

УДК 533.7

© 2000 г. С.Ф. ГИМЕЛЬШЕЙН, М.С. ИВАНОВ, Н.К. МАКАШЕВ

НЕРАВНОВЕСНАЯ КИНЕТИКА ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ ВЫСОКОСКОРОСТНЫХ МОЛЕКУЛ: ОПИСАНИЕ МЕТОДАМИ ВОЗМУЩЕНИЙ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Приводятся данные численного решения системы кинетических уравнений Больцмана для однородной многокомпонентной смеси реагирующих между собой газов с молекулами разных, изменяющихся в реакциях "цветов". Решение получено с помощью известного варианта метода прямого статистического моделирования (Монте-Карло) – метода мажорантной частоты – в условиях, когда в реакцию замены своего цвета вступают молекулы, принадлежащие высокоскоростным "хвостам" соответствующих функций распределения. Свойства численного решения сравниваются с решениями, полученными в рамках обычно применяемых методов возмущений. Показано, что для получения корректных решений в области пороговых скоростей молекул необходимо существенное видоизменение процедуры метода возмущений, в то время как традиционный подход пригоден только в области тепловых скоростей частиц. Ранее это было определено установлено для распределений реагирующих молекул по их внутренним степеням свободы и для распределений вступающих в высокопороговую реакцию молекул-реагентов.

1. Постановка задачи. Энергетические пороги рассматриваемых в работе реакций полагаются большими по сравнению с энергией теплового движения молекул. Кроме того, считается, что эти пороги преодолеваются за счет энергии поступательного движения частиц. Для вычисления макроскопических скоростей подобных высокопороговых реакций необходимо определить форму функций распределения молекул-реагентов в области их высокоэнергетических (здесь – высокоскоростных) хвостов. Применяется современный эффективный вариант метода прямого статистического моделирования (Монте-Карло), названный методом мажорантной частоты [1–3]. Недавно этот метод был использован для исследования высокоскоростных хвостов решений уравнения Больцмана в случаях пространственно неоднородных течений Куэтта и теплопередачи [4].

Прямое статистическое моделирование используется в работе для достижения двух основных целей: численного решения системы уравнений Больцмана для пространственно однородной неравновесной смеси реагирующих между собой молекул и сравнения свойств этих решений с обычно предполагаемыми свойствами в традиционно используемых приближенных методах возмущений (и в близких к ним моментных методах). Для упрощения постановки задачи и процедуры вычислений предположим, что сорта физически одинаковых молекул – компонентов пространственно однородной газовой смеси – различаются между собой исключительно цветом частиц, который изменяется в реакциях и обозначается далее индексом из малых латинских букв. В столкновениях без смены цвета молекулы взаимодействуют между собой упруго.

Далее, обозначим символом Q_{ij} энергетические пороги прямых реакций, величина порогов удовлетворяет условиям

$$kT \leq Q_{ij} \quad (1.1)$$

где k , T – постоянная Больцмана и температура газа. Энергетические пороги обратных реакций примем равными порогам соответствующих прямых реакций. В таком случае неупругие столкновения молекул с изменением их цвета можно рассматривать как упругие. Как следствие, в бинарных обратимых реакциях со сменой цвета частиц

$$A_i + A_j = A_k + A_l \quad (1.2)$$

может изменяться состав смеси, но не ее температура. Происходящие без изменения цвета молекул столкновения будем описывать в рамках моделей молекул – твердых и псевдомаксвелловских сфер.

Выше предположено, что пороги рассматриваемых реакций преодолеваются за счет энергии относительного движения сталкивающихся частиц. Минимально необходимые для возникновения реакций относительные скорости g_{ij0} частиц в рассматриваемых случаях определяются выражениями

$$\frac{m}{4} g_{ij0}^2 = Q_{ij}, \quad g_{ij} = |C_i - C_j| \geq g_{ij0} \quad (1.3)$$

где m – масса молекулы с произвольным цветом, C_i – скорость молекул i -го компонента смеси. Будем считать, что при выполнении данного неравенства молекулы реагируют в столкновениях с вероятностью P_{ijR} , которую будем предполагать равной

$$P_{ijR} = w_{ij} X(1 - \theta_{ij}) \quad (1.4)$$

где $\theta_{ij} = 4Q_{ij} / mg_{ij}^2$, $X(q)$ – ступенчатая функция Хевисайда, коэффициент w_{ij} – стерический фактор реакции.

Решаемая система кинетических уравнений Больцмана для f_i – функций распределений молекул разных сортов по их скоростям – имеет вид

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = \sum_{jkl} J_{ij}^{kl}(f, f) \quad (1.5)$$

Справа в этом выражении стоит сумма упругих ($i = k, j = l$) и неупругих ($i \neq k, j \neq l$) интегралов парных столкновений. В силу сделанных предположений эти интегралы можно представить в виде

$$J_{ij}^{kl}(f, f) = \int (f'_k f'_l - f_i f_j) g_{ij} d\sigma_{ij} dC_j$$

Формулировка задачи завершается заданием в начальный момент времени функций распределения компонентов $f_i(t=0)$. Состав смеси неравновесен, если, например, в какой-то момент времени величина $\Delta_{ij}^{kl} \equiv n_k n_l / n_i n_j \neq 1$. Здесь n_i – числовая плотность молекул сорта i .

Можно ожидать, что решение для функций распределения в рассматриваемых условиях содержит как минимум два характерных масштаба времени: ϑ_c – время свободного пробега молекул и Θ_R – время реакции. Далее полагаем, что имеет место неравенство $\vartheta_c \ll \Theta_R$. На временах порядка ϑ_c в столкновениях частиц происходит формирование неравновесных квазистационарных функций распределения. Эти распределения соответствуют текущим значениям числовых плотностей компонентов n_i , которые изменяются на другом характерном масштабе времени – времени реакции $\Theta_R \approx (\vartheta_c / w) \exp(Q/kT)$. Это время может быть велико либо из-за малости стерического фактора, либо из-за большого энергетического порога реакции.

2. Особенности приближенного решения методами возмущений. Решения уравнений типа (1.5), справедливые на "гидродинамических" временах, намного боль-

ших ϑ_c (когда асимптотически применимо макроскопическое описание с помощью ограниченного числа макропараметров), обычно получаются приближенными методами типа метода возмущений [5–8] и моментных методов, восходящих к методу Грэда [9]. Кратко остановимся на свойствах таких решений и их следствиях.

Сначала рассмотрим первую группу методов, поскольку решения обычными моментными методами в области их справедливости, как известно, непринципиально отличаются от решений, получаемых с помощью какого-либо из методов возмущений (см. ниже).

Следует отметить, что рассматриваемая задача близка к известной проблеме Пригожина [10, 11], которая исследовалась в многочисленных работах (см., например, обзоры в [5, 8]). Приближенные решения для f_i получались в них методом возмущений в предположении о возможности представления распределения f_i для любых рассматриваемых скоростей молекул в виде разложения

$$f_i = f_{i,0} + f_{i,1} + \dots, f_{i,1} = O(\varepsilon f_{i,0}), \quad \varepsilon = \vartheta_c / \Theta_R \ll 1$$

где первое слагаемое разложения – максвелловское распределение, а $f_{i,1}$ и последующие во всех случаях считаются малыми неравновесными поправками, по которым производится линеаризация в уравнении Больцмана. При этом малый параметр задачи ε полагался пропорциональным отношению сечений неупругих и упругих столкновений, из-за чего в уравнениях для поправок $f_{i,1}$ линеаризованными интегралами неупругих столкновений пренебрегается в сравнении с такими же интегралами упругих столкновений.

В [12] и в последующих исследованиях (обзоры см. в [8, 13]) с разной степенью обоснованности учтено, что в случаях реакций с высокими энергетическими порогами для получения корректного решения в области пороговых скоростей молекул необходима иная оценка величины слагаемых в уравнении Больцмана, согласно которой для таких скоростей и $w = O(1)$ интегралы неупругих столкновений в уравнениях для f_i могут быть сравнимыми с интегралами упругих столкновений, даже если $\vartheta_c \ll \Theta_R$. Это видоизменение исходных оценок слабо сказалось на величине макроскопической скорости высокопороговой реакции, неравновесные поправки к которой, изменившись в принципе на свою величину, остались малыми. Причины этого обсуждаются далее.

Разные варианты решений для $f_{i,1}$ в оговоренных условиях удовлетворяют следующим линеаризованным уравнениям Больцмана:

$$f_{i,0} n_i^{-1} G_{i,0} - \sum_{jkl} J_{ij}^{kl}(f_0, f_0) = \sum_j L J_{ij}^{ij}(f_0, f_1) \quad (2.1)$$

$$G_i = G_{i,0} + G_{i,1}, \quad G_{i,0} = \int \sum_{jkl} J_{ij}^{kl}(f_0, f_0) dC_i$$

$$G_{i,1} = \int \sum_{jkl} L J_{ij}^{kl}(f_0, f_1) dC_i$$

$$f_{i,0} n_i^{-1} G_i - \sum_{jkl} J_{ij}^{kl}(f_0, f_0) = \sum_j L J_{ij}^{ij}(f_0, f_1) + \sum_{jkl} L J_{ij}^{kl}(f_0, f_1) \quad (2.2)$$

причем во втором из приведенных здесь линеаризованных кинетических уравнений интеграл неупругих столкновений имеет основной порядок величины для околопороговых скоростей молекул.

Входящая в уравнения величина макроскопической скорости реакции G_i формально определена в (2.1), где n – числовая плотность частиц, L – оператор линеаризации. Перенос в (2.2) слагаемые, зависящие от неизвестных поправок, направо, получим уравнения с так называемым "усложненным" интегральным опе-

ратором [14–18]

$$f_{i,0}n_i^{-1}G_{i,0} - \sum_{jkl} J_{ij}^{kl}(f_0, f_0) = \sum_j L_j^{ij}(f_0, f_1) + \sum_{jkl} L_j^{kl}(f_0, f_1) - f_{i,0}n_i^{-1} \int \sum_{jkl} L_j^{kl}(f_0, f_1) dC_i \quad (2.3)$$

который, как и оператор уравнения (2.1), позволяет рассматривать величины n_i , входящие в максвелловские распределения $f_{i,0}$ как истинные числовые плотности компонентов смеси.

В случае традиционно используемых оценок и алгоритмов [6–8] получаемые из (2.1) и (2.3) неравновесные поправки к распределениям молекул и макроскопическим скоростям реакции, в которых они участвуют, незначительно различаются между собой. Например, в первом случае имеем для этих величин следующие оценочные выражения:

$$f_{i,1} = f_{i,0}w \exp(-q)\Delta_i A(C_i^2), \quad q = Q/kT, A(C_i^2) = O(1)$$

$$G_i = G_{i,0} [1 + w \exp(-q)A]$$

Для второго решения те же величины выглядят следующим образом:

$$f_{i,1} = f_{i,0}w \exp(-q)\Delta_i D_1(C_i^2) [1 + w \exp(-q)D_2(C_i^2)]^{-1}$$

$$D_1(C_i^2) = O(1), \quad D_2(C_i^2) = O(1)$$

$$G_i = G_{i,0} [1 + w \exp(-q)D_1(1 + w \exp(-q)D_2)^{-1}]$$

Параметры Δ_i определены выше и являются характеристикой неравновесности смеси. Функции $A(C)$ и т.п. находятся при решении, для чего используется разложение решения по ограниченному числу ортогональных полиномов (в рассматриваемом случае – полиномов Сонина).

Из приведенных выражений видно, что неравновесные поправки, вычисляемые обычным способом, малы и различия между ними несущественны, поскольку по предположению $w \exp(-q) \approx \varepsilon \ll 1$.

Совсем по-иному обстоит дело в случае непосредственного учета наличия у реакций больших энергетических порогов, из-за чего при анализе и упрощениях должны применяться не упоминавшиеся выше общепринятые оценки, усредненные по всему ансамблю частиц, а оценки, зависящие от рассматриваемого диапазона скоростей реагирующих молекул. Проанализировав таким образом уравнения (2.1) и (2.3) при условии, что $Q \gg kT$, $w = O(1)$, можно показать, что неравновесная поправка к максвелловскому распределению для околороговых скоростей молекул, вычисляемая согласно уравнениям (2.3), имеет структурный вид

$$f_{i(1)} / f_{i0} \approx w\Delta_i (1 + \exp(-q)A(C_i^2))(1 + wB(C_i^2))^{-1} \approx w\Delta_i (1 + wB(C_i^2))^{-1}$$

$$A = O(1), \quad B = O(1) \quad (2.4)$$

Подчеркнем, что оценка здесь дается спектральная, для оговоренных околороговых скоростей частиц. Сама по себе такая оценка не отменяет приведенную ранее, а лишь ограничивает область ее применимости "куполлом" функций распределения молекул.

При переходе от (2.3) к более простым уравнениям (2.1) можно установить, что для них в случае применения спектральных оценок знаменатель аналогичного (2.4) выражения содержит одну лишь единицу. В результате можно утверждать, что при большом пороге реакции, сравнимой с единицей величине ее стерического фактора и существенно неравновесном составе газовой смеси для пороговых скоростей молекул имеет место существенное нарушение равновесного максвелловского распределения, а также заметная разница в решениях уравнений (2.1) и (2.3). В силу этого в данной

области значений скоростей молекул из-за квадратичной зависимости интегралов столкновений от функций распределения невозможно строить метод возмущений на основе разложения решения "около" $f_{i,0}$.

Более подробный анализ описанных результатов показывает, что возникающее из-за реакции сильное нарушение равновесных распределений молекул по их околопороговым скоростям обычно слабо влияет на результат определения макроскопической скорости реакции, вызвавшей это нарушение. Скорость реакции в итоге мало отличается от равновесной (сказанное не относится к ситуации, когда в газе идет вторая реакция с большим, чем у первой, порогом). Объяснение этому факту дано в [19]: основной вклад в скорость высокопороговой реакции и неравновесную поправку к ней дают летящие навстречу друг другу молекулы, которые имеют скорости меньше пороговых. Для таких молекул нарушение равновесной $f_{i,0}$ незначительно. Эта же причина объясняет хорошую точность выражений для скоростей реакций [8, 12, 19], вычисляемых с помощью линеаризованных уравнений, хотя при $w = O(1)$, $\Delta = O(1)$ сильно неравновесное полное решение удовлетворяет нелинейному кинетическому уравнению. Эта же причина служит объяснением близости решений уравнений (2.1) и (2.3): отличающие их слагаемые оказываются несущественными в диапазоне скоростей, дающем основной вклад в поправку к скорости реакции.

Согласно полученному в [19] асимптотически точному решению линеаризованного уравнения (2.1), в неравновесной смеси с преимущественным направлением реакций отличие максвелловского распределения молекул-реагентов от формирующегося в газе квазистационарного распределения этих частиц экспоненциально нарастает по мере приближения величины скорости молекул к ее пороговой величине. Например, для молекул – твердых сфер, реагирующих между собой с вероятностью (1.4), поправка к максвелловскому распределению в главном приближении имеет вид

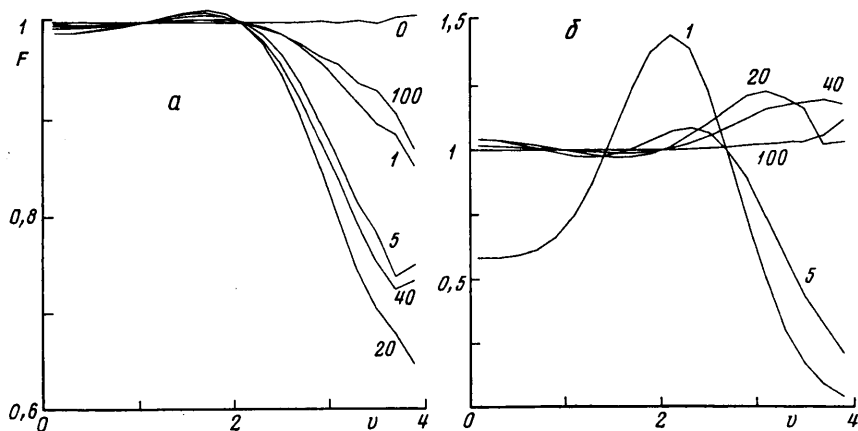
$$\frac{f_{i,1}}{f_{i,0}} = w_{ii} \Delta_{ii}^{kl} \left(\frac{1}{2} R_i T \pi \right)^{1/2} \frac{g_{i,0}^2 \exp[-(g_{i,0} - C_i)^2 / 2 R_i T]}{2 C_i^2 [(g_{i,0} - C_i) / 2 R_i T]}$$

$$g_{i,0} - C_i \gg \sqrt{2 R_i T}$$

Достаточно просто убедиться в том, что данное решение качественно совпадает с оценкой (2.4). Отсюда также непосредственно следует его плохая приспособленность для приближенного вычисления с помощью разложения по полиномам Сонина в случаях, когда порог рассматриваемой реакции становится достаточно большим. То же самое справедливо в отношении моментных методов типа грэдовского. Необходимость в более экономных аналитических подходах может быть удовлетворена, например, так, как это предлагается в [20], где вводятся и используются полиномы, пригодные для эффективных вычислений в области большого порога реакции. Ориентиром и тестом в таких вычислениях может служить численное решение, один из вариантов которого демонстрируется в следующем параграфе.

3. Численное решение методами прямого статистического моделирования. Рассмотренная выше задача была исследована численно путем решения системы уравнений Больцмана эффективными методами прямого статистического моделирования (Монте-Карло) с использованием достаточно мощных компьютеров.

Необходимо отметить, что численное решение задачи, получаемое указанными методами, в чрезвычайной степени расходует ресурсы компьютеров – как память, так и время работы процессора. Поэтому выбор в качестве основного метода мажорантной частоты [1–3] обусловлен уже имеющимся у авторов опытом вычисления неравновесных высокоскоростных хвостов функций распределения. Характерная для этого метода линейная зависимость потребных ресурсов от числа моделирующих молекул, а также возможность за счет этого эффективного подавления величины флуктуаций вычисляемого распределения являлись решающими преимуществами при выборе метода численного решения.



Фиг. 1. Приведенные функции распределения $F = f/f_0$ молекул-реагентов (а) и продуктов (б) высокопороговой пространственно однородной реакции изменения цвета частиц в зависимости от безразмерных значений собственной скорости молекул и времени, прошедшего с момента начала упомянутой реакции

Решалась задача о временной эволюции функций распределения молекул разных сортов, сопровождающей изменение (из-за высокопороговой реакции смены цвета частиц) неравновесного состава пространственно однородной смеси, компоненты которой участвуют в реакции

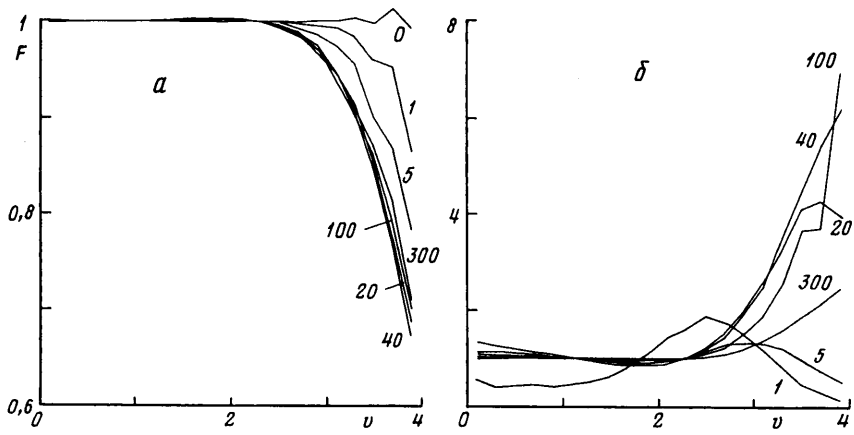


и которая в начальный момент времени состоит из молекул одного первого компонента. Выбор для решения именно такой нестационарной задачи основан на следующих соображениях.

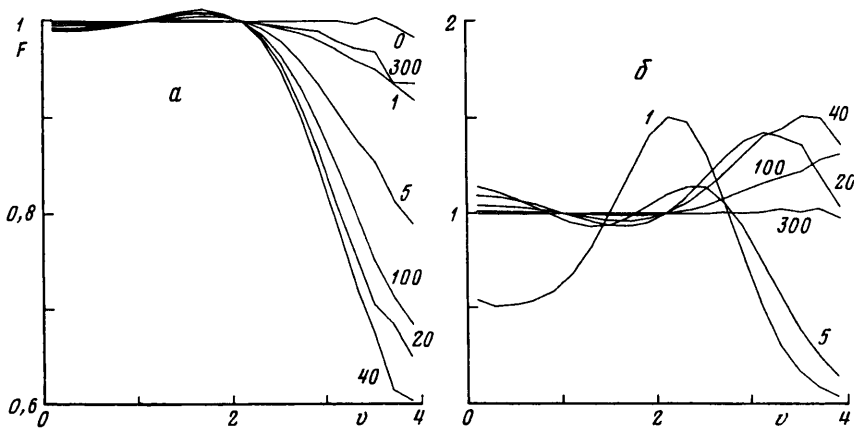
Квазистационарные распределения молекул компонентов смеси, изменяющиеся в газе на макроскопических временах $\sim \Theta_R$, могут быть сильнонеравновесными (см. выше). Поэтому традиционный метод возмущений, строго говоря, неприменим к получению таких квазистационарных решений и должен быть соответствующим образом модифицирован. Вариант модификации предложен в [21, 22]. Численное нестационарное решение в такой ситуации может указать на правильный метод или подтвердить предложенный.

В исследованиях неравновесной кинетики химических реакций основное внимание, начиная с [10, 11], уделялось функциям распределения молекул-реагентов, а не продуктов реакции. Пробел в этом втором направлении исследований отражает сложность проблемы неравновесной кинетики обратной реакции. Частично устранение этого пробела – вторая цель полученного в максимально упрощенных условиях численного решения.

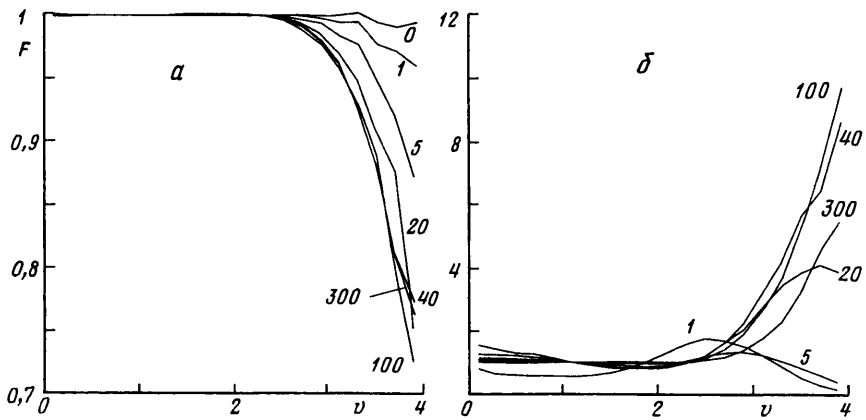
Особенности использованного численного алгоритма решения задачи, сформулированной в разд. 1, подробно описаны в [1–4]. Данные некоторых расчетов приведены на фиг. 1 и 2 для молекул – твердых сфер и на фиг. 3 и 4 для псевдомаквелловских молекул, где используются обозначения: безразмерное время t определено по $1/7$ времени свободного пробега $\vartheta_c/7$, а его значение указано числами u кривых; безразмерная скорость молекул v определена по средней "тепловой" скорости $C_T = \sqrt{2RT_0}$ и откладывается вдоль оси абсцисс; безразмерная пороговая величина относительной скорости сталкивающихся молекул g_r также определяется по C_T . Вычисляемые приведенные функции распределения равны $F_i = f_i/f_{i,0}$ и отложены по осям ординат, причем максвелловские распределения $f_{i,0}$ соответствуют не зависящей от времени температуре смеси T_0 и ее текущему составу. Величина стерического



Фиг. 2. То же, что на фиг. 1, но для $g_r = 4,5$



Фиг. 3. То же, что на фиг. 1, но для модели псевдомаквелловских молекул



Фиг. 4. То же, что на фиг. 3, но для $g_r = 4,5$

фактора w и вероятность P_r задаются для прямой реакции. Во всех расчетах предполагалось, что $P_r = wX$, $w = 1$, $g_r = 3,5$ для фиг. 1 и 3 и $g_r = 4,5$ для фиг. 2 и 4.

Анализ представленных расчетных данных позволяет сделать такие основные выводы.

1. При увеличении порога реакции и связанном с этим росте времени реакции наблюдается четко выраженное образование у молекул-реагентов существенно неравновесных квазистационарных распределений, которые, сохраняя в целом свою форму, медленно изменяются со временем. Поскольку отличие этих распределений от максвелловских может быть весьма значительным, соответствующего пересмотра с учетом этого обстоятельства требуют обычно используемые в аналогичных ситуациях методы возмущений.

2. Для исследуемого процесса характерна "немонотонность" эволюции неравновесных распределений молекул-реагентов и молекул – продуктов реакции. Например, характерное отклонение неравновесного распределения молекул-реагентов от максвелловского сначала мало, потом значительно увеличивается и затем опять уменьшается (вместе с неравновесностью состава смеси) до совсем небольшого уровня. Примерно такая же картина наблюдается и в случае молекул – продуктов реакции, с той лишь разницей, что здесь эволюция сразу начинается с существенно неравновесного распределения, а возникающая неравновесность может оказаться весьма значительной.

3. Обращает на себя внимание значительная длительность интервала времени с существенно неравновесным распределением по скоростям у молекул – продуктов реакции.

4. Сильная неравновесность функций распределения молекул реагирующей смеси, наблюдаемая на больших масштабах времени, в рассмотренной проблеме оказалась целиком связанной именно с большими энергиями реагирующих молекул, так как при тепловых энергиях частиц "купол" их распределений очень быстро проявляет равновесный максвелловский вид. Очевидно, этот вывод полностью соответствует особенностям аналитических решений, рассмотренных выше.

5. Отметим, что вычисленная статистическим методом форма неравновесного распределения молекул-реагентов качественно соответствует аналитически полученной в [19] и приведенной выше в конце разд. 2.

Заключение. Метод возмущений, способный дать достаточно общее макроскопическое описание рассмотренных здесь процессов, не может базироваться на идее построения разложения квазистационарного решения "около" максвелловского распределения. Альтернативный вариант разложения функции распределения сформулирован в [13, 21, 22] и в рассматриваемом здесь случае выглядит следующим образом:

$$f_i = f_i^{(0)} + f_i^{(1)} + \dots, \quad f_i^{(1)} = O(\epsilon f_i^{(0)})$$

$$\sum_j J_{ij}^{ij}(f^{(0)}, f^{(0)}) + \sum_{jkl} J_{ij}^{kl}(f^{(0)}, f^{(0)}) - G_i^{(0)} f_i^{(0)} / n_i = 0$$

причем здесь главный член разложения при неравновесном составе смеси – немаксвелловское распределение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-01-00573; грант поддержки ведущих научных школ 96-15-9603).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов М.С., Рогазинский С.В. Сравнительный анализ алгоритмов метода прямого статистического моделирования в динамике разреженного газа // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1988. Т. 23. № 7. С. 1058–1070.

2. *Ivanov M.S., Rogasinsky S.V.* Analysis of numerical techniques of the direct simulation Monte-Carlo method in rarefied gas dynamics // *Sov. J. Numer. Anal. Math. Modelling.* 1988. V. 2. № 6. P. 453–465.
3. *Иванов М.С., Рогазинский С.В.* Экономичные схемы прямого статистического моделирования течений разреженного газа // *Мат. моделирование.* 1989. Т. 1. № 7. С. 130–145.
4. *Абрамов А.А., Гимельштейн С.Ф., Иванов М.С., Макашев Н.К.* Высокоскоростные "хвосты" функций распределения молекул для одномерных неизотермических течений. // *Изв. РАН. МЖГ.* 1999. № 2. С. 159–169.
5. *Гордиец Б.Ф., Осипов А.О., Шелепин Л.А.* Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
6. *Коган М.Н.* Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967. 440 с.
7. *Валландер С.В., Назнибеда Е.А., Рыдалевская М.А.* Некоторые вопросы кинетической теории химически реагирующей смеси газов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. 280 с.
8. *Алексеев Б.В.* Математическая кинетика реагирующих газов. М.: Наука, 1982. 424 с.
9. *Жданов В.М.* Явления переноса в многокомпонентной плазме. М.: Энергоиздат, 1982. 177 с.
10. *Prigogine I., Xhrouet E.* On the perturbation of maxwell distribution function by chemical reactions in gases // *Physica.* 1949. V. 15. № 11–12. P. 913–932.
11. *Prigogine I., Mahieu M.* On the perturbation of maxwell distribution by chemical reactions in gas phase // *Physica.* 1950. V. 16. № 1. P. 51–64.
12. *Ступоченко Е.В., Осипов А.И.* Нарушение максвелловского распределения при химических реакциях // *Теорет. и эксперим. химия.* 1967. Т. 3. № 1. С. 76–81.
13. *Макашев Н.К.* Кинетическая теория процессов с участием высокоэнергетических молекул // *Динамика разреженных газов и молекулярная газовая динамика.* М.: Изд-во МАИ, 1988. С. 135–158.
14. *Алексеев Б.В.* К теории обобщенного метода Энского // *Теорет. и эксперим. химия.* 1969. Т. 5. № 4. С. 541–546.
15. *Галкин В.С., Коган М.Н., Макашев Н.К.* Обобщенный метод Чепмена–Энского // *Докл. АН СССР.* 1975. Т. 220. № 2. С. 304–307.
16. *Галкин В.С., Коган М.Н., Макашев Н.К.* Область применимости и основные особенности обобщенного метода Чепмена–Энского // *Изв. АН СССР. МЖГ.* 1984. № 3. С. 126–136.
17. *Мацук В.А., Рыков В.А.* О методе Чепмена–Энского для смеси газов // *Докл. АН СССР.* 1977. Т. 233. № 1. С. 49–51.
18. *Колесниченко Е.Г., Лосев С.А.* Кинетика релаксационных процессов в движущихся средах // *Химия плазмы.* М.: Атомиздат, 1979. Вып. 6. С. 209–229.
19. *Асмолов Е.С., Макашев Н.К.* О возмущении равновесной кинетики высокопороговых химических реакций // *Докл. АН СССР.* 1981. Т. 261. № 3. С. 562–566.
20. *Асмолов Е.С.* О неравновесных скоростях высокопороговых химических реакций // *Тр. ЦАГИ.* 1985. Вып. № 2269. С. 152–157.
21. *Макашев Н.К.* О методах вывода уравнений газовой динамики в случае высокопороговых реакций // *Журн. вычислит. математики и мат. физики.* 1986. Т. 26. № 10. С. 1512–1526.
22. *Makashev N.K.* The Kinetic Theory of the High Threshold Reactions and Dissociation in Gas Flow // *Proc. 19th Intern. Symp. on Rarefied Gas Dynamics,* 1994. Oxford. et al., Univ. Press, 1995. V. 1. P. 3–12.

Москва

Поступила в редакцию
11.1.1999