваемом диапазоне температур необходимо получить значения коэффициентов для переходов между первыми возбужденными состояниями и основным состоянием: $k^M_{100\to 000}(T)$, $k^M_{010\to 000}(T)$, $k^M_{001\to 000}(T)$, $k^M_{100\to 020}(T)$, $k^M_{030\to 001}(T)$, $k^M_{110\to 001}(T)$. В настоящей работе эти коэффициенты аппроксимируются из экспериментальных данных [18]. Для удобства, полным набором коэффициентов скорости будем называть значения 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.

3. Эффективное вычисление коэффициентов скоростей реакций. При численном решении уравнений кинетики в поуровневом приближении требуется в реальном времени получать коэффициенты скорости переходов энергии для разных значений температуры. Более того, число рассматриваемых коэффициентов быстро растет с увеличением количества рассматриваемых в модели компонентов смеси газов. Поэтому требуется построение эффективной и масштабируемой схемы вычислений.

В настоящей работе предлагается и реализуется схема параллельных вычислений для нахождения полного набора коэффициентов скорости [12] и структура данных, поддерживающая дальнейшее их использование. Схема реализуется на языке C++ с использованием многопоточного программирования, основанного на стандарте OpenMP [12]. Общий алгоритм расчета может быть сформулирован следующим образом:

1) разделение множества данных по потокам;

2) нахождение коэффициентов скорости прямых переходов из первого возбужденного в основное состояние ($i_1 = i_2 = i_3 = 0$) для заданной температуры;

3) нахождение коэффициентов скорости прямых переходов между возбужденными состояними для заданной температуры через коэффициенты, найденные на предыдущем шаге;

4) нахождение коэффициентов скорости обратных переходов;

5) обновление структуры данных.

Для нахождения коэффициентов скорости прямых переходов из первого возбужденного состояния в основное используются аппроксимации коэффициентов, полученные из экспериментальных данных [18]. Коэффициенты скорости прямых

переходов между возбужденными состояниями вычисляются на основании коэффициентов прямых переходов на нулевой уровень с помощью (17)–(22). Коэффициенты скорости обратных переходов находятся из коэффициентов скорости прямых переходов с помощью принципа детального баланса.

Поскольку количество искомых коэффициентов велико, и для каждого значения температуры все коэффициенты скорости переходов следует вычислять отдельно, необходимо использовать структуру данных, подразумевающую кусочно-последовательное хранение данных и быстрый доступ к значениям. Структура представляет собой набор массивов коэффициентов, обрабатываемых в нескольких потоках. Каждый массив содержит набор коэффициентов для соответствующего процесса. Соответственно, создается по одному массиву для значений коэффициентов VT_1-, VT_2-, VT_3-, VV_{1-2}-, VV_{2-3}-, VV_{1-2-3}-переходов энергии. Количество массивов может быть увеличено при расширении числа рассматриваемых процессов. Каждый массив представляет собой линейную развертку таблицы коэффициентов скоростей в одномерный массив, что позволяет сократить время доступа к значениям и избежать фрагментации данных, и аналогичную развертку таблицы обратных коэффициентов.

Поскольку структура данных должна вычислять коэффициенты для большого количества температур, а выделение нового потока — затратная по времени операция, потоки выделяются при инициализации структуры данных и работают в течение всего времени существования структуры, находясь в ожидании между вычислениями. Каждый поток может обрабатывать несколько массивов, однако пока число рассматриваемых процессов (1)–(6) невелико, эффективнее выделять отдельный поток для каждого типа обменов энергией. Каждый из выделенных потоков может выполнять одно из действий:

1) вычисление значений коэффициентов скорости переходов;

2) использование вычисленных значений с помощью методов Apply и Reduce [12];

3) ожидание.

Вычисление коэффициентов прямых переходов в основное состояние, вычисление остальных коэффициентов прямых переходов, а также вычисление коэффициентов обратных переходов реализованы как внешние функции, используемые потоками по необходимости. Это позволяет адаптировать структуру данных к разным способам вычисления коэффициентов. Для этого при инициализации структура данных считывает следующие аргументы:

- рассматриваемое количество типов переходов n;

- количество коэффициентов скорости переходов каждого типа, как массив размера n, элементами которого являются размеры массивов коэффициентов для каждого типа переходов энергии;

- количество потоков, которое будет использовано, k. По умолчанию, количество потоков равняется количеству типов переходов энергии;

- способ распределения массивов между потоками как набор значений от 0 до $(k-1)$, соответствующих потокам. По умолчанию, массивы распределяются между потоками равномерно;

- способ вычисления коэффициентов прямых переходов из первого возбужденного состояния каждой моды в основное, как массив размера n, содержащий указатели на функции;

- способ вычисления коэффициентов переходов между возбужденными состояниями через значения коэффициентов переходов в основное состояние, как массив размера n, содержащий указатели на функции.

В структуре данных выделяется память под полный набор коэффициентов скорости обмена энергии. Затем выделяются k потоков вычислений, между которыми распределяются массивы коэффициентов скорости переходов энергии. После инициализации структуры данных потоки переводятся в режим ожидания запроса на вычисление значений коэффициентов переходов энергии.

Для вычисления набора коэффициентов структура данных по переданному значению температуры обращается посредством условных переменных к каждому из ожидающих потоков.

Во всех потоках вычисляются коэффициенты скорости переходов с первого возбужденного уровня на нулевой с помощью полученных внешних функций. По умолчанию, реализовано вычисление значений коэффициентов на основе формул SSH-теории. Вычисление коэффициентов переходов энергии в основное состояние может требовать большего количества вычислений, чем для остальных коэффициентов. Но, поскольку число таких коэффициентов невелико, то время их вычисления тоже мало в сравнении с общим временем нахождения полного набора коэффициентов.

Затем в каждом из потоков вычисляются коэффициенты переходов между возбужденными состояниями с помощью соотношений (17)–(22). Из-за простоты соотношений время, требуемое на вычисление каждого коэффициента, мало. Таким образом, для вычисления полного набора коэффициентов достаточно простого прохода по массиву с последовательным вычислением значений коэффициентов. Коэффициенты скоростей обратных переходов находятся аналогичным проходом по массиву с помощью соотношений принципа детального баланса [13].

В структуре данных реализованы дополнительные методы Apply и Reduce. Метод Apply позволяет применить любую внешнюю функцию к полученному набору коэффициентов. Метод Reduce предназначен для проведения свертки всех данных по внешней ассоциативной функции. Это нужно для вычислений релаксационных членов (8), в которых суммирование может быть выражено, и потому эффективно выполнено, как набор сверток, соответствующих каждому типу перехода энергии или химической реакции.

4. Результаты вычислений. В этом разделе приводятся результаты вычислений коэффициентов скорости VT_2-переходов поступательной энергии в колебательную энергию молекул CO_2, находящихся на разных колебательных уровнях деформационной моды, а также межмодовых VV_{1-2-3}-, VV_{2-3}-обменов колебательными энергиями внутри каждой молекулы при столкновениях с инертной частицей. Данные каналы релаксации являются доминирующими в большинстве задач неравновесной аэродинамики CO_2 [6]. Расчет коэффициентов скорости переходов энергии проводился двумя способами: непосредственно по формулам SSH-теории [14] и при использовании тех же формул в предложенной схеме параллельных вычислений. При нескольких фиксированных значениях температуры газа проведены расчеты

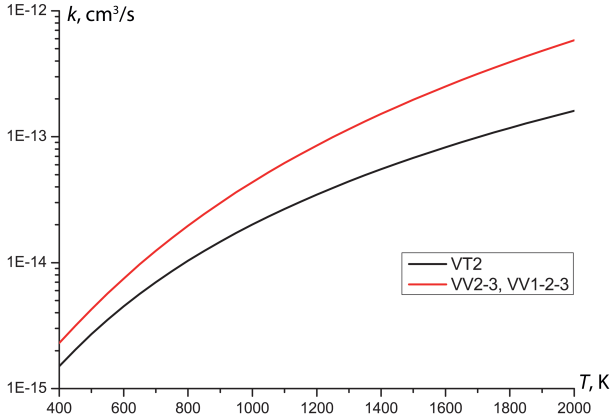

Рис. 1. Коэффициенты скорости переходов энергии $k^{VT_2}_{010\to000}$, $k^{VV_{2-3}}_{030\to001}$, $k^{VV_{1-2-3}}_{110\to001}$, как функции температуры.

всех возможных переходов колебательной энергии одной из сталкивающихся молекул. При этом рассматривался полный набор колебательных уровней в каждой моде, определяемый для модели гармонических осцилляторов.

Полученные одинаковые значения коэффициентов скорости одних и тех же переходов энергии, найденные разными путями, свидетельствуют о справедливости новой предложенной расчетной схемы. При этом значительные преимущества этой схемы видны из сравнения времени, необходимого для вычисления при каждом значении температуры всех искомых коэффициентов скорости переходов энергии (на всех уровнях каждой моды) на основе двух рассмотренных подходов.

На рис. 1 представлено изменение коэффициентов скорости VT_2- и VV_{1-2-3}-, VV_{2-3}-переходов энергии с первых возбужденных уровней на нулевой в зависимости от температуры газа. Коэффициенты скорости VV-переходов $k^{VV_{2-3}}_{030\to001}$, $k^{VV_{1-2-3}}_{110\to001}$ аппроксимируются равными функциями [18], поэтому значения этих коэффициентов совпадают. Можно отметить, что коэффициенты скорости VT- и VV-переходов на нулевых уровнях имеют один порядок величины и значительно растут с ростом температуры.

На рис. 2 и 3 представлено изменение коэффициентов скорости VT_2-, VV_{2-3}-, VV_{1-2-3}-переходов энергии в зависимости от температуры газа для средних и верхних уровней энергии. Графики на рис. 2 показывают зависимость коэффициентов скорости прямых переходов: $k^{VT_2}_{586\to576}$, $k^{VV_{2-3}}_{586\to557}$, $k^{VV_{1-2-3}}_{586\to477}$ от температуры. На рис. 3 представлено изменение коэффициентов $k^{VT_2}_{25,55,15\to25,54,15}$, $k^{VV_{2-3}}_{25,55,15\to25,52,16}$, $k^{VV_{1-2-3}}_{25,55,15\to24,54,16}$ с температурой. Приведенные на рис. 2 и 3 коэффициенты VT_2-переходов энергии отличаются на несколько порядков от соответствующих коэффициентов переходов с нулевых уровней. Значения коэффициентов скорости VV_{2-3}- и VV_{1-2-3}-обменов с возбужденных и нулевых уровней также заметно различаются.

На рис. 4 показано сравнение времени, необходимого для вычисления полного набора коэффициентов скорости переходов колебательной энергии при столкновениях молекулы CO_2 с инертным партнером при непосредственном использовании для каждого перехода энергии формул SSH-теории [14] и в результате параллельных вычислений. Для параллельных расчетов была взята структура данных, использу-

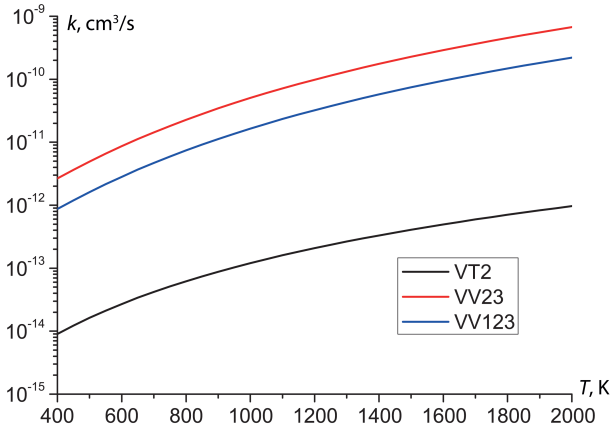

Рис. 2. Коэффициенты скорости переходов энергии $k^{VT_2}_{586\to576}$, $k^{VV_{2-3}}_{586\to557}$, $k^{VV_{1-2-3}}_{586\to477}$, как функции температуры.

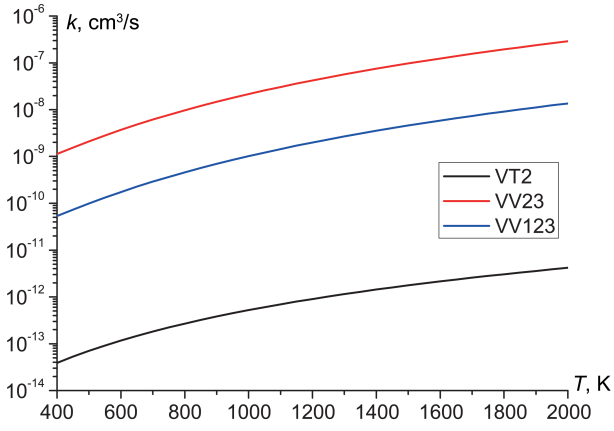

Рис. 3. Коэффициенты скорости переходов энергии $k^{VT_2}_{25,55,15\to25,54,15}$, $k^{VV_{2-3}}_{25,55,15\to25,52,16}$, $k^{VV_{1-2-3}}_{25,55,15\to24,54,16}$, как функции температуры.

ющая 6 потоков. Расчеты проводились для выборок различного размера случайных значений температуры в пределах от 600 до 2000 K. Результаты показали, что при однократном вычислении набора коэффициентов эффективность обоих подходов близка. При увеличении размера выборки значений температуры, при которых проводятся расчеты, общее время вычислений увеличивается и эффективность подхода, основанного на параллельных вычислениях, во много раз возрастает. При проведении многократных расчетов, необходимых при моделировании неравновесной колебательной кинетики, эффективность использования предложенной структуры данных по сравнению с классическим подходом будет возрастать.

При изложении результатов для простоты использовалась модель гармонических колебаний молекул углекислого газа и рассматривались переходы колебательной энергии только одной из сталкивающихся молекул. Учет ангармоничности молекулярных колебаний приводит к рассмотрению большего числа возбужденных

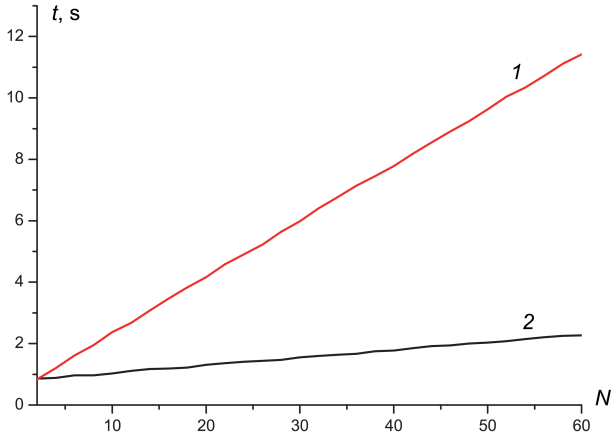

Рис. 4. Время расчетов в зависимости от количества вычисляемых полных наборов коэффициентов для различных значений температуры (N) с использованием: *1* — последовательного расчета коэффициентов, *2* — предложенной структуры данных, использующей 6 потоков вычислений.

колебательных уровней и соответствующих переходов энергии. Однако это не требует больших изменений в схеме, поскольку учет ангармоничности не приводит к значительному увеличению количества искомых коэффициентов скорости переходов энергии и поэтому не вызывает значительного увеличения расчетного времени. Также рассмотренная схема сохраняет свою эффективность при включении в нее химических реакций и обменов колебательными энергиями при столкновении различных молекул.

Заключение. В работе предложена схема эффективного параллельного расчета коэффициентов скорости переходов колебательной энергии при столкновениях молекул углекислого газа. Реализация этой схемы позволяет вычислять большое число коэффициентов скорости VT-переходов поступательной энергии в колебательную и межмодовых и внутримодовых VV-обменов колебательными энергиями в режиме реального времени, т. е. в процессе решения уравнений неравновесной кинетики, содержащих эти коэффициенты.

Данная схема масштабируется при увеличении количества кинетических процессов, происходящих при столкновениях молекул. Это позволяет использовать предложенный подход при решении современных задач неравновесной кинетики, в частности, в расчетах течений многокомпонентных реагирующих смесей газов, содержащих молекулы CO_2, учитывая не только колебательную, но и химическую неравновесность.

Литература

1. *Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А.* Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.

2. *Park C., Howe J. T., Howe R. L.* Review of Chemical Kinetic Problems of Future NASA Missions, II: Mars Entries // J. Thermophys. Heat Transfer. 1994. Т. 8, № 1. С. 9–23.

3. *Шевелев Ю. Д., Сызранова Н. Г., Кустова Е. В., Нагнибеда Е. А.* Численное моделирование гиперзвуковых потоков около космических аппаратов при спуске в атмосферу Марса // Мат. моделирование. 2010. Т. 22, № 9. С. 23–50.

4. *Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Armenise I.* Vibrational-Chemical Kinetics in Mars Entry Problems // The Open Plasma Physics Journal. 2014. Vol. 7, N Suppl 1: M5. P. 76–87.

5. *Kustova E. V., Nagnibeda E. A.* State-to-State Theory of Vibrational Kinetics and Dissociation in Three-Atomic Gases // Rarefied Gas Dynamics. AIP Conference Proceedings / eds. T. Bartel, M. Gallis. 2001. Vol. 585. P. 620–627.

6. *Armenise I., Kustova E. V.* State-to-State Models for CO2 Molecules: from the Theory to an Application to Hypersonic Boundary Layers // Chem. Phys. 2013. Vol. 415. P. 269–281.

7. *Kustova E. V., Nagnibeda E. A.* Kinetic model for multi-temperature flows of reacting carbon dioxide mixture // Chem. Phys. 2012. Vol. 398. P. 111–117.

8. *Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Shevelev Yu. D., Syzranova N. G.* Different models for CO2 flows in a shock layer // Shock Waves. 2011. Vol. 21, N 3. P. 273–287.

9. *Eremin A. V., Ziborov V. S., Shumova V. V.* Kinetics of CO2 dissociation at multi-modal vibrational nonequilibrium // Chem. Phys. Reports. 1997. Vol. 16, N 9. P. 1507–1520.

10. *Armenise I., Kustova E. V.* Mechanisms of Coupled Vibrational Relaxation and Dissociation in Carbon Dioxide // J. Phys. Chem. 2018. Vol. 122. P. 5107–5120.

11. *Silva T., Grofulovic M., Klarenaar B. L. M., et al.* Kinetic study of low-temperature CO2 plasmas under non-equilibrium conditions. I. Relaxation of vibrational energy // Plasma Sources Sci. Technol. 2018. Vol. 27, N 1. Art. no. 015019. https://doi.org/10.1088/1361-6595/aaa56a

12. *Andrews G. R.* Foundations of Multithreaded, Parallel, and Distributed Programming. Pearson, 1999.

13. *Кустова Е. В., Нагнибеда Е. А., Пузырева Л. А.* Описание неравновесной кинетики в многоатомных газах. Учебное пособие. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2016.

14. *Шварц Р. Н., Славский З. И., Герцфельд К. Ф.* Расчет времени колебательной релаксации в газах // В кн.: Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций. М.: Наука, 1962. С. 399–420.

15. *Bartolomei M., Pirani F., Lagan'a A., Lombardi A.* A Full Dimensional Grid Empowered Simulation of the CO2 + CO2 Processes // Journ. Comp. Chemistry. 2012. Vol. 33. P. 1806–1819.

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

17. *Clary D. C.* Ab initio calculations of vibrational relaxation rate coefficients for the collisions of CO2 with helium and neon atoms // Chem. Phys. 1982. Vol. 65. P. 247–257.

18. *Achasov O. V., Ragosin D. S.* Rate Constants of V-V exchange for CO2-GDL: Preprint 16. Minsk, Bielarus: Institute of Heat and Mass Transfer, 1986.

Статья поступила в редакцию 13 мая 2019 г.;
после доработки 5 июня 2019 г.;
рекомендована в печать 13 июня 2019 г.

Контактная информация:

Гориховский Вячеслав Игоревич — аспирант; v.gorikhovskii@spbu.ru
Нагнибеда Екатерина Алексеевна — д-р физ.-мат. наук, проф.; e_nagnibeda@mail.ru

Energy exchange rate coefficients in modeling carbon dioxide kinetics: calculation optimization

V. I. Gorikhovsky, E. A. Nagnibeda

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

For citation: Gorikhovsky V. I., Nagnibeda E. A. Energy exchange rate coefficients in modeling carbon dioxide kinetics: calculation optimization. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2019, vol. 6 (64), issue 4, pp. 659–670.
https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2019.411 (In Russian)

Algorithms for calculation of vibrational energy exchange rate coefficients at the collisions of carbon dioxide molecules are considered in the paper. For numerical modeling of CO_2 vibrational kinetics in the state-to-state approach, it is necessary to solve a system of differential equations for level populations of three vibrational CO_2 modes at each step of calculations; the number of these equations is about several thousands. Right hand sides of these equations contain hundreds of thousands of energy exchange rate coefficients. From the numerical point of view, this modeling relates to the Big Data and requires developing rapid numerical methods or pre-calculations. Such amount of data also requires providing a fast data access. Up to the present time, for the state-to-state description of CO_2 vibrational relaxation, only simplified kinetic schemes were used with limited number of vibrational levels and energy transitions. In the present paper, the problem is solved in the complete formulation. The complete sets of CO_2 vibrational levels and energy transitions are taken into account. The effective scheme for calculation of vibrational energy exchange rate coefficients is proposed on the basis of parallel computations and code optimization as well as the optimal data structure for their storage.

Keywords: vibrational kinetics, carbon dioxide, state-to-state approach, optimization of numerical calculations.

References

1. Gordiets B., Osipov A., Shelepin L. A., *Kinetic Processes in Gases and Molecular Lasers* (Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1988).

2. Park C., Howe J. T., Howe R. L., "Review of Chemical Kinetic Problems of Future NASA Missions, II: Mars Entries", *J. Thermophys. Heat Transfer* **8**(1), 9–23 (1994).

3. Shevelev Yu. D., Syzranova N. G., Kustova E. V., Nagnibeda E. A., "Numerical simulation of hypersonic flows around space vehicles descending in the Martian atmosphere", *Mathematical Models and Computer Simulations* **3**(2), 205–224 (2011).

4. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Armenise I., "Vibrational-Chemical Kinetics in Mars Entry Problems", *The Open Plasma Physics Journal* **7**, N Suppl 1: M5, 76–87 (2014).

5. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., "State-to-State Theory of Vibrational Kinetics and Dissociation in Three-Atomic Gases", *Rarefied Gas Dynamics. AIP Conference Proceedings* **585**, 620–627 (eds. T. Bartel, M. Gallis, 2001).

6. Armenise I., Kustova E. V., "State-to-State Models for CO2 Molecules: from the Theory to an Application to Hypersonic Boundary Layers", *Chem. Phys.* **415**, 269–281 (2013).

7. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., "Kinetic model for multi-temperature flows of reacting carbon dioxide mixture", *Chem. Phys.* **398**, 111–117 (2012).

8. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Shevelev Yu. D., Syzranova N. G., "Different models for CO2 flows in a shock layer", *Shock Waves* **21**(3), 273–287 (2011).

9. Eremin A. V., Ziborov V. S., Shumova V. V., "Kinetics of CO2 dissociation at multi-modal vibrational nonequilibrium", *Chem. Phys. Reports* **16**(9), 1507–1520 (1997).

10. Armenise I., Kustova E. V., "Mechanisms of Coupled Vibrational Relaxation and Dissociation in Carbon Dioxide", *J. Phys. Chem.* **122**, 5107–5120 (2018).

11. Silva T., Grofulovi M., Klarenaar B. L. M., et al., "Kinetic study of low-temperature CO2 plasmas under non-equilibrium conditions. I. Relaxation of vibrational energy", *Plasma Sources Sci. Technol.* **27**(1), 015019 (2018). https://doi.org/10.1088/1361-6595/aaa56a

12. Andrews G. R., *Foundations of Multithreaded, Parallel, and Distributed Programming* (Pearson, 1999).

13. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Puzyreva L. A., *Nonequilibrium Kinetics in Polyatomic Gases* (St. Petersburg Univ. Press, St. Petersburg, 2016).

14. Shwartz R. N., Slavsky Z. I., Herzfeld K. F., *Calculation of Vibrational Relaxation Times in Gases*, in: *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, 399–420 (Nauka Publ., Moscow, 1962). (In Russian)

15. Bartolomei M., Pirani F., Lagan'a A., Lombardi A., "A Full Dimensional Grid Empowered Simu-lation of the CO2 + CO2 Processes", *Journ. Comp. Chemistry* **33**, 1806–1819 (2012).

16. Billing C. D., "Semiclassical calculation of energy transfer in polyatomic molecules. II. The effect of anharmonic coupling terms", *Chem. Phys.* **46**, 123–131 (1980).

17. Clary D. C., “Ab initio calculations of vibrational relaxation rate coefficients for the collisions of CO2 with helium and neon atoms”, *Chem. Phys.* **65**, 247–257 (1982).

18. Achasov O. V., Ragosin D. S., *Rate Constants of V-V exchange for CO2-GDL: Preprint 16* (Institute of Heat and Mass Transfer, Minsk, Bielarus, 1986).

Received: May 13, 2019
Revised: June 5, 2019
Accepted: June 13, 2019

Authors' information:

Viacheslav I. Gorikhovskii — v.gorikhovskii@spbu.ru
Ekaterina A. Nagnibeda — e_nagnibeda@mail.ru

ХРОНИКА

17 апреля 2019 г. на заседании секции теоретической механики им. проф. Н. Н. Поляхова в Санкт-Петербургском Доме ученых РАН выступил с докладом проф. П. Е. Товстик на тему «Обобщенная задача Капицы» по материалам работ профессоров А. К. Беляева, Н. Ф. Морозова, П. Е. Товстика, доцента Т. М. Товстик, старшего научного сотрудника Т. П. Товстик и студента Д. Н. Кулижникова (СПбГУ, Институт Проблем Машиноведения РАН).

Краткое содержание доклада:

Рассматривается устойчивость вертикального положения перевернутого маятника под действием вибраций опоры. В дополнение к классической задаче Капицы о гармонических вибрациях опоры исследуются полигармонические и случайные вибрации опоры. Рассматривается также устойчивость гибкого вертикального стержня со свободным верхним концом под действием веса и вибраций основания. Для анализа используется асимптотический метод двухмасштабных разложений. В указанных задачах найдено условие устойчивости вертикального положения и обсуждается область притяжения этого положения. Для твердого маятника область притяжения найдена, а для гибкого маятника получены лишь приближенные результаты.