Санкт-Петербургский государственный университет

Математико-механический факультет

Кафедра гидроаэромеханики

Савельев Алексей Сергеевич

Модели коэффициентов скорости диссоциации, рекомбинации и колебательных переходов для задач поуровневой кинетики

Магистерская диссертация

Допущена к защите. Зав.кафедрой: Профессор, д.ф.м.н., Матвеев С.К.

Научный руководитель: Профессор, д.ф.м.н., Кустова Е.В.

Рецензент: Доцент, к.ф.-м.н. Пузырева Л.А.

Санкт-Петербург 2014

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Mathematics&Mechanics Faculty

HydroAeroMechanics

Aleksei Savelev

Models for rate coefficients of dissociation, recombination and vibrational transitions in state-to-state kinetics

Master's Thesis

Admitted for defence. Head of the chair: PhD, Professor Sergey Matveev

Scientific supervisor: PhD, Professor Elena Kustova

Reviewer: PhD, Associate professor Larisa Puzyreva

Saint-Petersburg 2014

Оглавление

Введ	цение	4
1.	Общая постановка задачи	6
2.	Расчет коэффициентов скорости одноквантового VT-обмена	8
3.	Расчет коэффициентов скорости одноквантового VV-обмена	13
4.	Расчет коэффициентов скорости диссоциации и рекомбинации	16
5.	Заключение	29
Спис	Список литературы	

Введение

История исследования течений разреженных газов насчитывает не одно десятилетие. С того момента как Больцманом были сформулированы фундаментальные принципы кинетической теории, началось активное изучение связанных с ней вопросов.

Изначально была разработана теория для одноатомного газа, в 60-80-е годы минувшего века основное внимание уделялось разработке кинетической теории молекулярных газов, в результате которых и появились методы расчета кинетических коэффициентов для слабонеравновесных газов. Дальнейшее развитие науки и техники, в частности развитие лазеров, космическая промышленность, сверхзвуковые полеты – поставили науку перед необходимостью изучения сильных отклонений от состояния равновесия. Изучением этих явлений начинают заниматься особенно плотно в последней четверти 20-го века.

Именно этому периоду принадлежит множество фундаментальных результатов, ставших основой современных методов в сверхзвуковой и космической аэродинамике. К данному периоду относятся работы по определениям основных коэффициентов для формул расчета закона Аррениуса [9], численные аппроксимации для расчетов коэффициентов колебательных переходов [5, 6], описание физико-химических процессов в газовой динамике [13, 15].

Бурное развитие компьютерных технологий и совершенствование оборудования позволило заметно увеличить как возможности вычислений и наблюдений, так и точность получаемых вычислений. Логичным следствием такого положения дел стали новые результаты в расчетах коэффициентов скорости неравновесных процессов. Один из наиболее весомых вкладов в развитие методов расчета в настоящее время вносят специалисты группы Капители (Университет г. Бари, Италия). Так, в частности, в серии статей 2007-2012 годов [2, 3, 4] ими были опубликованы результаты, уточняющие модели расчетов для кислорода, также на основе этих данных уточняются и коэффициенты закона Аррениуса для кислорода [3]. Но самым круп-

4

ным результатом последнего времени является база данных коэффициентов физико-химических процессов для разных атмосфер, опубликованная той же группой в конце 2013 года [10].

Целью данной работы является изучение коэффициентов скорости VT-, VV-обменов, диссоциации и рекомбинации по модели Тринора-Маррона, сравнение их с результатами расчетов группы Капителли и выработка рекомендаций по оптимальному выбору параметра U для модели Тринора-Маррона, зависящего от температуры и энергетического уровня, путем математического и функционального анализа и методами численного моделирования.

1. Общая постановка задачи

В данной работе рассматривается течение неравновесной смеси в приближении поуровневой кинетики. Для упрощения разбираются два случая бинарных смесей: смесь молекул N_2 и атомов N, а так же смесь молекул O_2 и атомов O, в каждой из которых происходят диссоциация, рекомбинация, VV- и VT-переходы колебательной энергии. Запишем общую систему уравнений для неравновесного течения двухкомпонентной реагирующей смеси идеальных газов согласно [12]:

$$\frac{d}{dt}n_i + n_i \nabla \cdot \mathbf{v} = R_i, i = 0, 1, ..., L$$
(1)

$$\frac{d}{dt}n_a + n_a \nabla \cdot \mathbf{v} = R_a,\tag{2}$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla p = 0, \tag{3}$$

$$\rho \frac{dU}{dt} + p\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \tag{4}$$

Через L обозначено число колебательных уровней в молекуле, n_i — заселенности колебательных уровней молекул, n_a — числовые плотности атомов, \mathbf{v} — макроскопическая скорость газа, U — полная энергия единицы массы, ρ — массовая плотность смеси, p — гидростатическое давление. R_i и R_a описывают изменение числовых плотностей молекул и числа атомов в результате VV- и VT-обменов, диссоциации, рекомбинации и химических реакций и задаются следующими соотношениями:

$$R_i = R_i^{vibr} + R_i^{diss-rec} = R_i^{VV} + R_i^{VT} + R^{diss-rec}$$
(5)

$$R_a = -2\sum_i R_i^{diss-rec} \tag{6}$$

В конечном итоге, для вычисления релаксационных составляющих мы имеем выражения, зависящие от соответствующих коэффициентов скорости переходов энергии и реакций:

$$R_{i}^{VV} = \sum_{k} \sum_{k' \neq k} \sum_{i' \neq i} (k_{i'i}^{k'k} n_{i'} n_{k'} - k_{ii'}^{kk'} n_{i} n_{k})$$
(7)

$$R_i^{VT} = \sum_{d=a,m} n_d \sum_{i' \neq i} (k_{i'i}^d n_{i'} - k_{ii'}^d n_i)$$
(8)

$$R_{i}^{diss-rec} = \sum_{d=a,m} n_{d} (k_{rec,i}^{d} n_{a}^{2} - k_{i,diss}^{d} n_{i})$$
(9)

Где $k_{i'i}^{k'k}$ и $k_{ii'}^{kk'}$ — коэффициенты скорости VV-обмена, $k_{i'i}^d$ и $k_{ii'}^d$ — коэффициенты скорости VT-обмена, $k_{rec,i}^d$ — коэффициенты скорости рекомбинации и $k_{i,diss}^d$ — коэффициенты скорости диссоциации.

Связь между коэффициентами скорости прямых и обратных реакций определяется из соотношений детального баланса.

2. Расчет коэффициентов скорости одноквантового VT-обмена

В первом рассмотрении были изучены коэффициенты скорости одноквантового VT-обмена для азота, как в случае с молекулярными столкновениями, так и в случае, когда партнером по столкновению выступает атом. Для проведения практических расчетов обычно используются аналитические аппроксимации расчетов Биллинга [5, 6]: Так, согласно работам [1, 7] для молекулярных столкновений имеем формулы:

$$k_{i,i-1}^{N_2} = ik_{10}^{N_2} e^{\delta_{VT}(i-1)}, (10)$$

$$k_{10}^{N_2} = \exp(-3.24093 - 140.69597/T^{0.2}), \tag{11}$$

$$\delta_{VT} = 0.26679 - 6.99237 \cdot 10^{-5}T + 4.70073 \cdot 10^{-9}T^2.$$
(12)

в случае, когда партнером по столкновению является атом, согласно [5]:

$$k_{i,i'}^N = \exp[b_0 + b_1(i - i') + b_2(i - i')^2 + i(c_0 + c_1(i - i') + c_2(i - i')^2)], \quad (13)$$

где коэффициенты выражаются следующим образом:

$$b_{0} = -25.708 - 5633.1543/T,$$

$$b_{1} = -0.1554 + 111.3426/T,$$

$$b_{2} = 0.0054 - 2.189/T,$$

$$c_{0} = 0.0536 + 122.4835/T,$$

$$c_{1} = 0.0013 - 4.2365/T,$$

$$c_{2} = -1.197 \cdot 10^{-4} + 0.0807/T.$$
(14)

T — температура в Кельвинах. Было произведено вычисление коэффициентов скоростей одноквантового VT-обмена при различных температурах газа (от 500K до 10000K с шагом в 500K) и получены следующие результаты (на графиках показано сравнение коэффициентов при взаимодействии с молекулой и с атомом при одинаковой температуре). Рисунок 1.



Рис. 1: Сравнение коэффициентов скорости VT-обмена в случае столкновения с молекулой и атомом при заданной температуре



Рис. 2: Зависимость коэффициентов скорости VT-обмена от температуры

Из представленных расчетов отчетливо видно, что при малых температурах (ниже 3000K) основной вклад вносят VT-обмены при столкновении с атомами. С 3000K начинают сказываться и молекулярные столкновения. Сначала для высоких энергетических уровней, а затем и для средних (при температурах порядка 5000K). При приближении температуры к 9000K одноквантовые переходы при столкновении молекул на любых энергетических уровнях становятся определяющими. Общие схемы зависимости коэффициентов одноквантовых обменов при столкновении с молекулой и атомом представлены на рисунке 2.

Зависимость коэффициентов скорости реакций от температуры для конкретных уровней представлена на рисунках 3-4.

Как можно заметить, для средних и высоких энергетических уровней прослеживается следующая закономерность: при малых температурах происходит достаточно плавное увеличение значения коэффициентов обменных реакций для молекул, затем, в температурном диапазоне от 3000К до 6000К, наблюдается интервал устойчивых значений, а свыше 6000К начинается фаза интенсивной скорости роста. Безусловно, особый интерес представляет именно этот, третий участок, для высоких температур. Вероятными причинами такого поведения коэффициентов могут служить границы



Рис. 3: Зависимость от температуры для заданного энергетического уровня



Рис. 4: Зависимость коэффициентов скорости VT-обмена от температуры для разных уровней (1,16,31,46)

применимости численных расчетов аппроксимации Биллинга. Данный вопрос нуждается в дальнейших исследованиях.

3. Расчет коэффициентов скорости одноквантового VV-обмена

Вернемся к рассмотрению коэффициентов скорости VV-обмена. Будем изучать только одноквантовые переходы с разных начальных уровней для молекул азота. В этом случае формула (7) примет вид (15):

$$R_{i}^{VV} = \sum_{k} (k_{i-1,i}^{k-1,k} n_{i-1} n_{k-1} - k_{i,i-1}^{k,k-1} n_{i} n_{k} + k_{i+1,i}^{k-1,k} n_{i+1} n_{k-1} - k_{i,i+1}^{k,k-1} n_{i} n_{k} + k_{i-1,i}^{k+1,k} n_{i-1} n_{k+1} - k_{i,i-1}^{k,k+1} n_{i} n_{k} + k_{i+1,i}^{k+1,k} n_{i+1} n_{k+1} - k_{i,i+1}^{k,k+1} n_{i} n_{k}) (15)$$

$$N_2(i+1) + N_2(k) = N_2(i) + N_2(k+1).$$
(16)

и для вычисления самих коэффициентов применяется формула [1, 7]:

$$k_{i+1,i}^{k,k+1} = 2.5 \cdot 10^{-14} (i+1)(k+1) \left(\frac{T}{300}\right)^{3/2} e^{-\delta_{VV}|i-k|} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} e^{-\delta_{VV}|i-k|}\right), \quad (17)$$
$$\delta_{VV} = \frac{6.8}{\sqrt{T}} \tag{18}$$

В случае с одноквантовыми VV-обменами наблюдается стабильный рост величины коэффициентов со смещением пика в сторону более высоких энергетических уровней (рисунок 5), с последующим уменьшением величины коэффициентов скорости VV-обмена, что, впрочем, объяснимо тем фактом, что вблизи энергетического резонанса вероятность VV-обменов наиболее высокая. Также несложно заметить, что с ростом k, пик смещается в область уровня, наиболее близкого к уровню, соответствующему резонансному (рисунок 6).



Рис. 5: Зависимость коэффициентов скорости VV-обмена от уровня для заданной температуры при $\mathrm{k}{=}0$



Рис. 6: Зависимость коэффициентов скорости VV-обмена от уровня для разных $\mathbf{k}{=}(0{,}1{,}2{,}3{,}5{,}10{,}20{,}40{,}46)$

4. Расчет коэффициентов скорости диссоциации и рекомбинации

Коэффициенты скорости рекомбинации и диссоциации изучены несколько слабее. Влияние диссоциации и рекомбинации на процесс релаксации гомоядерных молекул определяется по формуле (9).

При численных расчетах чаще всего применяется три модели для вычисления коэффициентов скорости диссоциации: лестничная модель (предполагает диссоциацию только с последнего энергетического уровня) [1, 7], модель Тринора-Маррона (теоретическая, описывающая диссоциацию с любого уровня) [8] и траекторные расчеты, основанные на методах квантовой химии [10]. В дальнейшем рассмотрении мы остановимся на сравнении двух последних.

Независимо от того, рассматриваем ли мы модель Тринора-Маррона или траекторные расчеты, коэффициенты скорости рекомбинации и диссоциации у нас всегда будут связаны соотношением детального баланса [12]:

$$k_{rec,i}^d = k_{i,diss}^d K_i(T), \tag{19}$$

$$K_i(T) = \left(\frac{m_m}{m_a^2}\right)^{3/2} h^3 (2\pi kT)^{-3/2} Z^{rot} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - D}{kT}\right).$$
(20)

Здесь m_m — масса молекулы, m_a — масса атома, $h = 6.6261 \cdot 10^{-34}$ — постоянная Планка, $k = 1.3806 \cdot 10^{-23}$ — постоянная Больцмана, Z^{rot} вращательная статистическая сумма, ε_i — энергия і-го уровня, D — энергия диссоциации. Таким образом, практический интерес представляет именно изучение коэффициента скорости диссоциации.

Для скорости диссоциации молекулы с i-го уровня имеем следующее выражение:

$$k_{i,diss}^d = Z_i^d(T)k_{diss,eq}^d(T),$$
(21)

где $k_{diss,eq}^d(T)$ — равновесный коэффициент скорости диссоциации, а Z_i^d — множитель, отвечающий за неравновесную составляющую.

Для вычисления неравновесного фактора используем следующее выра-

жение:

$$Z_i^d(T) = Z_i(T, U) = \frac{Z^{vibr}(T)}{Z_{vibr}(-U)} \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{k}\left(\frac{1}{T} + \frac{1}{U}\right)\right),\tag{22}$$

где Z^{vibr} — равновесная колебательная статсумма, вычисляемая по формуле:

$$Z_c^{vibr} = Z_c^{vibr}(T) = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right)$$
(23)

А равновесная составляющая может быть определена из закона Appeниуса:

$$k_{diss,eq}^d = AT^n \exp\left(-\frac{D}{kT}\right) \tag{24}$$

Важно отметить, что значения для коэффициентов, входящих в формулу Аррениуса, обычно получают из экспериментальных данных, и их можно найти в [14, 13, 11, 16, 9, 15].

При анализе формул для коэффициентов скорости диссоциации несложно заметить, что результат вычислений зависит от трех элементов, зависящих от выбора параметров. Это равновесный фактор, зависящий от двух констант и две составляющих неравновесного фактора, зависящие от параметра U. При этом только выбор U является параметром, изменяемым в модели Тринора-Маррона. Данные же для равновесного фактора берутся на основе исследований других авторов и предполагаются неизменяемыми при анализе модели. Таким образом, мы можем сказать, что равновесный фактор является масштабирующим параметром, а вот выбор U определяет ширину коридора, в котором может оказаться коэффициент. Так как U является параметром, отвечающим за величину поправки, то естественными граничными условиями для него служит интервал $(0; \infty)$. При этом граница $U = \infty$ служит фактором, допускающим диссоциацию с любого уровня. На этой границе неравновесный фактор вычисляется по формуле:

$$Z_i^d(T) = Z_i(T, U) = \frac{Z^{vibr}(T)}{L} \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{kT}\right),$$
(25)

где L - число энергетических уровней в молекуле рассматриваемого газа.

Интересным представляется определение второй границы для U. В ли-

тературе обычно используются следующие значения: $U = \infty$, U = D/(6k), U = 3T. Рассмотрим эти популярные значения и несколько дополнительных: U=50000, U=25000, U=10000, U=100, U=0.1T, U=0.5T. Результаты расчетов будем сопоставлять между собой и сравнивать с наиболее достоверными данными, полученными в результате траекторных расчетов [10]. Рассмотрим сначала реакцию диссоциации молекулы азота при столкновении с атомом, $N_2(i) + N = 3N$. Результаты приведены на рисунках 7-8.

Как можно заметить, для нижних энергетических уровней почти во всем диапазоне температур результаты траекторных расчетов оказываются внутри коридора, ограниченного сверху $U = \infty$, а снизу U = 3T, соответственно для этих уровней мы можем обеспечить оптимальный выбор U, обеспечивающий совпадение расчетов по модели Тринора-Маррона с траекторными расчетами с любой степенью точности. Для нахождения такого U можно использовать, например, метод деления отрезка пополам с последующим построением аппроксимации полученных значений. Однако, такой метод работает только для самых низких энергетических уровней. И число таких уровней уменьшается с ростом температуры. Рассмотрим также аппроксимационную формулу, предлагаемую группой Капителли. В соответствии с этой формулой, выражение для коэффициента скорости диссоциации молекулы азота при столкновении с атомом имеет вид [10]:

$$K_d(T, v_i) = \exp(a_1(v_i) + \frac{a_2(v_i)}{T} + \frac{a_3(v_i)}{T^2} + \frac{a_4(v_i)}{T^3} + a_5(v_i) \cdot \ln(T)), \quad (26)$$

$$a_j = b_{j,0} + b_{j,1}v_i + b_{j,2}v_i^2 + b_{j,3}v_i^3$$
(27)

где коэффициенты $b_{j,i}$ образуют матрицу:



Рис. 7: Зависимость коэффициентов скорости диссоциации азота от уровня для разных U



Рис. 8: Зависимость коэффициентов скорости диссоциации азота от уровня для разных U

В таком случае можно заметить, что с ростом температуры разница между данными из базы и расчетами по представленной формуле нарастает, достигая полутора-двух порядков (аппроксимационная формула дает завышенные результаты в сравнении с данными из базы). Таким образом, обеспечить нахождение U с приемлемой точностью во всем диапазоне температур мы просто не можем. Если при 1000 К мы сможем найти оптимальное значение U для первых 30 уровней, то уже при 13000 К речь будет идти только 0 и 1 уровнях для аппроксимационной формулы и первых 13-15 уровнях для значений из базы данных, а к 20000 К мы сможем представить соответствующие данные только для первых 2 - 4 уровней по данным базы, аппроксимационные значения мы для таких температур уже не сможем приблизить ни для каких уровней ниже 60-го. Рисунок 9.

В чем же причина такого поведения? Попробуем ответить на этот вопрос, анализируя данные по кислороду.

Итак, рассмотрим основные варианты выбора параметра U для модели Тринора-Маррона для кислорода и построим сравнение с последними траекторными расчетами. При вычислениях равновесного коэффициента будем использовать параметры для закона Аррениуса из работы [3] :

$$k_{diss,eq}^d = AT^n \exp\left(-\frac{B}{T}\right),$$

 $A = 6.1953E - 6 \text{ cm}^3/\text{моль}/c, n = -0.55724, B = 60496K.$ (29)

получим следующую картину (рисунок 10). Важно отметить тот факт, что данные значения коэффициентов в формуле Аррениуса получены группой Капителли при анализе полученных ими результатов траекторных расчетов для коэффициентов скорости диссоциации и таким образом уточняют существующие данные по коэффициентам A, n, B.

При анализе полученных результатов можно сделать следующие выводы: для кислорода при температурах вплоть до 15000 К результаты траекторных расчетов лежат внутри коридора, ограниченного результатами вычислений по модели Тринора-Марона с параметрами U равными ∞ и 3Т для нижних и верхних энергетических уровней и U равными 100000



Рис. 9: Зависимость коэффициентов скорости диссоциации азота от температуры. По базе данных и по аппроксимационной формуле.



Рис. 10: Зависимость коэффициентов скорости диссоциации кислорода от уровня для разных U

и 3T для средних, что означает, что для этих температур мы для каждого энергетического уровня можем подобрать оптимальный параметр U и задать тем самым функцию U(i,T), позволяющую максимально точно вычислять коэффициенты скорости диссоциации. Исключением из этого правила служат только уровни выше 40-го, для которых величина коэффициента U резко устремляется к нулю. При температурах свыше 15000K мы наблюдаем картину выхода из расчетного диапазона коэффициентов диссоциации для нижних энергетических уровней, что не позволяет нам обеспечить нужную точность вычислений. Определим, какие из используемых приближений дают нам наилучшие результаты по всему спектру. Для этого построим графики отношения приближенного решения к результатам из базы данных, см. рисунок 11.

Интересным также представляется рассмотрение зависимости коэффициентов скорости диссоциации для фиксированного уровня от температуры при разных вариантах выбора параметра U (рисунок 12).

Наиболее оптимальными получаются три приближения: $U = \infty$, U = D/(6k) и U=100000 в среднем по всему диапазону температур и энергетических уровней. Но наши расчеты строились на основании самых последних исследовательских данных. Большинство же расчетов в вычислительной аэромеханике происходит по коэффициентам Парка [9] для закона Аррениуса, которые представлены следующим образом:

$$k_{diss,eq}^d = AT^n \exp\left(-\frac{B}{T}\right),$$

 $A = 1.66044E - 2 \text{ см}^3/\text{моль}/c, n = -1.5, B = 59500K.$ (30)

Оценим разницу между данными Парка и новыми данными. (Рисунок 13)

Мы видим, что если для низких температур изменение параметров закона Аррениуса не сильно сказывается на попадании экспериментальных данных в коридор численных расчетов, то в случае высоких температур результаты траекторных расчетов оказываются вне коридора, определяемого расчетами по модели Тринора-Маррона с использованием коэффи-



Рис. 11: Отношение вычисленных коэффициентов скорости диссоциации кислорода к значениям из базы данных для разных U



Рис. 12: Коэффициенты скорости диссоциации кислорода для фиксированного уровня при разных значениях параметра U и температуры



Рис. 13: Значение коэффициентов скорости диссоциации кислорода при заданной температуре для разных U и разных параметров закона Аррениуса

циентов Парка, приводящих, в случае кислорода, к занижению значений коэффициентов скорости диссоциации примерно в 5 раз. Так же видим, что использование малых значений для параметра U не приводит к влиянию на результаты вычислений для нижних и средних энергетических уровней, где в качестве нижней границы вполне приемлимым оказывается рассмотрение интервала $U \in [10000, \infty]$. В то же время, малые значения параметра U (от 0 до 5000) могут служить для получения корректных результатов вычисления для самых высоких уровней. Общая же тенденция сводится к тому, что с ростом температуры и энергетического уровня оптимальное значение для параметра U, согласующееся с траекторными расчетами, уменьшается.

5. Заключение

Было установлено, что существенное влияние на результаты вычислений коэффициентов скорости диссоциации оказывают выбор параметра U для модели Тринора-Маррона и выбор параметров для расчета равновесного коэффициента скорости диссоциации по закону Аррениуса. Установлено, что уточнение параметров закона Аррениуса подобное тому, которое было проделано для кислорода, позволит увеличить точность расчетов и, вероятно, установить явную зависимость выбора U для заданных значений температуры и энергетического уровня, что, в свою очередь, позволит существенно увеличить точность расчета течений с минимальными изменениями в используемых рабочих кодах. К сожалению, на данный момент времени подобная формула может быть представлена только для первых 5-20 энергетических уровней (число уровней уменьшается с ростом температуры). Наибольшие расхождения и сложности наблюдаются в среднем диапазоне уровней (с 20 по 60 в случае азота).

Литература

- Armenise I., Capitelli M., Colonna G. e.a. Nonequilibrium vibrational kinetics in the boundary layer of re-entering bodies // J. Thermophys. Heat Transfer. 1996. Vol. 10. N 3. P. 397-405.
- [2] Armenise I., Esposito F. Dissociation-recombination models in hypersonic boundary layer O2/O flows. Chemical Physics 398 (2012) 104–110.
- [3] Armenise I., Esposito F., Capitta G., Capitelli M. O–O2 state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations. Chemical Physics 351 (2008) 91–98.
- [4] Armenise I., Esposito F., Capitelli M. Dissociation-recombination models in hypersonic boundary layer flows. Chemical Physics 336 (2007) 83–90.
- [5] Billing G.D., Fisher E.R. VV- and VT-rate coefficients in N2 by a quantum classical model // Chem. Phys. 1979. Vol. 43. P. 395-401.
- [6] Billing G.D., Kolesnick R.E. Vibrational relaxation of oxygen. State to state rate constants // Chem. Phys. Lett. 1992. Vol. 200. N 4. P. 382-386.
- [7] Capitelli M., Armenise I., Gorse C. State-to-state approach in the kinetics of air components under re-entry conditions // J. Thermophys. Heat Transfer. 1997. Vol. 11. N 4. P. 570-578.
- [8] Marrone P.V., Treanor C.E. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels // Phys. Fluids. 1963. Vol. 6. N 9. P. 1215-1221.
- [9] Park C. Nonequilibrium hypersonic aerothermodynamics. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: J.Wiley and Sons, 1990. 359 p.

- [10] Planetary Entry Integrated models. [Электронный ресурс]: http://phys4entrydb.ba.imip.cnr.it/Phys4EntryDB/
- [11] *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
- [12] Нагнибеда Е.А., Кустова Е.В. Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. – СПб.: Издательство С.-Петербургского университета, 2003. – 272 с.
- [13] Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике / Под ред. Г.И. Майкапара – М.: Машиностроение, 1972. – 344 с.
- [14] *Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов А.И.* Релаксационные процессы в ударных волнах. – М.: Наука, 1965. – 484 с.
- [15] Физико-химические процессы в газовой динамике / Под ред. Г.Г. Черного, С.А. Лосева. – М.: Издательство Моск. гос. ун-та, 1995. – 350 с.
- [16] Химия горения / Под ред. У. Гардинера. М.: Мир, 1988. 461 с.