

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СИЛЬНЫХ УДАРНЫХ ВОЛНАХ\*

*С.А.Лосев, Э.А.Ковач, М.Ю.Погосбемян, А.Л.Сергиевская*

**Институт механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва**

## Аннотация

В сильных ударных волнах значительно нарушается химическое и термическое равновесие газовой среды. При этом одновременно протекают процессы поступательного, вращательного и колебательного энергообмена молекул, химические реакции, ионизация и излучение. При температуре в десятки тысяч градусов время колебательной релаксации молекул начинает увеличиваться с температурой в соответствии с неадиабатическим характером столкновений. Рассмотрение диссоциации молекул и обменных химических реакций наиболее целесообразно в приближении урвневой кинетики, описывающей изменение заселенностей отдельных колебательных уровней молекул. Решению поставленной задачи способствует анализ существующих моделей термически неравновесного газа высокой температуры. В результате численного решения динамической задачи столкновений атомов и молекул по методу классических траекторий получены значения урвневых констант скорости при высоких температурах.

## Ключевые слова:

Ударная волна, время релаксации, термическая неравновесность, диссоциация, обменные реакции, урвневая кинетика, фактор неравновесности, метод классических траекторий, константа скорости

## MODELLING OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES IN STRONG SHOCK WAVES

*S.A.Losev, E.A.Kovach, M.Ju.Pogosbekian, A.L.Sergievskaya*

**Research Institute of Mechanics, Lomonosov Moscow State University, Moscow**

The thermal and chemical equilibrium of gas medium is considerably violated in strong shock waves. And the processes of translational, rotational and vibrational energy exchange, chemical reactions, ionization and radiation operate simultaneously. At very high temperature about some ten thousand degrees the vibrational relaxation time is increasing with temperature in accordance with non-adiabatic nature of collisions. The consideration of molecules dissociation and chemical exchange reactions is the most appropriate for level kinetics approximation with description of population variation for individual vibrational levels.

The analysis of existing models of thermally non-equilibrium high-temperature gas promotes the solution of this problem. The values of level rate constants are received using the calculation results for dynamic molecules and atoms collision problem with classical trajectory method.

При движении космических аппаратов с большой скоростью в атмосферах Земли и Марса образуется мощная ударная волна, в которой протекают различные физико-химические процессы. В сильных ударных волнах значительно растет энергия хаотического поступательного движения, вращения и колебаний молекул, образуются возбужденные электронные состояния частиц, происходят химические и плазмохимические реакции, наблюдается излучение и ионизация. Эти процессы характеризуются существенным нарушением равновесия между различными степенями свободы молекул (термически неравновесный газ). Необходимость моделирования одновременно протекающих неравновесных процессов возбуждения поступательного движения, вращения, колебания, электронных состояний частиц, химических и других реакций ставит задачу описания течения газа в сильных ударных волнах – при температурах до многих десятков тысяч градусов.

---

\* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №03-07-90037

Как известно, в ударных волнах наиболее быстрым процессом, происходящим при столкновении частиц газа, является обмен энергией между поступательными степенями свободы частиц. Этот процесс протекает за время нескольких столкновений  $\tau_T \sim \tau_0$  ( $\tau_0$  – время свободного пробега частицы,  $\tau_T$  – время поступательной релаксации), если массы частиц в смеси различаются незначительно (не по порядку величины). Также быстро происходит и возбуждение вращения молекул – за время  $\tau_R \sim \tau_0$  ( $\tau_R$  – время вращательной релаксации).

Характерное время колебательного возбуждения  $\tau_v$  (колебательной релаксации) двухатомных молекул при не очень высоких температурах (для  $O_2, N_2$  – менее 10 тысяч градусов) достаточно велико и описывается формулой Ландау-Теллера

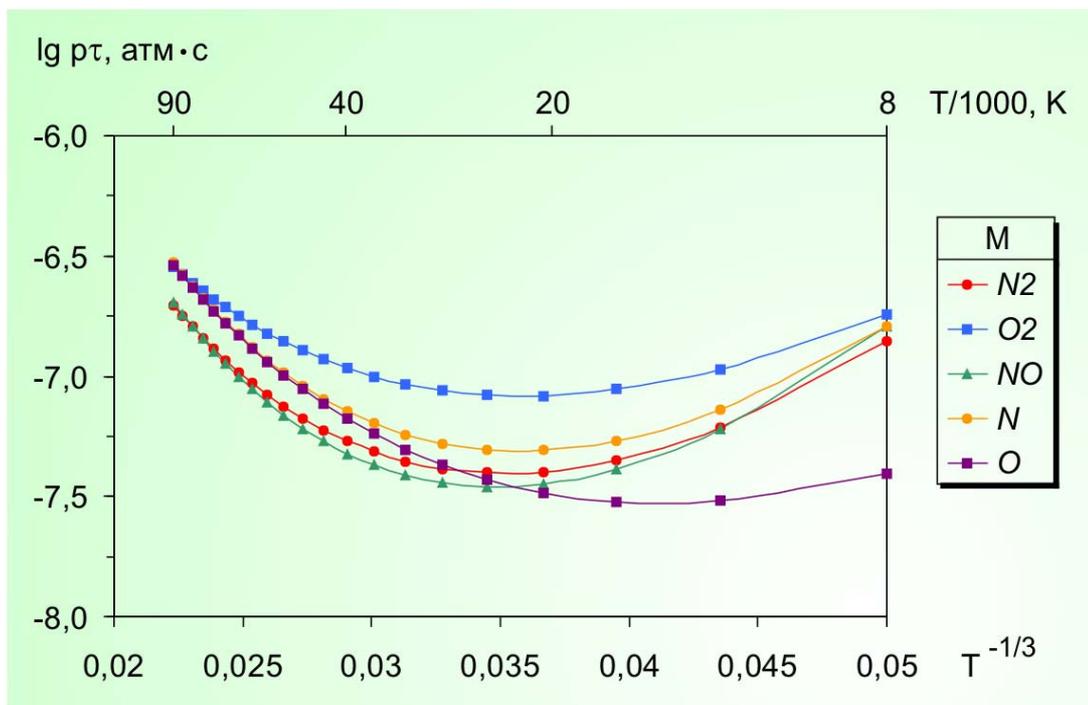
$$\tau_v = \frac{1}{Nk_{10} [1 - \exp(-\theta_v/T)]}, \quad k_{10} = A \exp(BT^{-1/3}),$$

где  $k_{10}$  – константа скорости перехода молекулы с первого на нулевой колебательный уровень,  $\theta_v$  – характеристическая колебательная температура молекул,  $N$  – число молекул в единице объема.

При этом величина  $\tau_v$  уменьшается с ростом температуры, и в газе происходят адиабатические столкновения, когда время столкновений  $\tau_{col}$  много больше периода колебаний  $\Delta$ , и после столкновения молекула успевает отдать некоторую часть энергии столкновения обратно в поступательное движение. Характер температурной зависимости  $\tau_v(T)$  определяет адиабатический фактор  $\xi = \tau_{col}/\Delta$  (параметр Мессе). Величина адиабатического фактора  $\xi = \tau_{col}/\Delta$  приходит к минимальному значению при  $\xi = 1$ , когда скорость колебательного VT- энергообмена максимальна. Для более высоких температур при неадиабатических столкновениях  $\xi \ll 1$  время столкновения  $\tau_{col}$  очень мало в сравнении с периодом колебаний, что затрудняет процесс колебательного возбуждения и величина  $\tau_v$  растет с ростом температуры. В области очень высоких температур (выше 20 тысяч градусов для  $O_2$  и выше 30 тысяч градусов для  $N_2$ ) при неадиабатическом режиме столкновений молекул возбуждение колебаний происходит за время  $\tau_v \approx 50 \div 100$  величин среднего времени свободного пробега молекул  $\tau_0$ .

Экспериментальные исследования процесса колебательного энергообмена в ударных волнах в кислороде и азоте выполнены при температурах, соответствующих адиабатическому режиму столкновений (см. [1–5]). Неадиабатический режим с переходом к увеличению  $\tau_v$  с ростом температуры получил подтверждение в экспериментах с ударными волнами в броме  $Br_2$  и йоде  $I_2$  [6–8]. Эти эксперименты способствуют обоснованию моделирования процесса колебательного возбуждения молекул  $O_2$  и  $N_2$  при

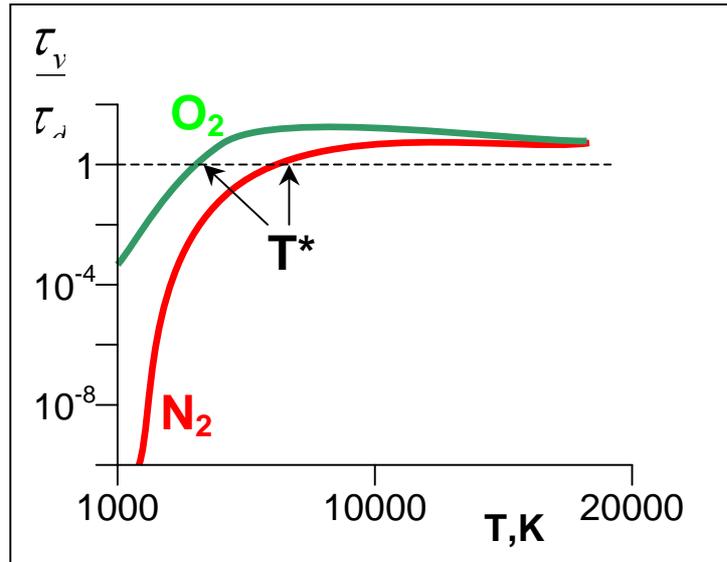
высоких температурах. Результаты расчета величины  $\tau_v$  для молекул  $O_2$  и  $N_2$  на основе теории Шварца-Славского-Герцфельда SSH ([9], см. [10–13]) в широком диапазоне температур от 8 до 90 тысяч градусов [14] приводятся на рис. 1.



**Рис.1.** Время колебательной релаксации молекулы  $O_2$  при столкновении с различными компонентами воздуха в диапазоне температур 8000÷90000 К

При высоких температурах за фронтом ударной волны протекают химические реакции. Характерное время химической реакции  $\tau_c$  (в частности – характерное время диссоциации  $\tau_d$ ) описывается соотношением  $\tau_c = 1/k_c N_0$  (аналогично для диссоциации  $\tau_d = 1/k_d N_0$ ), где  $k_c$  ( $k_d$ ) – константа скорости реакции (диссоциации),  $N_0$  – начальная концентрация реагента; за время  $\tau_c$  ( $\tau_d$ ) происходит превращение половины исходного количества реагента  $N_0$ .

При температурах выше  $T^*$  (см. рис. 2) характерное время  $\tau_d$  диссоциации молекул  $O_2, N_2$  приближается к времени колебательной релаксации  $\tau_v$  – эти процессы протекают практически одновременно. В этих условиях химические реакции происходят в отсутствие колебательного равновесия, т.е. в термически неравновесном газе. Таким образом, основным критерием термической неравновесности является соотношение между временем колебательной релаксации и характерным временем протекания химической реакции, здесь – реакции диссоциации (рис. 2).



**Рис. 2.** Отношение времени колебательной релаксации  $\tau_v$  к характерному времени диссоциации  $\tau_d$  молекул  $O_2$  и  $N_2$  в зависимости от температуры газа  $T$ .

При температуре  $T^*$   $\tau_v/\tau_d = 1$

Изменение концентраций  $N_i$  компонента  $i$  в реакциях описывается известным кинетическим уравнением

$$\frac{dN_i}{dt} = -\sum_l \left( k_{fl} \cdot \prod_i N_i^{\nu_i^+} - k_{bl} \cdot \prod_i N_i^{\nu_i^-} \right),$$

где  $k_{fl}, k_{bl}$  – константы скорости прямых ( $f$ ) и обратных ( $b$ )  $l$ -ой реакции,  $\nu_i^+, \nu_i^-$  – стехиометрические коэффициенты для реагентов и продуктов реакций.

Это уравнение описывает химическую кинетику в двух приближениях - термически равновесного газа (уровень C), когда константы скорости зависят только от поступательной температуры газа  $T$ , и двух-(много-)температурном приближении термически неравновесного газа (уровень CV), когда константы скорости  $k(T, T_v)$  зависят от поступательной температуры газа  $T$  и колебательной температуры  $T_v$  для двухатомных молекул (или соответствующих величин колебательных температур для многоатомных молекул).

В третьем приближении описания химической кинетики рассматривается изменение заселенностей отдельных колебательных уровней  $N_m, N_n$  (уровень CVL). Кинетическое уравнение для заселенности отдельных колебательных уровней  $N_m, N_n$  реагентов и продуктов реакции с изменением колебательных состояний  $m \rightarrow m', n \rightarrow n'$  компонентов  $i, j, i', j'$  в реакциях  $l(i \rightarrow i', j \rightarrow j')$  при бинарных столкновениях записывается в виде

$$\frac{dN_m}{dt} = \sum_l \left\{ \sum_{n, m', n'} k_{m'n'l} N_{m'}^{i'} N_{n'}^{j'} - \sum_{n, m', n'} k_{mm'l} N_m^i N_n^j \right\},$$

где  $k_{m'm'l}^{n'n}$ ,  $k_{mm'l}^{nn'}$  – уровневые константы скорости колебательных переходов  $m \rightleftharpoons m'$ ,  $n \rightarrow n'$  в  $l$ -ой реакции. Это уравнение учитывает также и процесс колебательного энергообмена без протекания химической реакции при столкновении, что соответствует нумерации реакций  $l = 0$  и неменяющимся компонентам  $i$  и  $i'$ ,  $j$  и  $j'$  (в этом случае  $i \equiv i'$ ,  $j \equiv j'$ ). Это уравнение описывает уровневую химическую кинетику (уровень CVL).

Указанные три подхода к описанию химической кинетики соответствуют трем предположениям:

### Уровень C

- Химическая кинетика термически равновесного газа. Пренебрежимо малые отклонения от равновесия между различными степенями свободы молекул при  $\tau_T, \tau_R, \tau_V \rightarrow \tau_C$ .

Реакции диссоциации  $AB + M \rightarrow A + B + M$ .

Реакции обмена с участием двухатомных частиц  $AB - AB + Z \rightarrow A + BZ$ ,  $AB + Z'Z'' \rightarrow AZ' + BZ''$ ,  $AB + Z'ZZ'' \rightarrow ABZ' + Z''$  и многоатомных частиц  $XY - XY + Z \rightarrow X + YZ$ ,  $XY + Z'ZZ'' \rightarrow XZ' + YZ''$ ,  $XY + Z \rightarrow XYZ' + Z''$ .

Рассматриваются константы скорости реакций, зависящие от поступательной температуры газа –  $k(T)$

### Уровень CV

- Двух- (и много-) температурная химическая кинетика термически неравновесного газа. Отсутствие равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы молекул при больцмановском распределении молекул по колебательным уровням (при колебательной температуре  $T_v$ ) и  $\tau_V \approx \tau_C$ .

Реакции диссоциации  $AB(v) + M \rightarrow A + B + M$ .

Реакции обмена с участием двухатомных колебательно возбужденных частиц  $AB(v) - AB(v) + Z \rightarrow A + BZ$ ,  $AB(v) + Z'Z'' \rightarrow AZ' + BZ''$ ,  $AB(v) + Z'ZZ'' \rightarrow ABZ' + Z''$  и многоатомных колебательно возбужденных частиц  $XY(v) - XY(v) + Z \rightarrow X + YZ$ ,  $XY(v) + Z'ZZ'' \rightarrow XZ' + YZ''$ ,  $XY(v) + Z \rightarrow XYZ' + Z''$ .

Рассматриваются константы скорости реакций, зависящие от поступательной температуры газа  $T$  и колебательной температуры  $T_v - k(T, T_v)$

### Уровень CVL

- Уровневая химическая кинетика. Газ в отсутствие больцмановского распределения молекул по колебательным уровням.

Реакции диссоциации  $AB(m) + M \rightarrow A + B + M$  с участием молекул  $AB$  на  $m$ -том колебательном уровне.

Реакции обмена с участием двухатомных молекул  $AB$  на  $m$ -том колебательном уровне –  $AB(m) + Z \rightarrow A + BZ$ ,  $AB(m) + Z'Z'' \rightarrow AZ' + BZ''$ ,  $AB(m) + Z'ZZ'' \rightarrow ABZ' + Z''$  и многоатомных молекул  $XY$  на  $m$ -том колебательном уровне –  $XY(m) + Z \rightarrow X + YZ$ ,  $XY(m) + Z'ZZ'' \rightarrow XZ' + YZ''$ ,  $XY(m) + Z \rightarrow XYZ' + Z''$ .

Рассматриваются константы скорости реакций, зависящие от поступательной температуры газа  $T$  и номера колебательного уровня  $m - k(T, m)$

В сильных ударных волнах термическое равновесие устанавливается лишь после определенного числа столкновений, и далее здесь рассматривается термически неравновесный газ в двухтемпературном и уровневом приближениях.

Зависимость констант скорости химических реакций от степени колебательного возбуждения в *двухтемпературном приближении* наиболее отчетливо выявляется при рассмотрении фактора неравновесности

$$Z(T, T_v) = \frac{k(T, T_v)}{k^0(T)},$$

где  $k^0(T)$  – значение константы скорости реакции в состоянии термического равновесия (при  $T_v = T$ ). Здесь и далее величина  $T_v$  характеризует степень колебательного возбуждения рассматриваемых двухатомных молекул. При описании реакций с участием колебательно-возбужденных многоатомных молекул в термически неравновесном газе возможно рассмотрение различных колебательных температур для различных колебательных мод молекул (см. [18], стр.247, 270).

Для рассматриваемых здесь компонент атмосфер Земли и Марса при высоких температурах значения термически равновесных констант скорости диссоциации  $k_d^0$  получены в работах [15, 16].

Двухтемпературное моделирование химических реакций выполнено на основе различных допущений и предположений и составляет базу интуитивных, эмпирических и дискурсивных моделей диссоциации и обменных химических реакций (см. [17–20]). Среди этих моделей при описании высокотемпературной диссоциации в сильных ударных волнах наиболее целесообразно рассмотрение моделей, учитывающих возможность диссоциации колебательно невозбужденных и слабо возбужденных молекул<sup>1</sup>:

#### Модели Джаффа ([21], см. [20])

Рассматривается влияние интенсивного вращения молекул на скорость диссоциации. Сечение процесса диссоциации определяется моделью реагирующих твердых сфер - реакция происходит тогда, когда энергия относительного движения частиц вдоль линии, соединяющей центры сталкивающихся частиц в виде твердых сфер, превышает энергию диссоциации (см. [18], стр.199; [22], стр.149). В модели Джаффа-1 учитывается уменьшение энергии диссоциации из-за действия центробежных сил и вклад колебательной энергии. В модели Джаффа-2 учитывается полный вклад вращения и колебаний в диссоциации молекул.

#### Адиабатическая модель Смехова [23, 24]

Энергетический порог диссоциации учитывает снижение энергии диссоциации в результате возбуждения вращения и колебаний. Эффективное сечение диссоциации с  $v$ -го колебательного уровня аппроксимируется ступенчатой функцией, величина сечения определяется адиабатическим принципом так, что  $\sigma_v = \sigma_0 \exp(-\xi)$ , где  $\xi$  – адиабатический параметр Мессе, для данного процесса равный величине  $\xi = (D - E_v)/h\alpha u$ ,  $D$  – энергия диссоциации,  $E_v$  – колебательная энергия,  $\alpha$  – обратный радиус взаимодействия частиц по потенциалу Борна-Майера,  $u$  – относительная скорость сталкивающихся частиц,  $\sigma_0$  – сечение упругого столкновения (см. [18]).

<sup>1</sup> Формулы и соотношения для указанных ниже моделей представлены в [20].

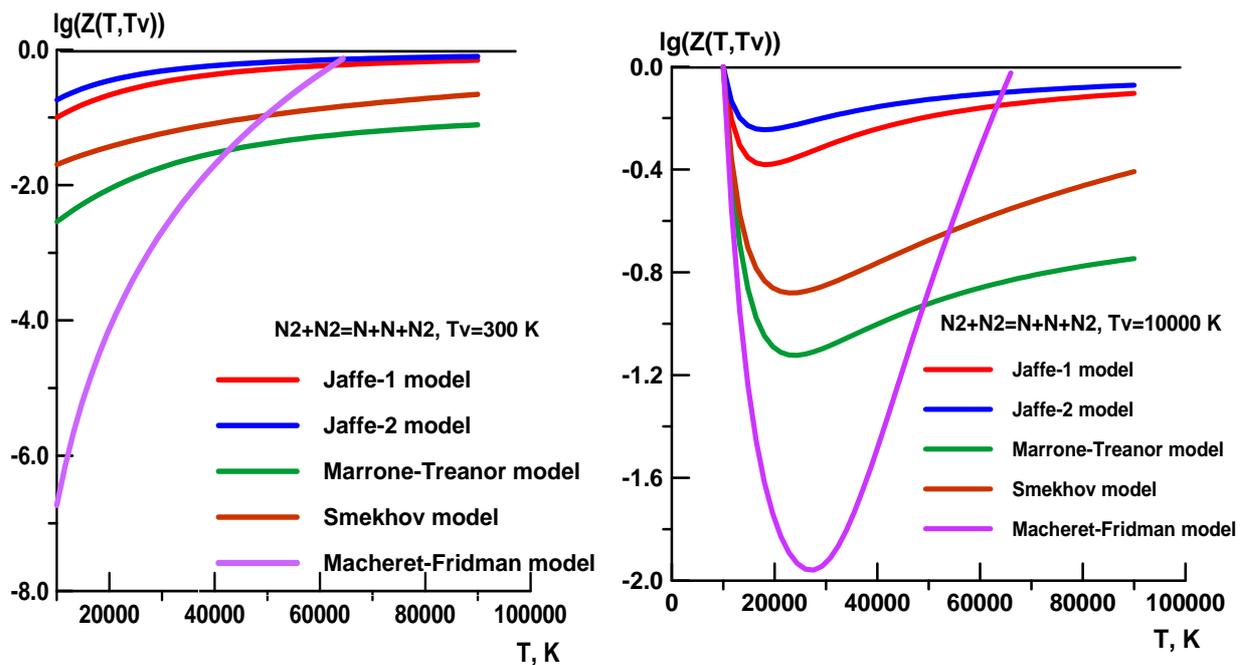
### Модель Мэрроуна-Тринора [25]

Вероятность диссоциации экспоненциально увеличивается с колебательной энергией диссоциирующей молекулы. Молекула диссоциирует при столкновениях с относительной энергией, превышающей пороговое значение  $D - E_v$ . Параметр модели, определяющей экспоненциально возрастающую вероятность диссоциации, оценивался по результатам сравнения с экспериментальными данными.

### Модель Мачерета-Фридмана [26]

Процесс столкновения предполагается мгновенным (импульсное приближение). Диссоциация происходит преимущественно при оптимальной конфигурации положения атомов сталкивающихся молекул; эта конфигурация определяет порог кинетической энергии, необходимой для диссоциации. Распределение молекул по колебательным уровням ниже уровня энергии  $E_v^*$  характеризуется колебательной температурой  $T_v$ , выше – поступательной температурой газа  $T$ ; величина  $T_v^*$  соответствует границе областей быстрого и медленного колебательно-колебательного энергообмена.

Примеры результатов расчета фактора неравновесности  $Z(T, T_v)$  при высоких температурах в азоте для этих моделей приведены на рис. 3.



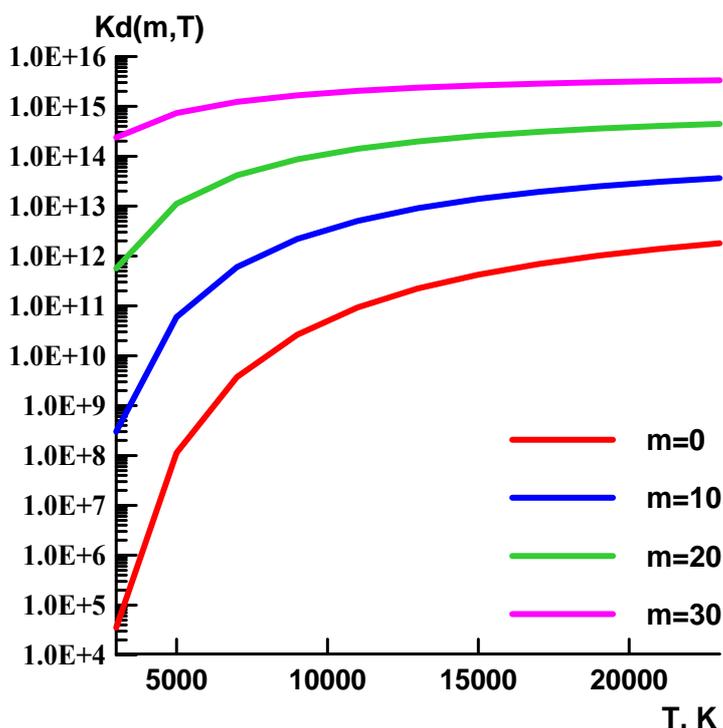
**Рис. 3 (а, б).** Значения фактора неравновесности  $Z(T, T_v)$  для диссоциации молекул азота при столкновении  $N_2 + N_2$  при постоянных значениях колебательной температуры  $T_v$ : (а)  $T_v = 300$  К, (б)  $T_v = 10000$  К.

В отсутствие начального колебательного возбуждения фактор неравновесности  $Z(T, T_v)$  растет с увеличением температуры, приближаясь к единице, т.е. к состоянию термического равновесия (рис. 3а): при очень высоких температурах установление термического равновесия и диссоциация протекают очень быстро. При значительном колебательном возбуждении ( $T_v = 10000$  К на рис. 3б) фактор неравновесности с темпе-

ратурой меняется немонотонно, также приближаясь к состоянию термического равновесия.

Модель двухтемпературной физико-химической кинетики с учетом процесса ионизации за фронтом сильной ударной волны рассматривается в [14].

Экспертный анализ результатов изучения *уровневых констант скорости* химических реакций позволил сформировать соответствующую базу моделей (см. [17,19]). В частности, *уровневое* представление указанной выше модели Мэрроуна-Тринора для константы скорости диссоциации  $k_{dm}$  двухатомных молекул на  $m$ -ом колебательном уровне дает возможность вычислить *уровневую константу скорости*  $k_{dm}$  (см. [27], стр. 94); пример для реакции диссоциации кислорода  $O_2(m) + O_2 \rightarrow O + O + O_2$  приводится на рис. 4.

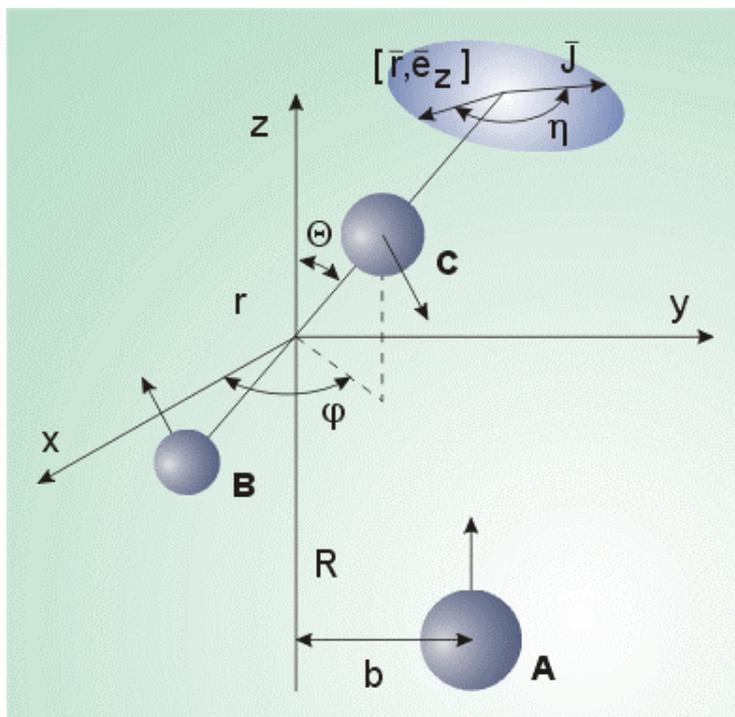


**Рис. 4.** Значения *уровневой константы скорости*  $k_{dm}(m, T)$  диссоциации молекул  $O_2$  с различных колебательных уровней  $m$  по модели Мэрроуна-Тринора.

Наиболее обоснованное и подробное моделирование двухтемпературной и *уровневой кинетики* обеспечивается в результате решения динамических задач столкновения молекул в рамках классической механики и использовании метода прямого статистического моделирования (метода Монте-Карло) [28–31]. Выполняемая таким образом численная реализация решения уравнений Гамильтона с использованием статистического розыгрыша начальных данных определяется как *метод классических траекторий*.

В качестве примера на рис. 5 приведена схема к траекторному расчету для столкновений атома А с двухатомной молекулой ВС. Начальное состояние системы полностью определяется заданием девяти параметров.  $Z$ -компонента расстояния  $R$  между атомом А и центром масс молекулы ВС фиксируется и берется достаточно большой, чтобы начальное взаимодействие атома с молекулой было близко к нулю. Остальные восемь параметров являются варьируемыми. Это *прицельный параметр*

$b \in [0, b_{\max}]$ , углы  $\varphi \in [0, 2\pi]$  и  $\theta \in [0, \pi]$ , определяющие пространственную ориентацию молекулы BC,  $\xi \in [0, 2\pi]$  – начальная фаза колебаний молекулы BC,  $\eta \in [0, 2\pi]$  – угол, определяющий ориентацию углового момента молекулы BC,  $v$  и  $j$  – соответственно колебательные и вращательные квантовые числа молекулы BC, а также  $E_t$  – относительная энергия столкновения.



**Рис. 5.** Схема столкновения атома А с молекулой BC в трехмерном пространстве  $x, y, z$ . Величина  $r$  – расстояние между атомами В и С,  $[\vec{r}, \vec{e}_z]$  – векторное произведение радиус-вектора  $\vec{r}$  на единичный вектор  $\vec{e}_z$  по оси  $z$ , другие параметры указаны в тексте

Для решения поставленной задачи необходимо знание потенциальной энергии взаимодействующих частиц, обычно представляемой в виде поверхности потенциальной энергии  $U(R)$  (ППЭ) в конфигурационном пространстве взаимодействующих атомов (см. [32]). Поверхности потенциальной энергии вычисляются разнообразными методами, чаще всего – полуэмпирическими, с частичным использованием спектроскопических, термодимических, кинетических и других экспериментальных данных; таковой, в частности, является обобщенная модель Лондона-Эйринга-Поляни-Сато (ЛЭПС) ([32], стр.43), используемая в расчетах указанных ниже констант скорости обменных реакций.

За фронтом сильной ударной волны среди химических реакций прежде всего происходит диссоциация молекул. Моделирование процесса диссоциации методом классических траекторий выполнялось в [31, 33, 34]).

При описании диссоциации молекул при столкновении  $O_2 + Ar$  в [33] использовался внутримолекулярный потенциал, полученный по методу Ридберга-Клайна-Риса на основе известных спектроскопических данных, и межмолекулярный потенциал Борна-Майера в форме гантельной модели с параметрами, полученными в экспериментах

по рассеянию молекулярных пучков. Полученные значения вероятности диссоциации  $P_v$  при высоких температурах аппроксимируются зависимостью от колебательной энергии  $E_v$  (в градусах)

$$P_v = 0.5 \exp[-\gamma(D - E_v)/T],$$

где  $D$  – энергия диссоциации в градусах,  $\gamma$  – параметр модели (для столкновений  $O_2 + Ar$   $\gamma = 1.7$ ). Эта зависимость приводит к уровневой константе скорости  $k_d(T, E_v)$  диссоциации двухатомных молекул  $O_2, N_2$  как обрезанных гармонических осцилляторов:

$$k(T, E_v) = k^0(T) \exp\left(\frac{\gamma E_v}{T}\right) \frac{\{1 - \exp[-(\gamma - 1)\theta/T]\} [1 - \exp(-D/T)]}{\{1 - \exp[-(\gamma - 1)D/T]\} [1 - \exp(-\theta/T)]},$$

$$k^0(T) = A \cdot \exp(-D/T) [1 - \exp(-\theta/T)],$$

где  $k^0(T)$  – термически равновесная константа скорости диссоциации,  $E_v$  – колебательная энергия на  $v$ -ом уровне (в градусах),  $\theta$  – характеристическая колебательная температура молекул,  $A$  – предэкспоненциальный множитель в единицах  $[cm^3/моль \cdot c]$ . Значения параметра  $\gamma$  получаются путем сравнения с результатами экспериментов по изучению кинетики диссоциации в ударных волнах [1–4], так что

	M	A		
$O_2 + M$	$O_2$	$2.2 \times 10^{16}$	$\theta = 2240$	$\gamma = 1.25$
	$O$	$7.8 \times 10^{16}$	$D = 59380$	
	$N, N_2, NO$	$3.6 \times 10^{15}$		
$N_2 + M$	$N_2, O_2, NO$	$3.2 \times 10^{16}$	$\theta = 3354$	$\gamma = 0.8$
	$N, O$	$7.1 \times 10^{16}$	$D = 113200$	

Аппроксимация результатов решения динамической задачи столкновения для реакций диссоциации ( $d$ ) и химического обмена ( $f$ ) (А.А.Левицкий [31]) с ППЭ, вычисленной по методу ЛЭПС, приводит к уровневым константам скорости

$$\left. \begin{matrix} k_{dv} \\ k_{fv} \end{matrix} \right\} = A \cdot \exp\left[-\frac{E - \alpha E_v}{\beta T} \cdot \bar{\theta}(E - \alpha E_v)\right],$$

где  $\alpha, \beta$  – параметры, характеризующие вклад колебательной и поступательной энергии в реакцию,  $\bar{\theta}$  – функция Хэвисайда:  $\bar{\theta}(x) = 1$  при  $x \geq 0$ ,  $\bar{\theta} = 0$  при  $x < 0$ ,  $x = E - \alpha E_v$ . Величина  $E$  соответствует энергии диссоциации  $D$  для реакций диссоциации и энергии активации  $E_a$  для реакции обмена. Примеры величин, необходимых для расчетов (значения энергии приводятся в градусах):

Реакция	$E$	$A$	$\alpha$	$\beta$
$N_2(v) + O \rightarrow N + N + O$	113200	$3.7 \times 10^{14}$	1.0	0.85
$O_2(v) + N \rightarrow O + O + N$	59380	$4.9 \times 10^{14}$	1.0	0.92
$N_2(v) + O \rightarrow NO + N$	37133	$3.7 \times 10^{14}$	0.52	0.9

$O_2(v) + N \rightarrow NO + O$	3829	$4.9 \times 10^{14}$	0.12	0.46
---------------------------------	------	----------------------	------	------

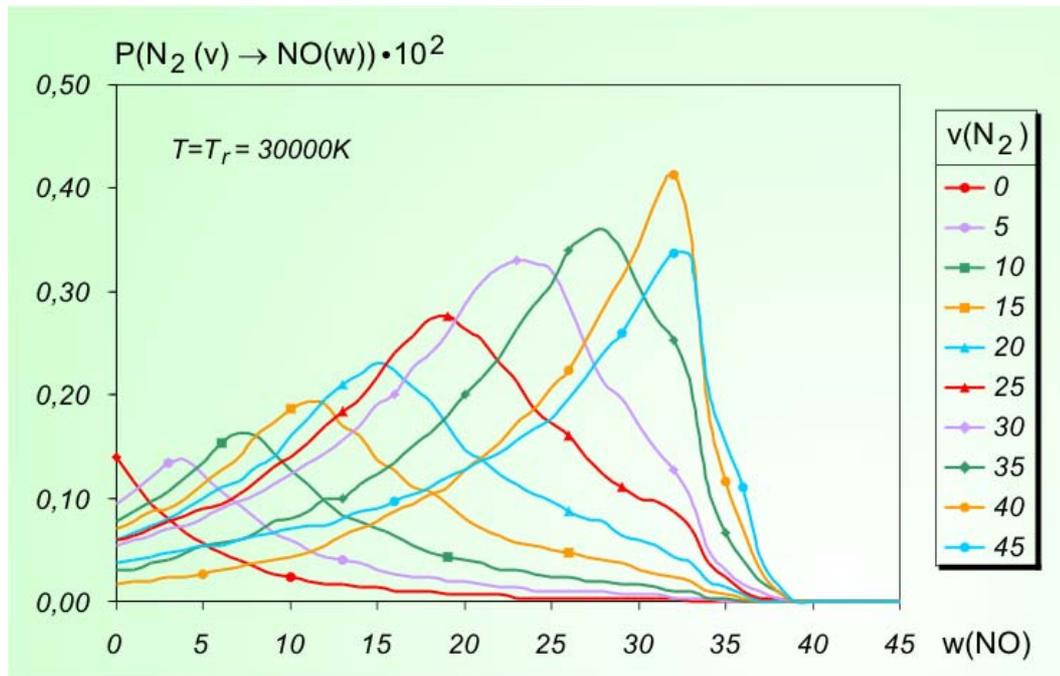
Следуя за диссоциацией, основную роль в кинетике химических реакций за фронтом сильной ударной волны в атмосфере Земли и Марса начинают играть обменные реакции, прежде всего реакции с участием еще оставшихся молекул азота и молекул окиси углерода  $O+N_2 \rightarrow NO+N$  и  $N+CO \rightarrow CN+O$ ; реакции рекомбинации при высоких температурах роли не играют.

Базовым результатом траекторных расчетов является определение сечения реакции, которое получается на основе интегрирования по пяти указанным выше варьируемым параметрам:

$$\sigma(E_t, v, j) = \pi b_{\max}^2 \langle P(E_t, v, j) \rangle,$$

$$\langle P(E_t, v, j) \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3 b_{\max}^2} \int_0^{b_{\max}} b db \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{2\pi} d\eta \int_0^{2\pi} P_r(E_t, v, j, b, \theta, \varphi, \eta, \xi) d\xi.$$

Здесь  $P_r(E_t, v, j, b, \theta, \varphi, \eta, \xi)$  – вероятность реакции при заданных параметрах столкновения и принимает значение 1, если реакция произошла, и 0 – в противном случае.



**Рис. 6.** Вероятность  $P$  образования молекул NO на уровне  $w$  для молекул  $N_2$  на уровне  $v$  в реакции  $O + N_2(v) \rightarrow NO(w) + N$  при  $T = 30000$  К

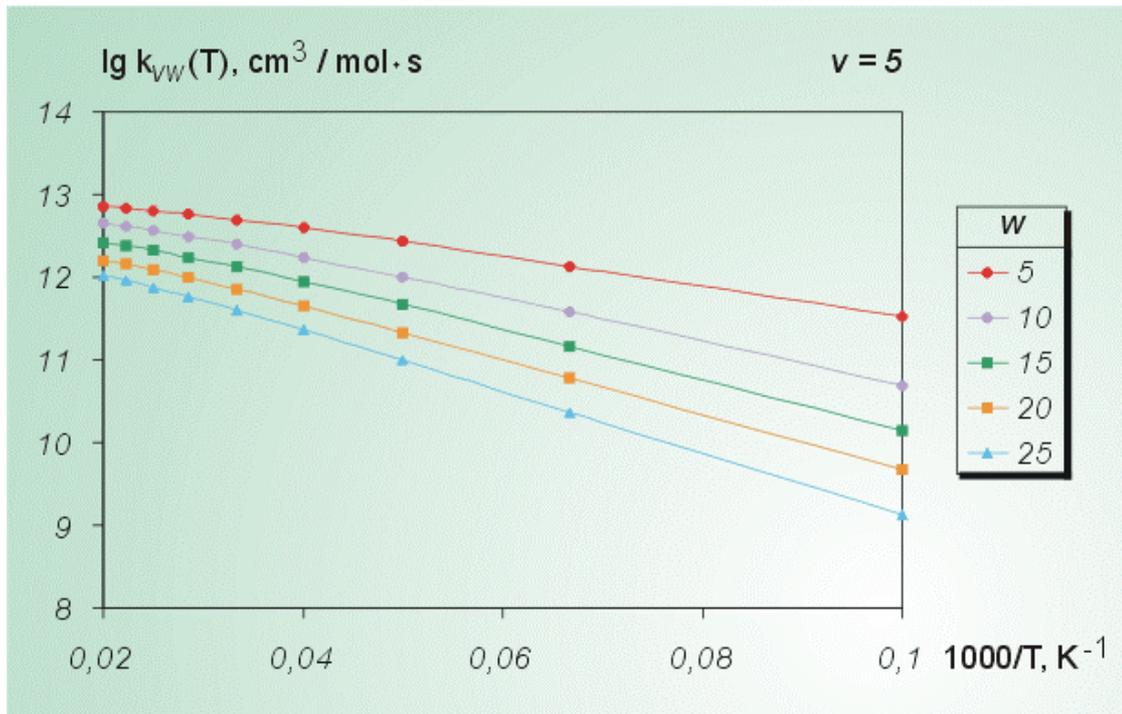
Метод Монте-Карло используется для расчета многомерного интеграла:

$$\langle P(E_t, v, j) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N P_r(E_t, v, j, b^{(i)}, \theta^{(i)}, \varphi^{(i)}, \eta^{(i)}, \xi^{(i)}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_r(E_t, v, j)}{N(E_t, v, j)},$$

где  $N_r$  – число реактивных траекторий, а  $N$  – общее число траекторий. Статистическая погрешность метода вычисляется по формуле

$$\Delta\sigma(E_t, v, j) \approx \sigma(E_t, v, j) \sqrt{\frac{N - N_r}{N \cdot N_r}}$$

Пример значений вероятности  $P$  образования молекул NO на уровне  $w$  для молекул  $N_2$  на уровне  $v$  в результате реакции  $O + N_2(v) \rightarrow NO(w) + N$  при одинаковой поступательной и вращательной температуре  $T = T_r = 30000$  К приведен на рис. 6. Образование высоковозбужденных молекул окиси азота стимулирует мощное инфракрасное излучение за фронтом сильной ударной волны.



**Рис. 7.** Уровневая константа скорости  $k_{vw}$  [см<sup>3</sup>/моль·с] реакции  $O + N_2(v) \rightarrow NO(w) + N$  при  $v = 5$  в координатах  $\lg k : 1/T$  в диапазоне температур  $T = 10000 \div 50000$  К

Уровневые константы скорости  $k_{vw}$  реакций с рассмотрением колебательных состояний как реагентов ( $v$ ), так и продуктов реакции ( $w$ ) определяются путем усреднения сечения реакции по максвелловскому распределению для поступательной энергии  $E_t$  и по больцмановскому распределению энергии для вращательных состояний  $j$ :

$$k_{vw}(T) = \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{kT} \right)^2 \sum_j \frac{g_j \exp(-E_j/kT)}{Q_r(T)} \int_0^\infty \sigma(E_t, v, w, j) E_t \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) dE_t$$

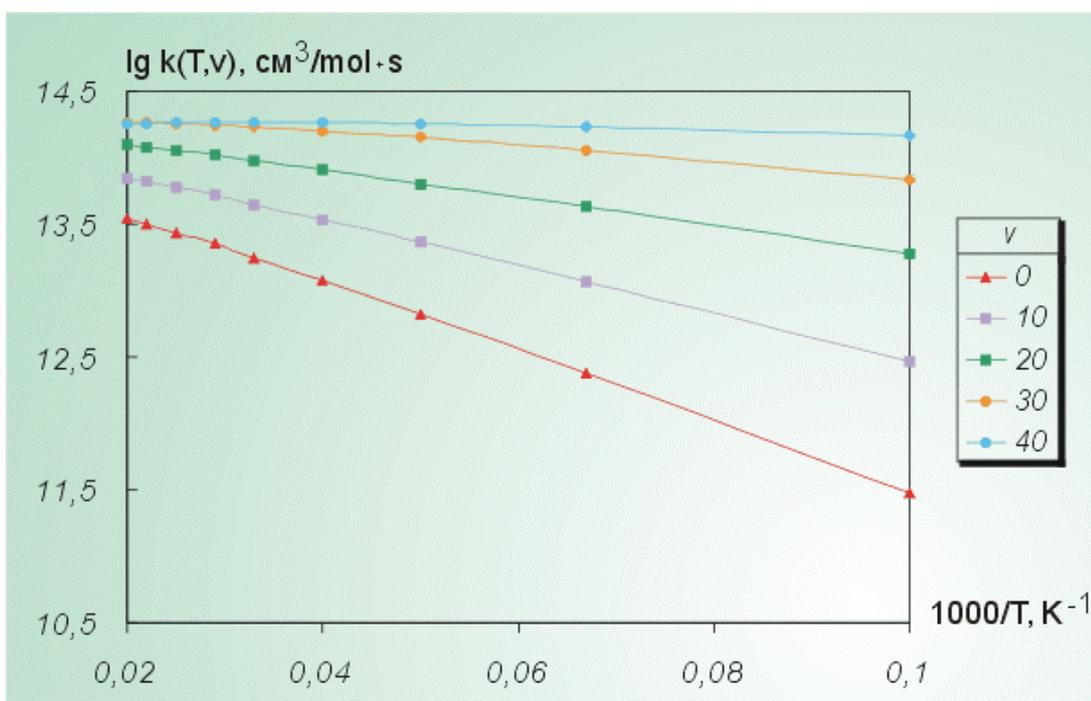
Здесь  $k$  – постоянная Больцмана,  $\mu$  – приведенная масса сталкивающихся частиц,  $Q_r$  – вращательная статистическая сумма,  $E_j$  – энергия  $j$ -ого вращательного состояния,  $g_j$  – статистический вес вращательного уровня  $j$  ( $g_j = 2j + 1$  для рассматриваемых здесь молекул – линейных ротаторов); при этом предполагалось равенство поступательной и вращательной температур. Значения уровневых констант  $k_{vw}$  скорости реакции  $N_2(v) + O \rightarrow NO(w) + N$  при  $v = 5$  указаны на рис. 7 для диапазона температур  $T = 10000 \div 50000$  К; эти значения описываются аррениусовой зависимостью константы

от температуры с наибольшим значением для образования окиси азота на нижних колебательных уровнях.

Усреднение константы скорости по колебательным состояниям  $w$  продуктов реакции приводит к величине урвневой константы по исходным колебательным состояниям  $v$ :

$$k_v(T) = \sum_{w=0}^{w_{\max}} k_{vw}(T),$$

где  $w_{\max}$  – колебательное состояние молекул-продуктов реакции вблизи предела диссоциации. Пример значений  $k_v(T)$  для той же реакции в том же диапазоне температур приведен на рис. 8.



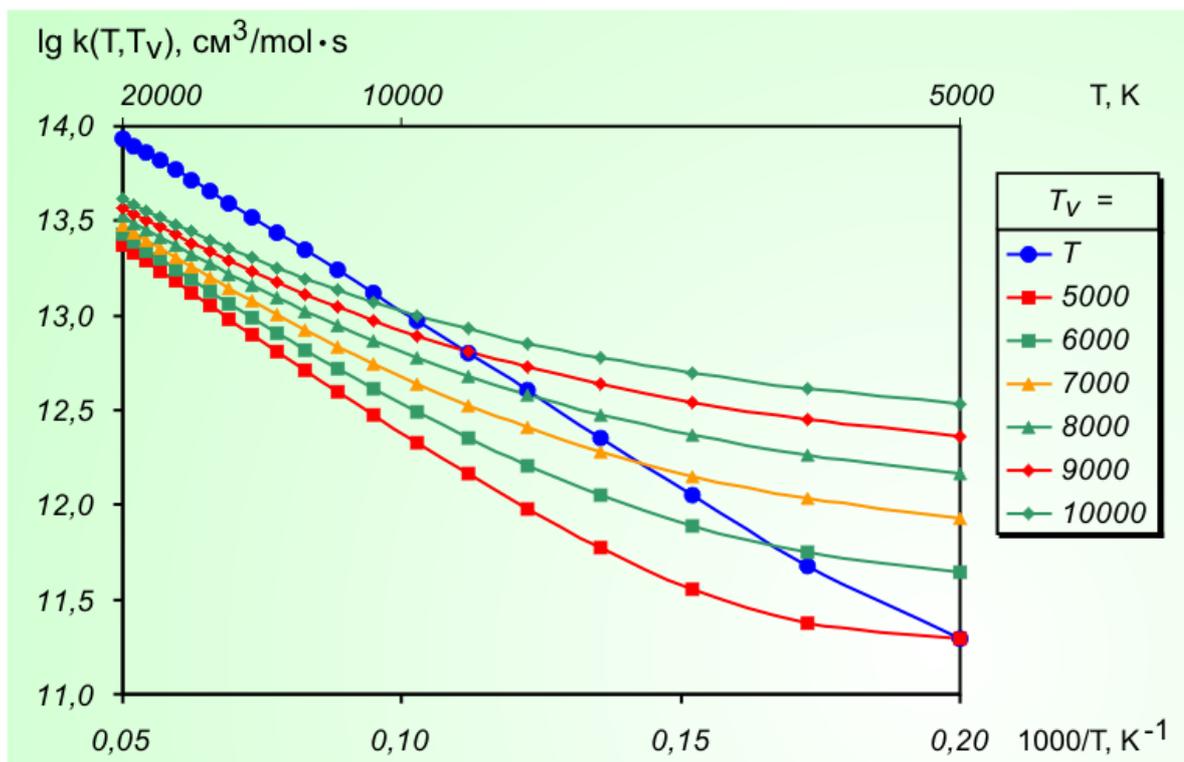
**Рис. 8.** Урвневая константа скорости  $k_v$  [ $\text{см}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ ] реакции  $\text{O} + \text{N}_2(v) \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ , усредненная по колебательным состояниям образующихся молекул NO, в координатах  $\lg k : 1/T$  в диапазоне температур  $T = 10000 \div 50000$  К

Наличие распределения Больцмана также и по колебательным состояниям молекул-реагентов с колебательной температурой  $T_v$ , приводит к двухтемпературной константе скорости:

$$k(T, T_v) = \sum_v \frac{\exp(-E_v/kT_v)}{Q_v(T_v)} k_v(T),$$

где  $Q_v(T_v)$  – колебательная статистическая сумма при температуре  $T_v$ .

Пример двухтемпературной константы скорости  $k(T, T_v)$  реакции  $\text{CO}(v) + \text{N} \rightarrow \text{CN} + \text{O}$  при температурах  $T = 5000 \div 20000$  К и  $T_v = 5000 \div 10000$  К представлен на рис. 9 [35].



**Рис. 9.** Двухтемпературная константа скорости  $k(T, T_v)$  [ $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ] реакции  $\text{CO}(v) + \text{N} \rightarrow \text{CN} + \text{O}$  при различных значениях колебательной температуры  $T_v$  в диапазоне температур  $T = 5000 \div 20000$  К.

Кружками отмечена величина константы скорости при  $T_v = T$

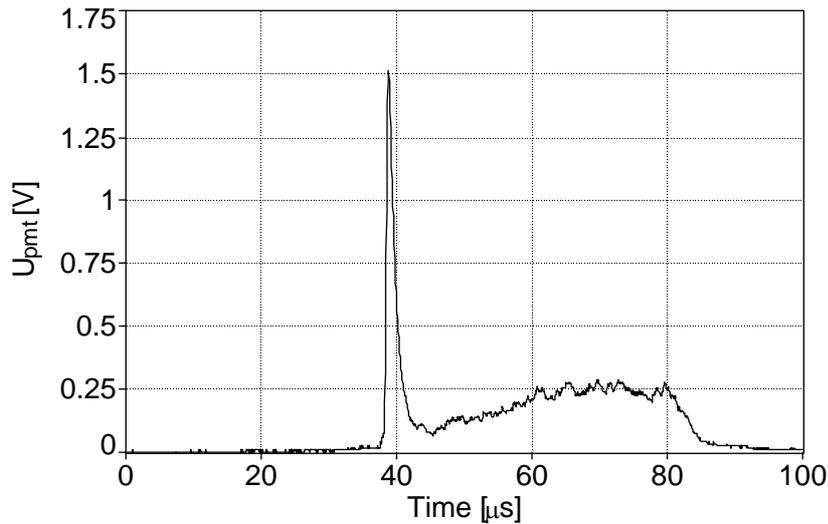
На этом же рисунке сплошными кружками указана одотемпературная константа скорости  $k(T)$  при  $T_v = T$ ; эта величина больше двухтемпературной константы при  $T_v < T$  и меньше при  $T_v > T$ . Последнее неравенство в условиях непосредственно за фронтом ударной волны не реализуется. При невысоких температурах ( $T \leq 7200$  К) расчет методом классических траекторий в одотемпературном приближении незначительно отличается от результатов экспериментальных измерений Л.Б. Ибрагимовой [36].

В приведенных здесь и выше результатах решения задач методом классических траекторий рассматривались реакции с участием атомов и молекул только в основных электронных состояниях.

Моделирование уровневых констант скорости обменных химических реакций методом классических траекторий выполнено в ряде работ (см. [31,35,37–41] и главу V [27]).

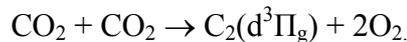
Отметим специфику процессов, протекающих во фронте сильной ударной волны. Энергия столкновений молекул во фронте сильной ударной волны весьма значительна, что определяет возможность протекания прямых процессов диссоциации молекул.

кул, возбуждения электронных состояний частиц, ионизации и других процессов в результате нескольких столкновений. Существенная роль поступательной неравновесности при этом отчетливо установлена в экспериментах [42–44], где наблюдались пики неравновесного излучения  $\text{NO}(\gamma)$  в ударной волне в воздухе и  $\text{CO}(4+)$ ,  $\text{C}_2(d^3\Pi_g)$  – полосы Свана в ударной волне в атмосфере Марса – см. рис. 10. Моделирование процессов диссоциации молекул (как и других химических реакций) во фронте сильной ударной волны выполнено в ряде работ (см. [45–48]). В [49] отмечается возможность образования значительного пика концентрации молекул окиси азота  $\text{NO}$  и проникновение молекул  $\text{NO}$  в газ перед фронтом волны. Такие прекурсы отмечаются и для концентрации электронов, образующихся в результате ионизации [50,51].



**Рис. 10.** Временное изменение интенсивности излучения полосы Свана молекулы  $\text{C}_2$  ( $\lambda = 4700\text{\AA}$ ,  $\Delta\lambda = 78\text{\AA}$ ) в ударной волне, распространяющейся в смеси  $\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{Ar} = 0.096 : 0.003 : 0.901$  со скоростью 3.45 км/с, при начальном давлении  $P_1 = 1$  Торр. Расстояние – в  $\mu\text{s}$ , интенсивность излучения – в относительных единицах

Наличие пика излучения полос Свана в спектре молекул  $\text{C}_2$  находит объяснение как результат образования электронно-возбужденного состояния  $\text{C}_2(d^3\Pi_g)$  при столкновении молекул  $\text{CO}_2$  во фронте сильной ударной волны (см. [43]):

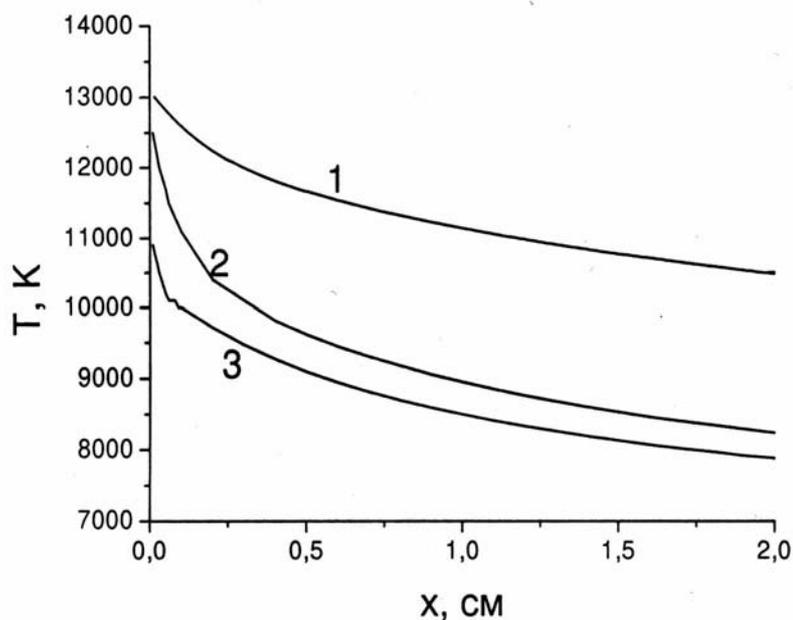


Этот процесс идет одновременно с диссоциацией  $\text{CO}_2$ .

Естественно, что во фронте сильной ударной волны происходит существенное отклонение максвелловского и больцмановского распределений энергии молекул от равновесного. В этих условиях поступательная температура  $T$  характеризует среднюю энергию хаотического движения частиц газа. Значительная термическая неравновесность по колебательным состояниям молекул приводит к необходимости рассмотрения химической кинетики в уровненом CVL-приближении.

Сравнение результатов решения уравнений химической кинетики в трех указанных выше приближениях (C, CV и CVL) показывает [52, 53], что при описании одномерного течения за фронтом ударной волны различие в величинах поступательной температуры газа составляет многие тысячи градусов (см. рис.11). Это различие определяется тем, что при однотемпературном и двухтемпературном рассмотрении предполагается, что сразу за фронтом волны устанавливается больцмановское распределение

по колебательным уровням, тогда как в действительности в ударной волне в самом начале процесса колебательного возбуждения не происходит затрат энергии на возбуждение относительно высоких колебательных уровней, и больцмановское распределение отсутствует. Таким образом, достаточно точное представление о состоянии газа за фронтом сильной ударной волны может быть получено лишь в приближении урвневой кинетики.



**Рис. 11.** Температура газа  $T$  за фронтом ударной волны в азоте в зависимости от расстояния от фронта волны. Температура газа перед ударной волной  $T = 293$  К, давление  $P_1 = 0.75$  Торр, число Маха  $M = 15$ . Кривые 1, 2, 3 – урвневое (CVL), двухтемпературное (CV) и однотемпературное (C) приближения соответственно

Аналогичный результат отмечается и при рассмотрении диссоциации молекул при поступательной неравновесности во фронте сильной ударной волны по модели «пучок-сплошная среда» [45]: вначале диссоциация протекает в отсутствие термического равновесия и лишь на расстоянии многих длин свободного пробега появляется возможность описания диссоциации аррениусовскими соотношениями двух- и однотемпературной кинетики, и затем происходит полный распад молекул на атомы.

Нарушение максвелловского распределения при протекании химических реакций рассматривалось в работах Е.В. Ступоченко (см. ссылки в [54]) и А.И. Осипова [54–56]. В [57] А.И. Осипов обосновал нарушение больцмановского распределения по колебательным уровням в процессе диссоциации. Существенное влияние термической неравновесности отмечается и при рассмотрении процессов молекулярного переноса – теплопроводности, вязкости, диффузии [58, 59].

Моделирование физико-химических процессов в термически неравновесном газе, осуществляемое в приближениях двухтемпературной и урвневой кинетики, традиционно базируется на экспериментальных и теоретических методах исследования.

В последние годы все большую роль в моделировании физико-химических процессов стал играть вычислительный эксперимент, основанный на структурированном представлении системы знаний о предметной области и позволяющий моделировать

протекание процессов в любых условиях. Применение компьютерного моделирования позволило ставить и решать такие задачи, которые невозможно реализовать в натурном эксперименте, что является важным при исследовании свойств физико-химических процессов при очень высоких температурах. Инструментом для проведения вычислительных экспериментов является научная информационная система, содержащая знания и опыт лучших специалистов и экспертов и в которой исследователю предоставляется возможность вместо тривиального разового расчета или натурального эксперимента проводить многоплановый вычислительный эксперимент, используя непроцедурный доступ к массивам достоверных данных и структурированных знаний [60–62].

## ВЫВОДЫ

1. В сильных ударных волнах одновременно протекают процессы
  - поступательной и вращательной неравновесности,
  - колебательного энергообмена,
  - химических реакций, излучения и ионизации.
2. Описание кинетики газа в таких условиях возможно при использовании *двухтемпературного* или *уровневого* рассмотрения химических реакций с участием колебательно возбужденных молекул или молекул на разных колебательных уровнях.
3. Уровневое рассмотрение химической кинетики заметно отличается от термически-равновесного и двухтемпературного приближений для газа за фронтом сильной ударной волны. При уровневом рассмотрении получающиеся результаты более адекватно характеризуют процессы, протекающим в таком газе.
4. Для решения задач моделирования физико-химических процессов в сильных ударных волнах необходимо иметь компактное адекватное описание среды, т.е. целевой набор данных, определяющих информационно-математическую модель среды:
  - перечень компонентов среды и параметров среды,
  - набор формул, функциональных и алгоритмических описаний процессов, происходящих с этими компонентами,
  - набор кинетических коэффициентов (целевых функций математических моделей), участвующих в алгоритмических описаниях процессов, на конкретном уровне описания.
5. Подготовка актуальной, достоверной и согласованной информации для обеспечения моделирования проводится как на основе подключения баз данных по физико-химическим процессам, так и на основе включения в информационный фонд современных моделей кинетических коэффициентов, хранимых в базах математических моделей.
6. Современным и обоснованным методом получения необходимой информации по уровневому описанию физико-химических процессов является моделирование динамики столкновительных процессов по методу классических траекторий.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 03-07-90037.

Численные расчеты по динамике молекулярных реакций были проведены на высокопроизводительных кластерах SCI Вычислительного Центра МГУ им. М.В.Ломоносова и МВС1000М Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев С.А. Шаталов О.П. Колебательная релаксация молекул кислорода в смеси с аргонном при температуре до 10 тыс. градусов. // Химия выс.энергий. 1970, том 4, №3, с.263.
2. Шаталов О.П. О диссоциации молекулярного кислорода в отсутствие колебательного равновесия. // Физ.горения и взрыва. 1973, №5, с.699.
3. Лосев С.А., Яловик М.С. Колебательная релаксация и диссоциация азота при высокой температуре. // Химия выс.энергий. 1970, том 4, №3, с.
4. Яловик М.С., Лосев С.А. Кинетика колебательного возбуждения и диссоциации молекулярного азота при высоких температурах. // Научные труды Института механики МГУ. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1972, № 18, с.4.
5. Смехов Г.Д., Яловик М.С. Диссоциация молекул азота в колебательно-неравновесном газе. // Хим.физика. 1996, том 15, № 4, с.17.
6. Генералов Н.А. Исследование неравновесных состояний газовой среды, возникающих под действием ударных волн, тлеющего разряда и мощных световых импульсов. Дисс... доктора физ.-мат.наук. Ин-т проблем механики. 1981.
7. Косынкин В.Д., Генералов Н.А. Колебательная релаксация в йоде.//Физ.горения и взрыва. 1966, №4, с.62.
8. Генералов Н.А., Косынкин В.Д. Зависимость вероятности дезактивации колебаний молекул йода от соотношения между временем столкновения и периодом колебаний. // Докл. АН СССР, 1967, том 175, № 5, с.1033.
9. Schwartz R.H., Slawsky Z.J., Herzfeld K.F. Calculation of Vibration Relaxation Times in Gase.//J.Chem.Phys. 1952, Vol. 20, p.1591.
10. Неравновесная колебательная кинетика.//Сб. под ред. М. Капителли. М.: Мир, 1989.
11. Никитин Е.Е., Осипов А.И., Уманский С.Я. Колебательно-поступательный обмен энергией при столкновениях гомоядерных двухатомных молекул.//Химия плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1989, вып. 15.
12. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
13. Никитин Е.Е., Осипов А.И. Колебательная релаксация в газах. // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. Том 4. М.: ВИНТИ, 1977.
14. Лосев С.А., Макаров В.Н., Погосбекян М.Ю. Модель физико-химической кинетики за фронтом очень сильной ударной волны в воздухе. // Механика жидкости и газа. 1995, № 2, с.169.
15. Ибрагимова Л.Б., Смехов Г.Д., Шаталов О.П. Константы скорости диссоциации двухатомных молекул в термически равновесных условиях. // Механика жидкости и газа. 1999, № 1, с. 181.
16. Ибрагимова Л.Б. Константы скорости химических реакций в высокотемпературном газе CO<sub>2</sub>.//Математическое моделирование. 2000, том 12, № 4. с.3.

17. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Ковач Э.А., Нагнибеда Е.А., Гордиец Б.Ф. Кинетика химических реакций в термически неравновесном газе.// Математическое моделирование. 2003, том 15.
18. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 1. Динамика физико-химических процессов в газе и плазме. Под ред. Г.Г. Черного, С.А. Лосева. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1995.
19. Losev S.A. Chemical Kinetics: Reaction Rates, Multitemperature Models and Relaxation Processes // Physico-Chemical Models for High Enthalpy and Plasma Flows. Lecture Series Monographs/ 2002-07/ von Karman Inst. for Fluid Dynamics, 2002.
20. Ковач Э.А., Лосев С.А., Сергиевская А.Л. Модели двухтемпературной химической кинетики для описания диссоциации молекул в сильных ударных волнах.// Хим.физика. 1995, том 14, № 9, с.44.
21. Jaffe R.L. Rate Constants for Chemical Reactions in High-Temperature Nonequilibrium Air.//Thermophys.Aspects Re-Entry Flows. N.Y. 1986, p.123.
22. Химия горения. Под ред. У.Гардинера, мл. М.: Мир, 1988.
23. Смехов Г.Д., Лосев С.А. О роли колебательного и вращательного возбуждения в процессе диссоциации двухатомных молекул.//Теор. эксперим.химия. 1979, том 15, № 5, с.492.
24. Смехов Г.Д., Жлуктов С.В. Диссоциация двухатомных молекул при экстремально высоких температурах.//Хим.физика. 1993, том 12, № 3, с.337.
25. Marrone P.V., Treanor C.E. Chemical Relaxation with Preferential Dissociation from Excited Vibrational Levels. // Phys.Fluids. 1963. Vol.6, N9, p.1215.
26. Macheret S.O., Fridman A.A., Adamovich I.V., Rich J.W., Treanor C.E. Mechanisms of Nonequilibrium Dissociation of Diatomic Molecules.//AIAA-Paper N94-1984, 1994.
27. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 2. Физико-химическая кинетика и термодинамика. Под ред. Г.Г.Черного, С.А.Лосева. М.: Научн.-изд. Центр механики, 2002.
28. Берд Г. Молекулярная газовая динамика. М.: Мир, 1981.
29. Bird G.A. Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows. Clarendon Press, Oxford, 1994.
30. Банкер Д. Метод классических траекторий. В кн. Вычислительные методы в физике атомных и молекулярных столкновений. М.: Мир. 1974. с.277.
31. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука. 1984.
32. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1976.
33. Куксенко Б.В., Лосев С.А. О вероятности возбуждения колебаний и диссоциации двухатомных молекул.//Теор. эксперим. химия. 1969, Том 5, № 4, с.468.
34. Esposito F., Capitelli M., Gorse C. Quasi-classical dynamics and vibrational kinetics of  $N + N_2(v)$  System.// Chem.Phys. 2000. Vol.257. p.193.
35. Погосбекян М.Ю., Лосев С.А. Исследование реакции  $CO + N \rightarrow CN + O$  методом квазиклассической траектории с использованием вычислительного комплекса "MD Trajectory".//Хим.физика, 2003.
36. Ibraguimova L.B., Kuznetsova L.A., Losev S.A., Pogosbekian M.Ju. Investigation of Chemical Reaction  $CO + N \rightarrow CN + O$ : Shock-tube Experiment and Quasi-classical Trajectory Calculations.//24<sup>th</sup> Intern. Sympos. Shock Waves. Beijing, China, 2003.
37. Pogosbekian M.Ju. Classical trajectory study of exchange reaction.//Nonequilibrium Processes and their Applications. V Intern. School-Seminar. Minsk. 2000. p.26.
38. Bose D., Candler G.V. Kinetics of the  $N_2 + O \rightarrow NO + N$  Reaction Under Thermodynamic Nonequilibrium.//J. of Thermophysics and Heat Transfer, Vol.10, N.1, p.148.

39. Коноплев Н.А., Степанов А.А., Щеглов В.А. Использование метода Монте-Карло (метода классических траекторий) для расчета констант скоростей и энергораспределения продуктов в химических двухканальных реакциях. // Труды ФИАН. 1991. Т.213, с.34.
40. Gilibert M., Gonzales M., Sayos R., Aguilar A., Gimenez X., Hijazo J., Reactive cross sections involving atomic nitrogen and ground and vibrationally excited molecular oxygen and nitric oxide.//In: M.Capitelli editor, Molecular Physics and Hypersonic Flows. Ed. by M.Capitelli. Kluwer Acad. Publishers, Netherlands, 1996, p. 53.
41. Ivanov M.S., Bondar Ye.A., Markelov G.N., Gimelshein S.F., Taran J.-P. Study of the Shock Wave Structure about a Body Entering the Martian Atmosphere. Proc. RGD 23 (in press).
42. Gorelov V.A., Gladyshev M.K., Kireev A.Yu., Tchebureev V.G., Shilenkov S.A. Non-equilibrium ionization and radiation behind shock wave in Martian Atmosphere. // Proc. 3<sup>th</sup> European Symp. On Aerothermodynamics for Space Vehicles. ESTEC, Noordwijk, ESA SP-426, p.429, 1998.
43. Losev S.A., Kozlov P.V., Kuznetsova L.A., Makarov V.N., Romanenko Yu.V., Surzhikov S.T., Zalogin G.N. Radiation of mixture CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar in shock waves: experiment and modelling.//Proc. 3<sup>th</sup> European Symp. On Aerothermodynamics for Space Vehicles. ESTEC, Noordwijk, ESA SP-426, p.437, 1998.
44. Gorelov V.A., Gladyshev M.K., Kireev A.Yu., Yegorov I.V., Plastinin Yu.A., Karabadzhak G.F. Experimental and Numerical Study of Nonequilibrium Ultraviolet NO and N<sub>2</sub><sup>+</sup> Emission in Shock Layer.//Journ. Termophys. and Heat Transfer. 1998, Vol. 12, No 2, p.172.
45. Горелов В.А., Комаров В.Н., Кузнецов М.М., Юмашев В.Л. О влиянии поступательной неравновесности на скорость молекулярной диссоциации в гиперзвуковой ударной волне.//Журн. Прикл. Мех. и Техн. Физ. 2001, Том 42, № 2, с.42.
46. Куликов С.В., Смирнов А.Л., Терновая О.Н. Влияние поступательной неравновесности смеси O<sub>2</sub> и инертных газов на одноступенчатую диссоциацию во фронте ударной волны.//Хим.физика. 2000, Том 19, № 12, с.53.
47. Великодный В.Ю., Битюрин В.А. Влияние эффектов поступательной неравновесности на кинетику физико-химических превращений во фронте ударной волны. // Письма в ЖТФ. 1996, Том 22, вып. 4, с.39.
48. Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю. Траекторное моделирование динамики столкновительной диссоциации двухатомных молекул в четырехатомных системах.//Хим.физика. 2002, Том 21, № 4, с.18.
49. Горелов В.А., Комаров В.Н., Кузнецов М.М., Юмашев В.Л. Исследование процессов поступательной и химической неравновесности во фронте сильной ударной волны в воздухе.//IV Междунар. Конф. по неравновесным процессам в соплах и струях. Тезисы докладов. СПб, 2002.
50. Горелов В.А., Кильдюшова Л.А. Экспериментальное исследование параметров ионизированного воздуха перед фронтом сильной ударной волны.//Мех. жидк. газа, 1971, № 2, с.147.
51. Горелов В.А., Кильдюшова Л.А. Измерение интенсивности излучения и электронной температуры в области перед сильной ударной волной.//Уч. записки ЦАГИ, 1974, № 2.
52. Кустова Е.В., Нагнибеда Е.А. Поуровневое описание течений газа с сильной колебательной и химической неравновесностью. // Мат. моделирование. 1999, том 11, № 2. с.89.

53. Kustova E.V., Nagnibeda E.A. Nonequilibrium Dissociation Rates in Shock Heated Gases.//Fourth Europ. Symp. On Aerothermodynamics Space Vehicles. ESTEC, Capua, ESA SP-487, p.145, 2001.
54. Осипов А.И. Нарушение максвелл-больцмановского распределения при химических реакциях.//Инж.-физ. журнал. 1980, том 38, № 2, с.351.
55. Осипов А.И. Релаксационные процессы в газах. 1. Неравновесное распределение энергии по поступательным степеням свободы.//Физ.гор.взрыва. 1966, № 4, с.208.
56. Лебедев С.Н., Малама Ю.Г., Осипов А.И. Применение метода Монте-Карло для определения неравновесного распределения энергии по поступательным степеням свободы в однокомпонентной системе с химическими реакциями.//Теор. и exper. химия. 1970, том 6, в. 2, с.206.
57. Осипов А.И. Термическая диссоциация двухатомных молекул при высоких температурах.// Теор. и exper. химия. 1966, том 2, № 5, с. 649.
58. Kustova E.V., Nagnibeda E.A. Transport properties of a reacting gas mixture with strong vibrational and chemical nonequilibrium. // Chemical Physics. 1998. Vol. 233. p.57.
59. Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Chikhaoui A. On the accuracy of non-equilibrium transport coefficients calculations.//Chemical Physics. 2001. Vol. 270, N 3. p.459.
60. Колесниченко Е.Г., Лосев С.А., Сергиевская А.Л.. Новые возможности получения и накопления научной информации в рамках научной информационной системы.// Современные проблемы механики. Тезисы докл. конф., посвященной 40-летию Ин-та механики МГУ. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1999. с.121.
61. Losev S.A., Kovach E.A., Sergievskaya A.L. Data Base and Computer Experiments in Physico-Chemical Kinetics.//17<sup>th</sup> CODATA International Conference. Proceedings. Baveno. Italy. October 15–19, 2000, p.67.
62. Садовничий В.А., Угольников А.Б., Варламов В.В., Воеводин В.В., Кедрова Г.Е., Сергиевская А.Л. От сети профессионалов к профессиональной сети науки и образования России: научно-образовательные ресурсы Московского университета в ИНТЕРНЕТ.//ТЕЛЕМАТИКА-2002, Труды Всероссийской научно-методической конференции, 3–6 июня 2002 г., Санкт-Петербург, с.56.