

## Научная школа неравновесной аэромеханики СПбГУ\*

*Ю. Н. Ворошилова, В. А. Истомин, О. В. Кунова,  
Е. В. Кустова, Е. А. Нагнибеда, М. А. Рыдалевская*

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

**Для цитирования:** Ворошилова Ю. Н., Истомин В. А., Кунова О. В., Кустова Е. В., Нагнибеда Е. А., Рыдалевская М. А. Научная школа неравновесной аэромеханики СПбГУ // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2023. Т. 10 (68). Вып. 3. С. 406–456. <https://doi.org/10.21638/spbu01.2023.302>

Обзор посвящен созданию и развитию научной школы Сергея Васильевича Валландера в Ленинградском (ныне Санкт-Петербургском) государственном университете. Обсуждаются достижения научной школы в области развития методов кинетической теории газов для моделирования неравновесных течений, построения строгих самосогласованных математических моделей различной сложности для сильных и слабых отклонений от равновесия, применения построенных моделей при решении современных задач аэродинамики. Особое внимание уделяется исследованиям неравновесной кинетики и процессов переноса в углекислом газе, выявлению ключевых механизмов релаксации многоатомных молекул, построению физически обоснованных сокращенных гибридных моделей и оптимизации численного моделирования течений с помощью современных методов машинного обучения. Обсуждаются вопросы корректного учета электронного возбуждения при моделировании кинетики и процессов переноса, модели равновесных течений газов с многократной ионизацией, особенности моделирования объемной вязкости в многоатомных газах.

*Ключевые слова:* неравновесная аэромеханика, кинетические уравнения, физико-химические процессы, колебательно-химическая кинетика, процессы переноса.

**1. Создание научной школы Валландера.** Изучение и преподавание гидромеханики в Петербургском университете началось с первых лет образования университета в 1724 г. Первые лекции по гидромеханике читали студентам Петербургского университета академики Императорской академии наук Леонард Эйлер (1707–1783) и Даниил Бернулли (1700–1782). В 1929 г. по инициативе профессора Александра Александровича Саткевича (1869–1938) была создана кафедра гидроаэромеханики [1].

Создание научной школы по неравновесной аэромеханике началось в 1950-е годы под руководством Сергея Васильевича Валландера [2, 3], который заведовал кафедрой гидроаэромеханики в течение 25 лет (1950–1975). В 1949 г. Сергей Васильевич защитил докторскую диссертацию «Снаряды и крылья в сверхзвуковом потоке». Защита стала заметным событием в научной жизни тех лет. Присутствующие на защите академики В. И. Смирнов, М. В. Келдыш, Л. И. Седов, С. А. Христианович, А. А. Дородницын высоко оценили результаты диссертации. Несколько фундаментальных результатов, представленных в диссертации Валландера, вошли

\*Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ (ID проекта 93022273).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2023

в классическую газовую динамику и отражены, в частности, в книгах [4, 5]. Один из этих результатов — метод касательных конусов для решения задачи обтекания заостренных тел или тел вращения сверхзвуковым потоком газа. Другой важный результат диссертации Валландера — принцип стабилизации гиперзвуковых течений идеального газа.

В 1950-х годах под руководством Сергея Васильевича на основе полученных им результатов на кафедре гидроаэромеханики начались интенсивные исследования в области газовой динамики. С. В. Валландер предложил метод численного определения аэродинамических характеристик крыльев конечного размаха [6]. По инициативе Сергея Васильевича в 1950-х годах на кафедре начались исследования течений жидкостей в турбинах и решетках, которые проводились по заказу Ленинградского металлического завода и Центрального котлотурбинного института. Им был предложен метод расчета обтекания бесконечной решетки профилей потенциальным потоком идеальной несжимаемой жидкости [7], получено решение пространственной задачи о течении жидкости в турбине [8]. В работе [9] был представлен математический аппарат, необходимый для применения метода особенностей к расчету течений в радиально-осевых турбинах общего вида, позволивший свести трехмерную задачу о расчете течения в центрально-осевой турбине к двумерной.

В конце 1950-х годов Сергей Васильевич обратился к новому научному направлению — динамике разреженных газов. Его интерес к этой тематике был вызван бурным развитием космонавтики и необходимостью моделирования процессов, происходящих у поверхностей космических аппаратов. В полетах на больших высотах в условиях входа летательных аппаратов в атмосферы планет в потоках газов возникают сильные отклонения от равновесия, поэтому методы механики сплошных сред, основанной на введении физически бесконечно малого объема и предположении о сохранении термодинамического равновесия, не подходят для определения параметров течений. Необходимо учитывать разреженность газа и кинетические процессы, происходящие при столкновениях частиц. Сергей Васильевич Валландер одним из первых понял перспективность применения кинетического подхода к решению задач аэрогазодинамики. Этому подходу посвящены его статьи по теории кинетических уравнений. Он предложил новые интегральные уравнения для функций распределения частиц разреженного одноатомного и многоатомного газа [10–12], справедливые при тех же предположениях, при которых Больцман вывел в 1872 г. свое знаменитое интегро-дифференциальное уравнение для функции распределения. Интегральная запись уравнения Больцмана предлагалась ранее Энскогом [13] и Грэдом [14], а затем и другими авторами. Уравнения Валландера принципиально отличались от существовавших ранее интегральных форм уравнения Больцмана. Основное отличие состоит в том, что уравнения Валландера описывают не только динамику молекул разреженного газа и их столкновения друг с другом, но и взаимодействие газовых частиц с поверхностями обтекаемых тел или с границей рассматриваемой области с помощью функций, названных граничными трансформантами. Кроме того, интегральная запись уравнений делала эффективным метод последовательных приближений при их численном решении.

Сергей Васильевич хорошо понимал, что для развития высокоскоростной авиации и космической техники необходимо изучение физико-химических процессов, которые протекают в высокотемпературных газовых потоках. Под его руководством и при его непосредственном участии на кафедре начались исследования течений химически реагирующих и релаксирующих смесей газов, и уже на их начальном этапе

были получены новые интересные результаты. Перспективным оказался предложенный в [15] новый подход к описанию релаксационных процессов в потоках газов, основанный на совместном решении уравнений газовой динамики и уравнений для заселенностей энергетических уровней молекул газа. Был предложен метод расчета равновесных распределений в химически реагирующих смесях газов [16] и дано обобщение метода Чепмена — Энского для газов с внутренними степенями свободы и химическими реакциями [17]. Идеи Валландера значительно обогатили классическую кинетическую теорию, наполнив ее новым физическим содержанием.

Труды Сергея Васильевича по аэродинамике нашли практическое применение в такой важной для страны отрасли, как создание и развитие ракетно-космической техники. Итогом этой деятельности явилось присуждение ему в 1973 г. Государственной премии СССР в составе коллектива, в который входили специалисты НПО «Энергия» (в настоящее время — ракетно-космическая корпорация «Энергия» имени С. П. Королева) и Центральный научно-исследовательский институт машиностроения (ЦНИИМаш) — ведущих организаций ракетно-космической отрасли.

Развитие орбитальных спутниковых группировок, включающих космические системы социально-экономического назначения, оснащенные многоканальной съемочной аппаратурой дистанционного зондирования Земли в различных спектральных диапазонах, привело к дальнейшему значительному расширению круга задач, в решении которых успешно участвуют ученики С. В. Валландера. Полученные на кафедре знания позволяют выпускникам работать в самых разнообразных направлениях использования данных спутниковой съемки для решения таких важных экономических и природоохранных задач, как картографирование земельных ресурсов, мониторинг лесов, оценка состояния и использования сельскохозяйственных угодий, инвентаризация посевов сельскохозяйственных культур, выявление неиспользуемых земель с целью повышения экономической эффективности использования земельного фонда страны.

Созданный С. В. Валландером научный коллектив сразу заявил о себе новыми результатами. На основе идей Валландера начались интенсивные исследования по следующим направлениям: взаимодействие разреженных газов с поверхностями [18–25], кинетическая теория газов и плазмы [17, 26–29], теория неравновесных процессов в потоках газов (см. монографии [28, 30] и многочисленные статьи в журналах в 2000–2020-е годы). Ряд работ был выполнен в рамках сотрудничества с Институтом автоматизации проектирования РАН [31–33], с Новосибирским государственным университетом и Институтом теоретической и прикладной механики СО РАН [34–39], с Европейским космическим агентством [40–43], с университетами Европы [44–58], Америки [59–63], Бразилии [64–66].

В настоящем обзоре мы подробнее остановимся на результатах, связанных с построением строгих самосогласованных математических моделей неравновесных течений и их приложением к исследованию конкретных задач физико-химической газовой динамики.

## **2. Метод Чепмена — Энского для сильных отклонений от равновесия.**

Одним из направлений исследований, проводимых сотрудниками кафедры в настоящее время, является изучение газовой динамики, неравновесной кинетики и процессов переноса в газах при сильных отклонениях от равновесия. Результаты, полученные в этом направлении, подробно рассмотрены в книге [28], переведенной на английский язык [30], и во многих статьях.

Оригинальный метод Чепмена — Энского [67–69] был построен для условий слабых отклонений от равновесия, когда все физико-химические процессы протекают заметно быстрее, чем изменяется макроскопическое состояние системы. При сильных отклонениях от равновесия часть элементарных процессов протекает в гидродинамическом масштабе времени, и поэтому для описания течения требуется учет релаксационных процессов в системе уравнений гидродинамики. Модификация метода для газов с быстрыми и медленными процессами была проведена в [17, 28, 30].

Описание строится на основе системы кинетических уравнений для функции распределения реагирующей смеси газов. При отсутствии массовых сил кинетические уравнения могут быть записаны в виде уравнения Больцмана (для газов с внутренними степенями свободы мы используем форму записи Ванг Чанг — Уленбека [70]):

$$\frac{\partial f_{cij}}{\partial t} + \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} = J_{cij}, \quad (1)$$

здесь  $f_{cij}$  — функция распределения частиц химического сорта  $c$  на уровнях колебательной и вращательной энергии  $i, j$ ;  $\mathbf{u}_c$  — скорость частиц сорта  $c$ ;  $J_{cij}$  — интегральный оператор, описывающий изменение функции распределения в результате различных столкновений. В случае наличия в системе быстрых и медленных процессов уравнение (1) в безразмерном виде может быть записано в форме

$$\frac{\partial f_{cij}}{\partial t} + \mathbf{u}_c \cdot \nabla f_{cij} = \frac{1}{\epsilon} J_{cij}^{\text{rap}} + J_{cij}^{\text{sl}}, \quad (2)$$

где малый параметр  $\epsilon$  определяется отношением характерных времен быстрых и медленных процессов,  $\epsilon = \frac{\tau_{\text{rap}}}{\tau_{\text{sl}}}$ ; интегральные операторы  $J_{cij}^{\text{rap}}$ ,  $J_{cij}^{\text{sl}}$  соответствуют процессам, протекающим в микроскопическом и гидродинамическом масштабах времени.

Для решения уравнений (2) функция распределения раскладывается в ряд по малому параметру  $\epsilon$ :

$$f_{cij}(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) = \sum_n \epsilon^n f_{cij}^n(\mathbf{u}, \rho_\lambda(\mathbf{r}, t), \nabla \rho_\lambda(\mathbf{r}, t), \nabla^2 \rho_\lambda(\mathbf{r}, t), \dots). \quad (3)$$

Особенностью метода Чепмена — Энского является то, что функция распределения зависит от координаты  $\mathbf{r}$  и времени  $t$  не явно, а через макропараметры  $\rho_\lambda(\mathbf{r}, t)$  и их градиенты различных порядков.

Приведем краткую схему модифицированного метода Чепмена — Энского, которую можно использовать для построения замкнутого описания течения газа при произвольных отклонениях от равновесия [28, 29]:

1. Разбиение столкновительных процессов на быстрые и медленные, определение иерархии времен релаксации и малого параметра как отношения характерных времен быстрых и медленных процессов. Для разных степеней неравновесности иерархия характерных времен может существенно различаться.
2. Запись уравнения Больцмана в безразмерном виде; выделение интегральных операторов быстрых и медленных процессов.
3. Выбор аддитивных инвариантов быстрых процессов. Данный пункт является ключевым для корректного описания сильно неравновесного течения, а также содержит основное отличие от оригинального метода Чепмена — Энского, основанного на введении инвариантов всех столкновительных процессов. Число

дополнительных инвариантов определяет степень детальности описания газа, а также число макропараметров и уравнений переноса для них.

4. Определение макропараметров, соответствующих аддитивным инвариантам быстрых процессов; данный набор макропараметров обеспечивает замкнутое описание течения в рассматриваемых неравновесных условиях.
5. Запись условий нормировки для функции распределения; функция распределения нормируется относительно набора макропараметров, выбранных на предыдущем шаге; особенностью нормировки является то, что функция распределения нулевого приближения полностью определяет макропараметры, а следующие приближения не вносят вклад в определяющие макроскопические переменные.
6. Вывод уравнений переноса из уравнения Больцмана в общем виде; определение потоковых и релаксационных членов.
7. Нулевое приближение обобщенного метода Чепмена — Энского:
  - (а) вычисление функции распределения нулевого приближения из условия равенства нулю интегрального оператора быстрых процессов;
  - (б) использование условий нормировки для определения неизвестных коэффициентов в выражении для функции распределения;
  - (с) расчет потоковых и релаксационных членов и запись уравнений переноса в нулевом приближении; данные уравнения соответствуют модели вязкой нетеплопроводной жидкости (уравнениям Эйлера) с учетом сильных отклонений от равновесия.
8. Первое приближение:
  - (а) запись интегрального уравнения для функции распределения первого приближения;
  - (б) расчет дифференциального оператора  $Df^{(0)}$ ;
  - (с) запись структурного вида поправки первого порядка к функции распределения как линейной комбинации градиентов макропараметров;
  - (д) вывод выражений для потоковых и релаксационных членов в первом приближении; полученные уравнения переноса соответствуют модели вязкой теплопроводной жидкости (уравнениям Навье — Стокса) с учетом сильных отклонений от равновесия;
  - (е) расчет коэффициентов переноса, входящих в выражения для скорости диффузии, теплового потока, тензора напряжений, коэффициентов скорости физико-химических процессов.
9. При необходимости можно рассмотреть более высокие приближения (например, уравнения Барнетта).

**3. Приложение общего метода к различным отклонениям от равновесия.** Данная общая схема была применена для построения конкретных моделей различной сложности для замкнутого описания течений с физико-химическими превращениями и численного моделирования неравновесных течений на основе разработанных моделей. Поуровневая модель рассмотрена в работах [71–74]; многотемпературное приближение развивалось в работах [44, 49, 75–79]; одностепенное описание рассмотрено в [43, 44, 80–84]; вопросы моделирования локально равновесных течений обсуждаются в [85–90]. Обобщение построенных математических моделей

на случай многоатомных газов с несколькими колебательными модами проводилось в работах [45, 53, 57, 91–100].

3.1. *Поуровневая модель.* Условия применения данной модели предполагают быструю поступательно-вращательную и медленную колебательно-химическую релаксацию:

$$\tau_{\text{tr}} < \tau_{\text{rot}} \ll \tau_{\text{vibr}} \sim \tau_{\text{react}} \sim \theta. \quad (4)$$

Здесь  $\tau_{\text{tr}}$ ,  $\tau_{\text{rot}}$ ,  $\tau_{\text{vibr}}$  — средние времена поступательной, вращательной, колебательной релаксации;  $\tau_{\text{react}}$  — характерное время химических реакций;  $\theta$  — характерное газодинамическое время. В данных условиях все переходы колебательной энергии и химические реакции рассматриваются в масштабе времени изменения макроскопических переменных течения, плотности, скорости и температуры газа. Следует отметить, что при высоких температурах и в ионизованном газе, когда частицы находятся в электронно-возбужденных состояниях, к медленным процессам относятся также переходы между электронными уровнями атомов и молекул [50, 51, 101]. В данном разделе для упрощения описания газа мы не включаем в рассмотрение электронное возбуждение и ионизацию.

Малый параметр в поуровневой модели вводится на основании уравнения (4),  $\epsilon = \tau_{\text{tr}}/\theta$ ; интегральный оператор быстрых процессов включает упругие столкновения и переходы вращательной энергии, а оператор медленных процессов — обмены колебательной энергией и химические реакции. Аддитивными инвариантами быстрого процесса являются масса, импульс и полная энергия частиц при столкновении, а также набор величин  $a_{ci}$  ( $c = 1, \dots, l$ ,  $i = 0, \dots, l_c$ ,  $l$  — число химических компонентов смеси,  $l_c$  — число возбужденных колебательных уровней частиц сорта  $c$ ), не зависящих от скорости и вращательного состояния и произвольно зависящих от химического сорта  $c$  и колебательного уровня  $i$  [28, 44, 71]. Данные величины сохраняются, поскольку все колебательно-химические процессы заморожены в масштабе времени  $\tau_{\text{tr}}$ . Набор макропараметров, соответствующих данным аддитивным инвариантам, включает заселенности колебательных уровней молекул  $n_{ci}(\mathbf{r}, t)$ , числовые плотности атомов  $n_a(\mathbf{r}, t)$ , скорость газа  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$  и полную энергию единицы массы  $E(\mathbf{r}, t)$ .

Система уравнений переноса в поуровневом приближении содержит уравнения изменения заселенностей колебательных уровней молекул и числовых плотностей атомов, уравнения сохранения импульса и энергии смеси:

$$\frac{\partial n_{ci}}{\partial t} + \nabla \cdot (n_{ci}(\mathbf{v} + \mathbf{V}_{ci})) = R_{ci}^{\text{vibr}} + R_{ci}^{\text{react}}, \quad c = 1, \dots, l_m, \quad i = 0, \dots, l_c, \quad (5)$$

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} + \nabla \cdot (n_a(\mathbf{v} + \mathbf{V}_a)) = R_a^{\text{react}}, \quad a = l_m + 1, \dots, l, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbf{P}) = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho E \mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{q}) = 0. \quad (8)$$

Здесь  $l_m$  — число молекулярных компонентов смеси;  $\rho$  — плотность смеси, полная энергия единицы массы  $E$  смеси представляет собой сумму внутренней и кинетической энергий:

$$E = u + v^2/2, \quad (9)$$

где внутренняя энергия единицы массы смеси имеет вид

$$\rho u = e^{\text{tr}} + e^{\text{r}} + e^{\text{v}} + e^{\text{f}} \quad (10)$$

и включает (в расчете на единицу объема) поступательную энергию:

$$e^{\text{tr}} = \frac{3}{2}nk_B T, \quad (11)$$

вращательную энергию и колебательную энергию молекулярных компонентов смеси

$$e^{\text{r}} = \sum_{c=1}^{l_m} n_c k_B T, \quad (12)$$

$$e^{\text{v}} = \sum_{c=1}^{l_m} \sum_{i=0}^{l_c} n_{ci} \varepsilon_i^c, \quad (13)$$

и энергию образования

$$e^{\text{f}} = \sum_{c=1}^l n_c \varepsilon_c. \quad (14)$$

В соотношениях выше  $n = \sum_c n_c$  — числовая плотность смеси;  $n_c$  — числовая плотность компонента сорта  $c$ ;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура смеси,  $\varepsilon_i^c$  — колебательная энергия  $i$ -го состояния молекулы сорта  $c$ ;  $\varepsilon_c$  — энергия образования частицы сорта  $c$ . В (12) и (13) сделано предположение, что вращательная и колебательная энергии молекулы не зависят друг от друга, а вращение молекулы описывается моделью жесткого ротатора [30].

Система уравнений (5)–(8) в общем виде получена в [28, 44, 71]; в этих же работах проводится ее замыкание. Поточковые и релаксационные члены в системе (скорость диффузии для каждого колебательного и химического сорта  $\mathbf{V}_{ci}$ , тензор напряжений  $\mathbf{P}$ , тепловой поток  $\mathbf{q}$ , источниковые члены  $R_{ci}$ ,  $R_a$ ) определяются функцией распределения в каждом приближении метода.

Рассмотрим сначала правые части уравнений (5) и (6), которые представляют собой сумму источниковых членов компонентов смеси вследствие переходов колебательной энергии ( $R^{\text{vibr}}$ ) и химических реакций ( $R^{\text{react}}$ ). Источниковые члены, описывающие любой элементарный процесс типа  $r$ :

$$\sum_{ci} \nu'_{ci,r} [A_c](i) \leftrightarrow \sum_{ci} \nu''_{ci,r} [A_c](i),$$

в котором происходит или изменение внутренней энергии сталкивающихся частиц, или химическое превращение, можно записать в общем виде:

$$R_{ci}^r = \left( \nu''_{ci,r} - \nu'_{ci,r} \right) \left( k_{fi}^r \prod_{ci} (n_{ci})^{\nu'_{ci,r}} - k_{bi}^r \prod_{ci} (n_{ci})^{\nu''_{ci,r}} \right). \quad (15)$$

Здесь  $\nu'_{ci,r}$ ,  $\nu''_{ci,r}$  — стехиометрические коэффициенты процесса  $r$  в прямом и обратном направлении;  $[A_c]$  — символ химического элемента;  $k_{fi}^r$ ,  $k_{bi}^r$  — поуровневые коэффициенты скорости процесса  $r$  в прямом и обратном направлении, связь между которыми определяется соотношениями детального баланса [30].

Тогда  $R^{\text{vibr}}$  и  $R^{\text{react}}$  имеют вид

$$R_{ci}^{\text{vibr}} = \sum_{r \in \mathcal{V}} R_{ci}^r, \quad R_{ci}^{\text{react}} = \sum_{r \in \mathcal{R}} R_{ci}^r, \quad (16)$$

где  $\mathcal{V}$  и  $\mathcal{R}$  обозначают множества процессов энергообменов и химических реакций соответственно.

Перейдем к замыканию системы в различных приближениях обобщенного метода Чепмена — Энскога. В нулевом приближении функция распределения имеет вид максвелл-больцмановского распределения по скорости и вращательной энергии [28]. В связи с этим скорости диффузии и тепловой поток равны нулю  $\mathbf{V}_{ci} = \mathbf{V}_a = \mathbf{q} = 0$ , а тензор напряжений имеет диагональный вид  $\mathbf{P} = p\mathbf{I}$  ( $p = nk_B T$  — давление смеси,  $\mathbf{I}$  — единичный тензор). Поуровневые коэффициенты скорости реакций и переходов колебательной энергии являются функциями температуры газа,  $k_{fi}^r = k_{fi}^r(T)$ , и выражения (15) сводятся к закону действующих масс, записанному в поуровневом приближении (для заселенностей всех колебательных уровней). В этом случае общая система уравнений переноса (5)–(8) сводится к уравнениям движения и энергии невязкого нетеплопроводного газа (уравнения Эйлера), дополненным уравнениями детальной поуровневой колебательно-химической кинетики.

В первом приближении метода функция распределения содержит поправку, являющуюся линейной комбинацией градиентов макропараметров. Коэффициенты при градиентах вычисляются из интегральных уравнений, определяемых линеаризованным интегральным оператором быстрых процессов [28]. В этом случае скорость диффузии имеет вид

$$\mathbf{V}_{ci} = - \sum_{dk} D_{cidk} \mathbf{d}_{dk} - D_{Tci} \nabla \ln T, \quad (17)$$

где  $D_{cidk}$  и  $D_{Tci}$  — коэффициенты диффузии и термодиффузии для всех химических и колебательных сортов;  $\mathbf{d}_{ci}$  — соответствующие диффузионные термодинамические силы:

$$\mathbf{d}_{ci} = \nabla \left( \frac{n_{ci}}{n} \right) + \left( \frac{n_{ci}}{n} - \frac{\rho_{ci}}{\rho} \right) \nabla \ln p. \quad (18)$$

Тензор напряжений записывается в виде

$$\mathbf{P} = (p - p_{\text{rel}})\mathbf{I} - \zeta \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I} - 2\eta \left( \mathbf{S} - \frac{1}{3} \nabla \cdot \mathbf{v} \mathbf{I} \right), \quad (19)$$

$\eta$  и  $\zeta$  — коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости;  $p_{\text{rel}}$  — релаксационное давление;  $\mathbf{S} = (\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T)/2$  — тензор скоростей деформации.

Поток полной энергии имеет вид

$$\mathbf{q} = -\lambda' \nabla T - p \sum_{ci} D_{Tci} \mathbf{d}_{ci} + \sum_{ci} \rho_{ci} h_{ci} \mathbf{V}_{ci}, \quad (20)$$

$\lambda'$  — коэффициент теплопроводности;  $\rho_{ci}$  и  $h_{ci}$  — массовая плотность и удельная энтальпия компоненты  $c$  на  $i$ -м уровне,

$$h_{ci} = \frac{1}{m_c} \left( \frac{5}{2} k_B T + \langle \varepsilon_{\text{rot}}^{ci} \rangle + \varepsilon_i^c + \varepsilon_c \right), \quad (21)$$

$m_c$  — масса частицы сорта  $c$ ;  $\langle \varepsilon_{\text{rot}}^{ci} \rangle$  — средняя вращательная энергия для сортов  $c, i$ .

Источниковые члены в первом приближении формально могут быть представлены в виде (15), однако коэффициенты скорости реакций зависят не только от температуры, но также от заселенностей колебательных уровней и градиентов макропараметров, в частности от дивергенции скорости и сродства всех химических реакций и обменов колебательной энергией [28, 43, 102]. Поэтому выражение (15) уже не соответствует закону действующих масс, а характеризует также отклонение от этого закона и связь между тензором напряжений и скоростями реакций.

Физический смысл всех поуровневых коэффициентов переноса и алгоритмы их расчета подробно рассмотрены в работах [28, 30, 71, 72, 101, 103, 104]. Особенностью поуровневой модели является то, что тепловой поток определяется не только процессом теплопроводности, но также переносом тепла вследствие массовой диффузии, термодиффузии, диффузии колебательной энергии [28, 73]. Вклады этих процессов в теплоперенос в различных течениях изучались в [61, 73, 92, 105, 106].

За последние 20 лет коллективом научной школы в рамках поуровневой модели был решен ряд современных задач физико-химической кинетики и неравновесной газовой динамики:

- Построена обобщенная модель Маррона — Тринора для поуровневых коэффициентов скорости диссоциации с учетом зависимости параметров модели от колебательного уровня [47, 107, 108]; предложен метод оптимизации параметров на основе результатов квазиклассического и квантово-механического траекторного расчета [108–110]; аналогичная методика разработана для поуровневых обменных реакций с учетом колебательного и электронного возбуждения реагентов и продуктов реакции [57, 109, 111].
- Предложена методика получения сечений поуровневых химических реакций и переходов колебательной энергии с помощью обратного преобразования Лапласа [35, 112–114]. Результаты использованы в методе прямого статистического моделирования.
- Предложены упрощенные методы расчета поуровневых коэффициентов переноса и времени вращательной релаксации, позволяющие учесть зависимость сечений столкновений от колебательного и электронного уровня частиц [65, 66, 72, 101, 115–117]. Модели реализованы в программных комплексах КАРРА [118] и PAINeT [119].
- Решена задача о пространственно-однородной релаксации в бинарных смесях кислорода и азота [62, 120, 121], CO [122], воздухе [63, 123], углекислом газе [94, 99]. Целью исследования являлась валидация моделей кинетики, определение ключевых механизмов релаксации в многоатомном газе, разработка теоретической базы для построения гибридных моделей. Эти вопросы подробно обсуждаются в последующих разделах.
- В поуровневой постановке исследованы течения за ударными волнами в бинарных смесях и CO [28, 36, 50, 51, 105, 124–127], воздухе [126, 128–130], углекислом газе [131]. Проведена валидация моделей кинетики, сравнение с экспериментальными данными [132–135] и результатами других авторов [136], оценен вклад различных процессов в кинетику и тепловые потоки. Для задачи об отраженной ударной волне показана важность учета колебательной релаксации в зоне между падающей и отраженной ударными волнами [127].

- Изучена поуровневая кинетика и процессы переноса тепла в соплах [28, 30, 73, 137, 138]; показана важная роль колебательной дезактивации и реакции рекомбинации в формировании неравновесных распределений; исследована роль теплопроводности, массовой диффузии, термодиффузии и диффузии колебательной энергии в переносе тепла.
- Решена одномерная задача о неравновесном течении в пограничном слое вдоль линии торможения в бинарных смесях [48, 52, 139], воздухе [140], углекислом газе [53, 55–57, 92]. Исследованы механизмы релаксации, влияние каталитических свойств поверхности на тепловые потоки и распределение макропараметров. Построена новая кинетическая модель для определения граничных условий на частично каталитической поверхности в разреженном газе [24, 25].

Примеры применения поуровневой модели к исследованиям кинетики углекислого газа обсуждаются в разделе 4.

*3.2. Многотемпературная модель.* Многотемпературные модели описывают течения, для которых выполняется следующее условие для характерных времен процессов:

$$\tau_{tr} < \tau_{rot} < \tau_{VV} \ll \tau_{VV'} < \tau_{TRV} < \tau_{react} \sim \theta, \quad (22)$$

где  $\tau_{VV}$  и  $\tau_{VV'}$  — среднее время между столкновениями молекул одного и разных сортов соответственно, при которых происходит обмен колебательной энергией;  $\tau_{TRV}$  — время переходов колебательной энергии в другие виды.

Следуя общей схеме метода, определяем малый параметр, интегральные операторы быстрых и медленных процессов, аддитивные инварианты быстрого процесса. В данном случае число инвариантов заметно сокращается. Помимо массы, импульса и полной энергии частиц в быстром процессе при условии (22) сохраняется набор величин  $a_c$  ( $c = 1, \dots, l$ ), произвольно зависящих от химического сорта  $c$  (сорт не меняется в быстром процессе), а также число колебательных квантов  $i$  каждого молекулярного сорта, не меняющееся при  $VV$ -обменах [28]. Таким аддитивным инвариантам соответствует следующий набор макропараметров: числовая плотность частиц химического сорта  $c$   $n_c(\mathbf{r}, t)$ , скорость газа  $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ , полная удельная энергия  $E(\mathbf{r}, t)$  и удельные числа колебательных квантов молекулярных компонентов  $W_c(\mathbf{r}, t)$ . Данный набор макропараметров позволяет существенно сократить число уравнений, описывающих течение реагирующей смеси, по сравнению с поуровневым подходом.

Замкнутая система уравнений будет включать уравнения изменения состава смеси, уравнения сохранения импульса и полной энергии и релаксационные уравнения для средних чисел колебательных квантов молекулярных компонентов:

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} + \nabla \cdot (n_c(\mathbf{v} + \mathbf{V}_c)) = R_c^{\text{react}}, \quad c = 1, \dots, l, \quad (23)$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbf{P}) = 0, \quad (24)$$

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho E \mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{q}) = 0, \quad (25)$$

$$\frac{\partial \rho_c W_c}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_c W_c \mathbf{v} + \mathbf{q}_c^w) = R_c^w, \quad c = 1, \dots, l_m. \quad (26)$$

Здесь

$$\rho_c W_c = \sum_{i=0}^{l_c} i n_{ci}, \quad (27)$$

$\mathbf{V}_c$  — скорость диффузии компонентов химического сорта  $c$ ;  $\mathbf{q}_c^w$  — поток числа колебательных квантов;  $R_c^{\text{react}}$  — скорость изменения числовых плотностей химических сортов вследствие химических реакций;  $R_c^w$  — скорость изменения среднего числа квантов за счет всех медленных процессов.

Функция распределения нулевого порядка дает нам выражения для заселенностей колебательных уровней и позволяет замкнуть систему уравнений (23)–(26) в приближении Эйлера. Для ангармонического осциллятора заселенности  $n_{ci}$  описываются распределением Тринора [141]:

$$n_{ci}(n_c, T, T_1^c) = \frac{n_c}{Z_c^v(T, T_1^c)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c - i\varepsilon_1^c}{k_B T} - \frac{i\varepsilon_1^c}{k_B T_1^c}\right), \quad (28)$$

для гармонического — распределением Больцмана:

$$n_{ci}(n_c, T, T_v^c) = \frac{n_c}{Z_c^v(T_v^c)} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{k_B T_v^c}\right), \quad (29)$$

где  $Z_c^v$  — колебательная статистическая сумма;  $T_v^c$  — колебательная температура молекулярного сорта  $c$ ;  $T_1^c$  — температура 1-го колебательного состояния данного сорта. Температуру  $T_1^c$  вводят для модели ангармонического осциллятора. В формуле (28) колебательная энергия  $\varepsilon_i^c$  отсчитывается от энергии нулевого состояния.

Выражения для потоковых членов в первом приближении метода Чепмена — Энскога получены в [28, 30, 44]. Показано, что для ангармонического осциллятора потоки чисел квантов и поток полной энергии зависят от градиентов температуры газа и температур первого уровня всех молекулярных компонентов с соответствующими перекрестными коэффициентами теплопроводности. Тензор напряжений имеет вид (19), при этом коэффициент объемной вязкости определяется не только вращательной релаксацией, как в поуровневой модели, но и нерезонансным VV-обменом. Скорости диффузии вводятся для каждого химического сорта и не содержат вклада диффузии колебательной энергии. Данный процесс в многотемпературной модели описывается градиентами колебательных температур, от которых зависят квазистационарные колебательные распределения. Алгоритмы расчета коэффициентов переноса в многотемпературном приближении подробно описаны в работах [28, 30, 44, 75]. Обобщение данных алгоритмов для многоатомных газов с несколькими колебательными модами проведено в [45, 91, 142].

Правые части в уравнениях (23) и (26) могут быть получены путем осреднения поуровневых релаксационных членов:

$$R_c^{\text{react}} = \sum_r \sum_i R_{ci}^r, \quad r \in \mathcal{R}, \quad (30)$$

$$R_c^w = \sum_r \sum_i i R_{ci}^r, \quad r \in VV', \text{TRV}, \mathcal{R}. \quad (31)$$

Традиционным и вычислительно менее затратным является многотемпературный подход, где для расчета  $R_c^{\text{react}} = \sum_r R_c^r$  используется соотношение, аналогичное

(15), но без учета колебательного состояния молекул. При этом коэффициенты скорости реакций  $k_f^r$  и  $k_b^r$  являются функциями параметров  $T$  и  $T_v^c$  (см., например, работы [143, 144]). Использование модели гармонического осциллятора позволяет перейти от уравнения (26) для среднего числа колебательных квантов к уравнениям для колебательной энергии молекулярных компонентов смеси:

$$\frac{\partial e_c^v}{\partial t} + \nabla \cdot (e_c^v \mathbf{v} + \mathbf{q}_c^v) = R_c^v, \quad c = 1, \dots, l_m, \quad (32)$$

где

$$e_c^v = \sum_i n_{ci} \varepsilon_1^c i, \quad \mathbf{q}_c^v = \varepsilon_1^c \mathbf{q}_c^w, \quad R_c^v = \varepsilon_1^c R_c^w.$$

В вычислительной газодинамике (CFD) часто используют следующее соотношение для определения правой части уравнения (32) [145]:

$$R_c^v = \sum_{r \in \mathcal{V}} \frac{e_c^v(T) - e_c^v(T_v^c)}{\tau_r} + \frac{e_c^v(T_v^c)}{n_c} R_c^{\text{react}}, \quad (33)$$

где первое слагаемое представляет собой соотношение приближенной теории Ландау — Теллера [146], описывающее изменение колебательной энергии вследствие энергообменов ( $\tau_r$  — время релаксации для  $r$ -го обмена), второе слагаемое приближенно учитывает роль химических реакций в колебательной релаксации.

Ограничения данного подхода обсуждаются в работах [77, 78, 96, 100, 147]. В [77, 78] в рамках обобщенного метода Чепмена — Энского построены строгие модели скорости колебательной релаксации и перекрестного влияния химии и релаксации в смесях двухатомных газов. Показано, что при корректном определении времени колебательной релаксации  $\tau_{VT}$  зависит от поступательной и колебательной температуры, а формула Ландау — Теллера в нулевом приближении метода содержит отношение температур  $T/T_v^c$ . В первом приближении (в вязком газе) формула Ландау — Теллера, строго говоря, неприменима, поскольку скорость колебательной релаксации зависит от дивергенции скорости и сродства химических реакций и переходов колебательной энергии [77]. Это относится и к скорости химических реакций. Оценки эффектов первого порядка проведены в [78], обнаружены условия, при которых важен учет отклонения скорости релаксации от формулы Ландау — Теллера и нельзя пренебрегать членами первого порядка в скорости химических реакций. Обобщение данного подхода на случай многоатомных газов с несколькими колебательными модами проведено в [96, 148].

Моделирование взаимного влияния колебательной релаксации и химических реакций (CVCV) также является нетривиальной задачей, этому вопросу посвящен ряд работ [28, 49, 145, 149, 150]. Для вывода CVCV-членов обычно используется распределение Больцмана и дополнительные предположения о виде коэффициентов скорости химических реакций; обобщение такого подхода на случай распределения Тринора предложено в [49]. Следует отметить преимущество формул (31), для которых вопрос о расчете взаимосвязи CVCV решается автоматически и не требует использования конкретного квазистационарного распределения и дополнительных упрощающих предположений.

Описанный в данном разделе подход является строгим и самосогласованным; он позволяет построить корректное замыкание системы уравнений (23)–(26). В рамках данной многотемпературной модели коллективом научной школы были исследованы следующие проблемы:

- Пространственно однородная релаксация и одномерные течения невязкого нетеплопроводного газа за ударными волнами в бинарных смесях кислорода и азота [79], воздухе [49, 151], углекислом газе [95, 152–155]. Проведена валидация моделей кинетики, сравнение с экспериментальными данными [134] и результатами моделирования в поуровневом приближении. Оценено влияние химических реакций и их связи с колебательной релаксацией на распределение макропараметров за фронтом ударной волны, изучена роль ангармоничности колебаний. Показано, что в многоатомных газах наличие межмодовых обменов сужает пределы применимости теории Ландау — Теллера для расчета скорости колебательной релаксации.
- Изучена многотемпературная кинетика в соплах [28, 30, 73, 76]; показано существенное отличие квазистационарных распределений на средних и верхних колебательных уровнях от поуровневых распределений в расширяющихся течениях. Распределения Больцмана (29) и Тринора (28) не описывают зарождение платообразного участка на средних колебательных уровнях; лучшие результаты дает использование составного распределения Гордиеца [73, 75, 156]. Тем не менее макропараметры течения довольно слабо зависят от использованного распределения.
- В совместных исследованиях с ИТПМ СО РАН построенные многотемпературные модели были внедрены в пакет ANSYS Fluent и использованы для моделирования двумерных течений у поверхности клина, двойного клина и конуса [34, 37]. Проведено сравнение с измеренными профилями давления и теплового потока [157–159]. Отмечается важная роль корректного моделирования скорости колебательной релаксации и химических реакций в высокоэнталийном отрывном течении у поверхности двойного клина.
- Исследованы двумерные течения углекислого газа у поверхности спускаемого космического аппарата *Mars Sample Return Orbiter* (MSRO) в рамках модели вязкого ударного слоя [31–33], а также течения вдоль линии торможения и у поверхности аппарата *Mars Pathfinder* [54]. Показана важная роль корректного моделирования колебательной релаксации при расчете параметров в ударном слое; при этом вблизи поверхности аппарата MSRO оправдано использование упрощенной двухтемпературной модели. Учет объемной вязкости заметно влияет на величину теплового потока на поверхности аппарата. Использование разработанной в [91, 160] модели процессов переноса существенно повышает точность расчета нагрева у поверхности аппарата и согласие с экспериментальными данными по тепловым потокам [161, 162].
- Решена задача о структуре ударной волны в вязком неравновесном течении  $\text{CO}_2$  [98, 163]. Проведено сравнение с результатами расчета в одготемпературном приближении и методом прямого статистического моделирования. Исследованы профили плотности, температуры, колебательных температур, напряжения и тепловые потоки, обсуждается роль объемной вязкости. Обнаружены эффекты компенсации тепловых потоков вследствие переноса колебательной энергии различных мод углекислого газа.

В разделах 4, 5 рассмотрены приложения многотемпературных моделей к изучению колебательно-химической кинетики углекислого газа, обсуждаются пределы применимости сокращенных моделей и возможные пути оптимизации численного моделирования.

3.3. *Однотемпературная модель.* Данная модель предполагает медленные химические реакции и быструю релаксацию внутренних степеней свободы. Соотношение для характерных времен процессов имеет вид

$$\tau_{\text{tr}} < \tau_{\text{int}} \ll \tau_{\text{react}} \sim \theta, \quad (34)$$

где  $\tau_{\text{int}}$  — время релаксации внутренней энергии.

В данных условиях устанавливается равновесное больцмановское распределение (29) с температурой  $T_v^c = T$ . Система уравнений, описывающая однотемпературную неравновесную химическую кинетику, включает уравнение для числовых плотностей компонент смеси, уравнения сохранения импульса и полной энергии:

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} + \nabla \cdot (n_c(\mathbf{v} + \mathbf{V}_c)) = R_c^{\text{react}}, \quad (35)$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v} + \mathbf{P}) = 0, \quad (36)$$

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho E \mathbf{v} + \mathbf{P} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{q}) = 0. \quad (37)$$

Потоковые и релаксационные члены в этой системе, а также алгоритмы расчета коэффициентов переноса подробно обсуждаются в [28, 30, 69, 164].

Однотемпературная модель, хоть и является достаточно простой, позволяет учесть сильные отклонения от равновесия, вызванные химическими реакциями, а также слабые отклонения от термического равновесия в рамках введения коэффициента объемной вязкости, релаксационного давления и коэффициентов теплопроводности внутренних степеней свободы. В целом процессы переноса в однотемпературном газе достаточно широко исследованы в литературе. Однако ряд вопросов до сих пор вызывает дискуссии и не решен окончательно. Остановимся на двух интересных проблемах: явлении объемной вязкости и учете электронного возбуждения.

Исследование объемной вязкости и релаксационных процессов в молекулярных многоатомных газах и их смесях является актуальной задачей газовой динамики. В работах Леонтовича и Мандельштама в 1937 г. [165], а затем Тисы в 1941 г. [166] экспериментально был обнаружен дополнительный механизм затухания звуковых волн — молекулярная релаксация. Это послужило основанием для введения коэффициента объемной вязкости  $\zeta$ , характеризующего конечную скорость перераспределения энергии между поступательной и внутренней степенями свободы и последующее дополнительное сжатие/расширение объема газа после его первоначального сжатия или расширения. Наличие этого эффекта вызывает нарушение так называемого соотношения Стокса  $3\eta_2 + 2\eta = 0$  ( $\eta_2 = \zeta - \frac{3}{2}\eta$  — второй коэффициент вязкости) для газов с внутренними степенями свободы.

С момента своего обнаружения объемная вязкость широко обсуждалась в литературе (см. подробный обзор литературы в работах [167, 168]) и даже вызывала споры и разногласия [169, 170] из-за неточностей в определениях. Так, в работе Крамера [171] утверждается, что отношение коэффициентов объемной и сдвиговой вязкости  $\zeta/\eta$  для многоатомных газов, таких как углекислый газ и метан, может при низких температурах достигать нескольких тысяч. Данное утверждение привело к появлению большого числа вычислительных работ, в которых численно обнаруживались новые гидродинамические эффекты, связанные с объемной вязкостью.

В работах [93, 172] были исследованы возможные причины высоких значений объемной вязкости и обнаружено, что результаты [171] получены на основе неверного предположения, а именно из-за разделения коэффициента объемной вязкости на два независимых слагаемых, обусловленных вращательной и колебательной релаксацией,

$$\zeta = \zeta_{\text{rot}} + \zeta_{\text{vibr}}. \quad (38)$$

На основе строгого подхода кинетической теории было показано, что подобное разбиение некорректно, поскольку вращательное и колебательное движение молекул взаимосвязаны. В результате доказано, что отношение  $\zeta/\eta$  в  $\text{CO}_2$  не превышает 3–5, что подтверждается экспериментом [173].

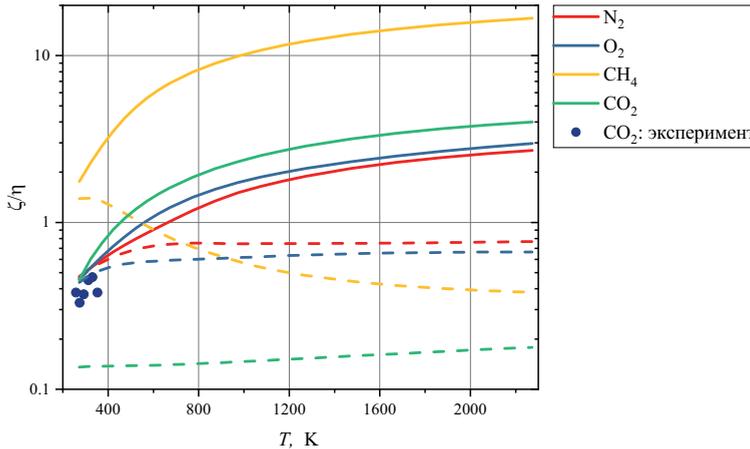


Рис. 1. Отношение коэффициентов объемной и сдвиговой вязкости для различных газов. Сплошные линии —  $\zeta/\eta$ ; пунктирные линии —  $\zeta_{\text{rot}}/\eta$ ; точки — экспериментальные данные [173] для  $\zeta/\eta$   $\text{CO}_2$ .

Отношение  $\zeta/\eta$  для разных газов приведено на рис. 1 сплошными линиями [168], точками нанесены экспериментальные данные [173]. Максимальное отношение  $\zeta/\eta$  получено для метана, а для азота, кислорода и углекислого газа результаты сравнимы. Интересно оценить реальный вклад различных степеней свободы в объемную вязкость. Пунктирные линии на рис. 1 соответствуют отношению  $\zeta_{\text{rot}}/\eta$ , рассчитанному, пренебрегая колебательными степенями свободы. Такое предположение часто делается в релаксационной гидродинамике [171]. Можно заметить, что даже при низких температурах вклад колебательных степеней свободы в объемную вязкость многоатомных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) является существенным, а с ростом температуры заметно увеличивается и для двухатомных газов. Таким образом, учет колебательных мод важен для корректного расчета объемной вязкости.

Интересной темой для исследования является роль объемной вязкости при моделировании реальных течений газа. Поскольку в уравнениях гидродинамики объемная вязкость домножается на дивергенцию скорости, результирующий член в уравнении Навье — Стокса имеет вид  $\nabla \cdot (\zeta \nabla \cdot \mathbf{v} I)$ . При условии  $\zeta/\eta \approx 1$  данный член во многих течениях оказывается малым [167]; в частности, в пограничном слое он имеет второй порядок малости. Однако, если, следуя [171], предположить  $\zeta/\eta \approx 10^3$ , то вклад объемной вязкости был бы доминирующим во многих течениях. Это еще раз подчеркивает важность аккуратной оценки данного коэффициента.

При реалистичном условии  $\zeta/\eta \approx 1$  вклад объемной вязкости в гидродинамику оказывается существенным лишь в течениях с большими градиентами, например во фронте ударной волны. Структура ударной волны исследовалась в [97, 98, 174–178] на основе различных моделей объемной вязкости. Показано, что учет объемной вязкости значительно улучшает согласие рассчитанных профилей температуры с экспериментальными.

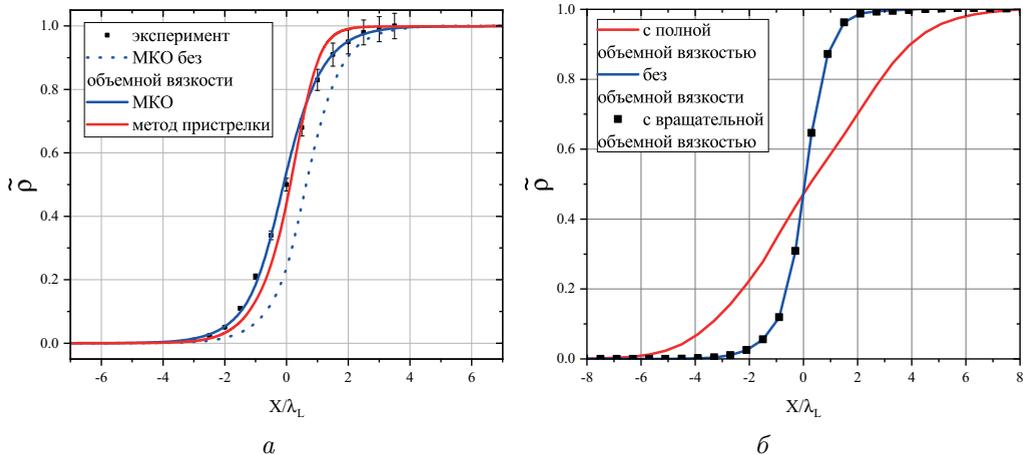


Рис. 2. Безразмерные профили плотности как функции  $x/\lambda_L$ .  $p_L = 6.66$  Па,  $T_L = 300$  К;  $a - \text{N}_2$ ,  $M = 3.8$ ;  $b - \text{CO}_2$ ,  $M = 5$ .

На рис. 2 представлены профили безразмерной плотности  $\tilde{\rho}$  во фронте ударной волны как функции координаты  $x$ , отнесенной к длине свободного пробега в невозмущенном потоке  $\lambda_L$ . Давление и температура невозмущенного потока:  $p_L = 6.66$  Па,  $T_L = 300$  К, числа Маха варьировались. Для азота решения, полученные без учета и с учетом объемной вязкости методами пристрелки и конечных объемов (МКО) [97, 177], сравниваются с результатами эксперимента [179]. Включение объемной вязкости в тензор напряжений ведет к заметному улучшению расчетного профиля. Для углекислого газа также анализируется роль колебательных степеней свободы: сравниваются решения, полученные с использованием  $\zeta$  и  $\zeta_{\text{rot}}$ . Видно, что учет вращательных мод практически не влияет на форму профиля, и основной вклад принадлежит колебательным модам.

Роль релаксационного давления в гидродинамике обсуждается в [147, 175, 180–182]. Для ударно нагретого газа вклад  $p_{\text{rel}}$  в тензор напряжений оказывается пренебрежимо малым.

До недавнего времени в вычислительной гидродинамике для расчета коэффициентов переноса в основном использовались приближенные полуэмпирические формулы и правила смешения [183, 184]. Подобный подход не всегда корректно учитывает возбуждение внутренних степеней свободы молекул (электронные, колебательные и вращательные) и атомов (электронные), что может значительно влиять на тепловые потоки. Например, расхождение между получаемыми результатами по тепловым потокам при сравнении с данными телеметрии может достигать 100 % и более [185], что требует дальнейшей работы в части развития точных теоретиче-

ских методов. В высокотемпературных течениях особенно важен учет электронного возбуждения.

В большинстве работ XX в. атомы предполагались бесструктурными частицами, а внутренняя энергия молекул рассчитывалась лишь с учетом колебательных и вращательных степеней свободы (за исключением работ [186, 187]). Это происходило, в том числе, в связи с отсутствием данных о наборе возможных электронных уровней атомов, число которых до энергии ионизации, вообще говоря, неограниченно; также свою роль играло большое количество вычислительных ресурсов, требуемое при проведении расчетов статистических сумм и коэффициентов переноса. Корректный учет электронного возбуждения начался в начале 2000-х годов в работах коллег из университета Бари [188, 189] (для равновесной плазмы) и в работах Санкт-Петербургской школы неравновесной аэромеханики [80–83] (в однотемпературном приближении). Интересным результатом стал вывод поправки к формуле Эйкена, позволяющей учесть влияние электронного возбуждения [83]:

$$f_{\text{int}} = \begin{cases} 1.328, & T < 3000 \text{ K}, \\ 1.42, & 3000 < T < 25000 \text{ K}. \end{cases} \quad (39)$$

Здесь  $f_{\text{int}}$  — фактор Эйкена [190], учитывающий вклад внутренних степеней свободы в коэффициент теплопроводности. В оригинальной работе Эйкена  $f_{\text{int}} = 1$ . В работе Гиршфельдера [186] было предложено значение  $f_{\text{int}} = 1.328$ , хорошо себя зарекомендовавшее для умеренных температур. Формула (39) обеспечивает хорошее согласие с точным расчетом в широком диапазоне условий.

Анализ процессов переноса, проведенный в [80, 84, 191], показал, что при высоких температурах вклад электронного возбуждения в теплоемкости и коэффициенты теплопроводности становится существенным. Дальнейшим развитием указанного направления стало построение поуровневой модели, учитывающей электронное состояние каждого компонента смеси [101]. Особенностью модели является учет того факта, что для электронно-возбужденных частиц с ростом электронной энергии за счет увеличения радиуса орбиты внешней электронной оболочки происходит изменение линейного размера частицы [101], причем изменение носит немонотонный характер.

Разработанные теоретические модели применялись для моделирования плоской ударной волны в условиях летного эксперимента Fire II [106]. Было показано, что параметры потока сильно зависят как от выбора модели химических процессов, так и от выбора подхода кинетической теории: в противоположность результатам, полученным в двухтемпературном приближении, за фронтом ударной волны молярные доли атомов, рассчитанные в поуровневой модели, демонстрировали монотонное поведение. Было показано, что в рассматриваемых условиях двухтемпературные модели неприменимы для корректного прогнозирования радиационного нагрева. Дальнейшее внедрение точных моделей требует оптимизации и ускорения численных алгоритмов расчета поуровневых коэффициентов переноса.

*3.4. Модели локально равновесных течений.* Локально равновесные течения реализуются при условии

$$\tau_{\text{tr}} < \tau_{\text{int}} < \tau_{\text{react}} \ll \theta, \quad (40)$$

т.е. когда все физико-химические процессы протекают на временных масштабах, много меньших гидродинамического масштаба. Исследованиям равновесных течений реагирующих газов с учетом ионизации посвящены работы [85–90, 192].

При термодинамическом методе исследования равновесного состава ионизованных газовых смесей обычно использовались алгебраические системы, включающие уравнения Саха [193], условия электронейтральности и сохранения ядер. Решение этих систем во многих случаях удается осуществить лишь с использованием различных упрощений и аппроксимаций. При этом не всегда удается определить влияние начального состояния смеси на ее равновесный состав. Статистическое описание равновесных состояний позволяет значительно упростить расчет равновесного состава плазмы.

В монографии [85] подробно описаны статистические модели, позволяющие получить равновесные функции распределения частиц в идеальных газах с физико-химическими процессами даже в тех случаях, когда результаты их взаимодействия при столкновениях требуют дополнительного исследования.

Используя эти статистические модели, удалось получить равновесные функции распределения микрочастиц в смесях одноатомных газов с многократной ионизацией (см. [88]). Эти распределения соответствуют максимуму энтропии при условиях сохранения энергии, чисел ядер  $\tilde{n}_k$  каждого химического элемента, присутствующего в системе, и всех электронов (свободных и связанных) в единице объема.

В работе [88] соответствующие этим функциям распределения концентрации свободных электронов  $n_{e^-}$ , а также атомов и ионов различных химических сортов ( $k = 1, \dots, k_*$ ) с зарядами  $+c$  были представлены в виде

$$n_{e^-} = Z_{e^-}(T) y, \quad (41)$$

$$n_{kc} = Z_{kc}(T) x_k y^{N_k - c}, \quad k = 1, \dots, k_*, \quad c = 0, \dots, N_k, \quad (42)$$

где  $x_k > 0$  ( $k = 1, \dots, k_*$ ) и  $y > 0$ .

Здесь  $Z_{e^-}(T)$  и  $Z_{kc}(T)$  — статистические суммы соответствующих частиц при определенном значении температуры. Множители  $x_k$  в формулах (42) указывают на присутствие ядер определенного химического элемента в соответствующих частицах. Различные степени множителя  $y$  в формулах (41) и (42) указывают на числа электронов в этих частицах. При этом учитывается, что число электронов в нейтральных атомах  $k$ -го сорта совпадает с номером  $N_k$  соответствующего элемента в периодической системе Д. И. Менделеева.

Если начальное состояние идеальной смеси одноатомных газов известно, соотношения (41) и (42) позволяют свести задачу определения равновесного состава смеси при любой температуре к решению системы уравнений

$$\sum_{c=0}^{N_k} n_{kc}(T) = \tilde{n}_k^{(0)}, \quad k = 1, \dots, k_*, \quad (43)$$

$$\sum_{k=1}^{k_*} \sum_{c=0}^{N_k} n_{kc}(T) (N_k - c) + \tilde{n}_{e^-}(T) = \sum_{k=1}^{k_*} \tilde{n}_k^{(0)} N_k, \quad (44)$$

где  $\tilde{n}_k^{(0)}$  — начальная плотность атомов  $k$ -го сорта.

Подстановка выражений (41) и (42) в уравнения (43) и (44) позволяет получить выражения

$$x_k = \tilde{n}_k^{(0)} / \sum_{c=0}^{N_k} Z_{kc}(T) y^{N_k - c}, \quad (45)$$

и свести решение задачи к определению множителя  $y$  из уравнения

$$f(T, y) = \sum_{k=1}^{k_*} \tilde{n}_k^{(0)} N_k, \quad (46)$$

левая часть которого получается в результате подстановки формул (41) и (42) в левую часть уравнения (44), а также замены параметра  $x_k$  выражением (45).

В работе [88] было показано, что уравнение (46) при любой температуре  $T$  имеет единственное положительное решение. При этом существует возможность использовать графический метод, что еще упрощает исследование равновесного состава многократной ионизированной смеси.

Равновесные статистические распределения, о которых говорилось выше, могут быть использованы не только в неподвижной смеси одноатомных газов с многократной ионизацией, но и в локально-равновесных потоках подобных сред (см., например, [89, 90]).

Эти распределения могут также рассматриваться как нулевое приближение метода Чепмена — Энскога при описании неравновесных течений ионизирующихся газов [194].

**4. Исследование течений смесей с углекислым газом.** С 60-х годов прошлого века возрастал интерес к неравновесным процессам в углекислом газе, связанный с его ключевой ролью в лазерных технологиях, создании теплозащиты летательных аппаратов, предназначенных для спуска в атмосфере Марса, и экологических проблемах Земли. Исследованиями кинетики неравновесного  $\text{CO}_2$  занимаются многие научные группы с использованием различных подходов. Основная трудность моделирования связана со структурой молекулы  $\text{CO}_2$ , которая с одной стороны линейна, но при этом обладает тремя колебательными модами (симметричной, деформационной и асимметричной). Это дает более 8 тыс. колебательных состояний молекулы и еще большее количество различных видов обмена колебательной энергией.

Поуровневое моделирование является точным инструментом для наиболее детальной оценки влияния различных кинетических процессов. Однако при изучении колебательной релаксации  $\text{CO}_2$  необходимо решать несколько тысяч уравнений, что является вычислительно сложным и ограничивает применимость подхода 0-мерными (0-D) и одномерными (1-D) задачами. Для уменьшения вычислительных затрат часто учитывают не все колебательные состояния  $\text{CO}_2$ . В работах [53, 55, 56, 92] представлены исследования одномерного потока  $\text{CO}_2$  вдоль линии торможения, где колебательная энергия была ограничена 3 эВ, что значительно меньше энергии диссоциации. В работе [195] предложена модель неравновесной плазмы, где на основе модели Фридмана [196] рассматриваются лишь 28 колебательных состояний молекулы  $\text{CO}_2$ . Другим способом уменьшения числа уравнений, развиваемым в работах [197, 198], является группирование колебательных состояний в одно комбинированное состояние с использованием двухмодового подхода, при этом в выражении для колебательной энергии отбрасывают ангармонические члены.

Широкое применение в CFD получили двухтемпературные модели вследствие их вычислительной эффективности. Однако в случае  $\text{CO}_2$  они не учитывают различные колебательные моды и разные скорости обмена колебательной энергией между ними [93]. Более реалистичные многотемпературные модели, учитывающие обмен

энергией между асимметричной и объединенной симметрично-деформационной модами  $\text{CO}_2$ , были разработаны в [142, 199] в рамках обобщенного метода Чепмена — Энского и предлагают алгоритмы для расчета транспортных коэффициентов. Данные модели применялись для моделирования ударно-нагретых течений в смесях с  $\text{CO}_2$  [200], и двумерного моделирования потоков около орбитального аппарата, конуса и сферы [31, 38]. Одним из ограничений этих моделей является то, что релаксационный член в уравнении колебательной энергии записывается в упрощенной форме Ландау — Теллера, неприменимой для межмодового колебательного обмена.

Несмотря на эффективность многотемпературных моделей, требуется их тщательная верификация. В работах [94, 95, 99] были рассмотрены две задачи о 0-D-релаксации невязкого газа: 1) чистого  $\text{CO}_2$  и 2) смеси  $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{O}_2/\text{C}/\text{O}$ . Было выполнено сравнение результатов моделирования при произвольных начальных отклонениях от равновесия, полученных в рамках поуровневого подхода, традиционных многотемпературных моделей и нового гибридного многотемпературного подхода. Ниже представлены основные результаты данных работ.

*4.1. Поуровневая модель (STS).* Рассмотрим задачу о пространственно однородной релаксации. Как отмечалось выше, молекулы  $\text{CO}_2$  обладают тремя колебательными модами, это значит, что их колебательная энергия зависит от трех квантовых чисел  $i_1, i_2, i_3$ . Для каждого набора квантовых чисел нужно записать свое уравнение для заселенностей:

$$\frac{\partial n_{i_1, i_2, i_3}}{\partial t} = R_{i_1, i_2, i_3}^{\text{vibr}} + R_{i_1, i_2, i_3}^{\text{react}}. \quad (47)$$

Данное уравнение дополнялось уравнением сохранения полной энергии для чистого газа и уравнениями типа (5) и (6) без пространственных производных для смеси.

Сложная структура молекулы  $\text{CO}_2$  приводит к большому количеству различных обменов колебательной энергией, которые можно разделить на несколько основных групп процессов энергообменов и химических реакций для смесей с углекислым газом:

1.  **$\text{VT}_m$  и  $\text{VT}_c$  обмены** между поступательными и колебательными степенями свободы молекул в результате столкновения с частицей сорта  $M$ , внутреннее состояние которой не меняется. Учитывались только одноквантовые переходы, как наиболее вероятные. Часто при моделировании неравновесных течений  $\text{CO}_2$  ограничиваются рассмотрением только переходов  $\text{VT}_2$  [53, 91, 195], так как их скорости значительно выше, чем скорости обмена  $\text{VT}_1$  и  $\text{VT}_3$ .
2. **Многоквантовые межмодовые  $\text{VV}_{1-2}$ ,  $\text{VV}_{2-3}$  и  $\text{VV}_{1-2-3}$  обмены** внутри одной молекулы  $\text{CO}_2$ . Эти процессы выбраны исходя из наименьших изменений энергии при переходе:  $\Delta\varepsilon_{\text{VV}_{1-2}} = 10.54 \text{ см}^{-1}$ ;  $\Delta\varepsilon_{\text{VV}_{2-3}} = 359.96 \text{ см}^{-1}$ ;  $\Delta\varepsilon_{\text{VV}_{1-2-3}} = 349.42 \text{ см}^{-1}$ . В то время как обмен  $\text{VV}_{1-2}$  носит почти резонансный характер, в других межмодовых переходах часть энергии передается в поступательную моду, но изменение энергии значительно меньше, чем при  $\text{VT}$ -переходах (например,  $\Delta\varepsilon_{\text{VT}_2} = 667.25 \text{ см}^{-1}$ ). Малое изменение энергии обуславливает высокую вероятность этих энергетических обменов.
3. **Внутримодовые  $\text{VV}_m$  и  $\text{VV}_c$  обмены** колебательными квантами в каждой  $m$ -й моде молекулы  $\text{CO}_2$  и при столкновении двухатомных молекул одного сорта.

4. Межмолекулярные переходы  $VV_{3-CO}$ ,  $VV_{1-2-CO}$ ,  $VV_{2-CO}$  и  $VV_{1-O_2}$  с участием колебательных мод  $CO_2$  и двухатомных частиц, и колебательные обмены энергией при столкновении двухатомных молекул разных сортов  $VV_{c-d}$ .
5. Реакции химических превращений — диссоциация, рекомбинация и обменные реакции.

Поуровневые коэффициенты скорости переходов колебательной энергии рассчитывались по модели Шварца — Славского — Герцфельда [201] с поправками, введенными в [94]. В недавних работах [96, 100, 202] было сделано обобщение на случай молекул  $CO_2$  более надежной модели FHO (Force Harmonic Oscillator model), описывающей колебательные энергообмены в двухатомных молекулах. Применение данной модели в поуровневых расчетах вычислительно чрезвычайно затратно, но приемлемо в многотемпературном моделировании. Коэффициенты скорости диссоциации молекул углекислого газа и обменных реакций рассчитывались с использованием моделей [57, 109], позволяющих учитывать колебательные состояния как реагентов, так и продуктов реакций. Широко применяемая модель Маррона — Тринора [149] использовалась для описания диссоциации двухатомных молекул с равновесными коэффициентами скорости из работ [144, 203]. В табл. 1 приведены уравнения всех групп процессов и соответствующие модели коэффициентов скорости, которые использовались в расчетах. Отметим, что для однокомпонентного газа кинетическая схема ограничена  $VT_m$ ,  $VV_m$ ,  $VV_{1-2}$ ,  $VV_{2-3}$  и  $VV_{1-2-3}$  переходами.

4.2. Гибридная многотемпературная модель (HMT). Многотемпературные модели обычно основаны на предположении о быстрых внутримодовых обменах  $VV$  [30]. Если обмены  $VV_1$ ,  $VV_2$ ,  $VV_3$ ,  $VV_{CO}$ ,  $VV_{O_2}$  происходят в масштабе времени поступательной и вращательной релаксации, то справедливо следующее соотношение для характерных времен процессов:

$$\begin{aligned} \tau_{tr} < \tau_{rot} < \tau_{VV_m} \ll \tau_{VV_{1-2}} \sim \tau_{VT_m} \sim \tau_{VV_{2-3}} \sim \tau_{VV_{1-2-3}} \sim \tau_{VV_{3-CO}} \sim \\ \sim \tau_{VV_{1-2-CO}} \sim \tau_{VV_{1-O_2}} \sim \tau_{VT_m} < \tau_{react} \sim \theta, \quad m = 1, 2, 3, CO, O_2. \end{aligned} \quad (48)$$

При этом условии для модели ангармонического осциллятора колебательное распределение молекул  $CO_2$  представляет собой четырехтемпературное распределение Тринора [95]:

$$\begin{aligned} n_{i_1, i_2, i_3}(T, T_1, T_2, T_3) = \frac{n_{CO_2} s_{i_1, i_2, i_3}}{Z_{CO_2}^v(T, T_1, T_2, T_3)} \times \\ \times \exp\left(-\frac{\varepsilon_{i_1, i_2, i_3} - (i_1 \varepsilon_{1,0,0} + i_2 \varepsilon_{0,1,0} + i_3 \varepsilon_{0,0,1})}{k_B T} - \frac{i_1 \varepsilon_{1,0,0}}{k_B T_1} - \frac{i_2 \varepsilon_{0,1,0}}{k_B T_2} - \frac{i_3 \varepsilon_{0,0,1}}{k_B T_3}\right), \end{aligned} \quad (49)$$

здесь  $s_{i_1, i_2, i_3}$  — статистический вес;  $Z_{CO_2}^v(T, T_1, T_2, T_3)$  — многотемпературная колебательная статистическая сумма [95];  $\varepsilon_{1,0,0}$ ,  $\varepsilon_{0,1,0}$ ,  $\varepsilon_{0,0,1}$  — энергии первых колебательных уровней соответствующей моды с невозбужденными уровнями остальных мод. Стоит отметить, что распределение (49) позволяет учесть различие между колебательными температурами мод и дает возможность включить важные механизмы релаксации, которыми часто пренебрегают в традиционных многотемпературных моделях.

Основная система уравнений выводится из (23)–(26) с поправкой на невязкий газ и 0-мерность задачи, но для каждой колебательной моды записывается свое уравнение для числа колебательных квантов:

$$\frac{\partial \rho_{\text{CO}_2} W_m}{\partial t} = R_m^w, \quad m = 1, 2, 3, \quad (50)$$

где

$$\rho_{\text{CO}_2} W_m(T, T_1, T_2, T_3) = \sum_{i_1, i_2, i_3} i_m n_{i_1, i_2, i_3}, \quad m = 1, 2, 3. \quad (51)$$

Релаксационные члены в гибридной модели рассчитываются согласно (30) и (31) путем осреднения поуровневых релаксационных членов, исключая из них быстрые процессы  $VV_m$  и  $VV_c$ :

$$R_m^w = \sum_{i_1, i_2, i_3} i_m (R_{i_1, i_2, i_3}^{\text{vibr}} + R_{i_1, i_2, i_3}^{\text{react}}), \quad m = 1, 2, 3, \quad (52)$$

$$R_c^w = \sum_{i_c} i_c (R_{i_c}^{\text{vibr}} + R_{i_c}^{\text{react}}), \quad c = \text{CO}, \text{O}_2, \quad (53)$$

$$R_{\text{CO}_2}^{\text{react}} = \sum_{i_1, i_2, i_3} R_{i_1, i_2, i_3}^{\text{react}}, \quad (54)$$

$$R_c^{\text{react}} = \sum_{i_c} R_{i_c}^{\text{react}}, \quad c = \text{CO}, \text{O}_2. \quad (55)$$

Преимущества этой модели обсуждаются ниже, в разделе 4.4.

*4.3. Упрощенные многотемпературные модели.* Наряду с гибридной многотемпературной моделью были рассмотрены две упрощенные модели. В классических многотемпературных моделях переходами  $VT_1$  и  $VT_3$  в симметричной и асимметричной модах обычно пренебрегают из-за отсутствия экспериментальных измерений соответствующих времен релаксации. Кроме того, полагая, что переходы колебательной энергии между симметричными и деформационными модами  $VV_{1-2}$  происходят быстрее, чем другие межмодовые процессы  $VV_{m-k}$ , можно ввести общую колебательную температуру для объединенной (симметрично-деформационной) моды  $\text{CO}_2$ ,  $T_{12}$ . В этом случае набор определяющих уравнений (23)–(26) и (50) сокращается, так как вместо двух отдельных уравнений релаксации для  $W_1$  и  $W_2$  мы получаем одно уравнение для среднего числа колебательных квантов в объединенной моде,  $W_{12}$  [91, 95]:

$$\rho_{\text{CO}_2} W_{12}(T, T_{12}, T_3) = \sum_{i_1, i_2, i_3} (2i_1 + i_2) n_{i_1, i_2, i_3}. \quad (56)$$

Вышеупомянутую модель в последующем обсуждении будем называть RMT I (Reduced Multi-Temperature model). Для этой модели набор макроскопических переменных включает:  $T$ ,  $T_{12}$ ,  $T_3$ ,  $T_c^v$  ( $c = \text{CO}, \text{O}_2$ ),  $n_c$  ( $c = \text{CO}_2, \text{CO}, \text{O}_2, \text{O}, \text{C}$ ). Релаксационные члены в уравнениях сохранения колебательных квантов рассчитываются с использованием традиционного подхода Ландау — Теллера с временами релаксации, предложенными в экспериментальных исследованиях [204]. Модель Маррона — Тринора [149] использовалась для описания диссоциации молекул  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$

Таблица 1. Кинетическая схема

Процесс	Уравнение*	STS	HMT	RMT I	RMT II
VT <sub>1</sub>	CO <sub>2</sub> (i <sub>1</sub> )+M ↔ CO <sub>2</sub> (i <sub>1</sub> ± 1)+M	SSH	STSa	...	...
VT <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> (i <sub>2</sub> )+M ↔ CO <sub>2</sub> (i <sub>2</sub> ± 1)+M	"	"	LT	LT
VT <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> (i <sub>3</sub> )+M ↔ CO <sub>2</sub> (i <sub>3</sub> ± 1)+M	"	"	...	...
VT <sub>CO</sub>	CO(i)+M ↔ CO(i ± 1)+M	"	"	"	LT
VT <sub>O<sub>2</sub></sub>	O <sub>2</sub> (i)+M ↔ O <sub>2</sub> (i ± 1)+M	"	"	"	"
VV <sub>1-2</sub>	CO <sub>2</sub> (i <sub>1</sub> , i <sub>2</sub> )+M ↔ CO <sub>2</sub> (i <sub>1</sub> ± 1, i <sub>2</sub> ± 2)+M	"	"	...	...
VV <sub>2-3</sub>	CO <sub>2</sub> (i <sub>2</sub> , i <sub>3</sub> )+M ↔ CO <sub>2</sub> (i <sub>2</sub> ± 3, i <sub>3</sub> ± 1)+M	"	"	LT	...
VV <sub>1-2-3</sub>	CO <sub>2</sub> (i <sub>1</sub> , i <sub>2</sub> , i <sub>3</sub> )+M ↔ CO <sub>2</sub> (i <sub>1</sub> ± 1, i <sub>2</sub> ± 1, i <sub>3</sub> ± 1)+M	"	"	"	...
VV <sub>1</sub>	CO <sub>2</sub> (i <sub>1</sub> )+CO <sub>2</sub> (k <sub>1</sub> ) ↔ CO <sub>2</sub> (i <sub>1</sub> ± 1)+CO <sub>2</sub> (k <sub>1</sub> ± 1)	"	...	...	...
VV <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> (i <sub>2</sub> )+CO <sub>2</sub> (k <sub>2</sub> ) ↔ CO <sub>2</sub> (i <sub>2</sub> ± 1)+CO <sub>2</sub> (k <sub>2</sub> ± 1)	"	...	...	...
VV <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> (i <sub>3</sub> )+CO <sub>2</sub> (k <sub>3</sub> ) ↔ CO <sub>2</sub> (i <sub>3</sub> ± 1)+CO <sub>2</sub> (k <sub>3</sub> ± 1)	"	...	...	...
VV <sub>CO</sub>	CO(i)+CO(k) ↔ CO(i ± 1)+CO(k ± 1)	"	...	...	...
VV <sub>O<sub>2</sub></sub>	O <sub>2</sub> (i)+O <sub>2</sub> (k) ↔ O <sub>2</sub> (i ± 1)+O <sub>2</sub> (k ± 1)	"	...	...	...
VV <sub>CO-O<sub>2</sub></sub>	CO(i)+O <sub>2</sub> (k) ↔ CO(i ± 1)+O <sub>2</sub> (k ± 1)	"	STSa	LT	LT
VV <sub>3-CO</sub>	CO <sub>2</sub> (i <sub>3</sub> )+CO(k) ↔ CO <sub>2</sub> (i <sub>3</sub> ± 1)+CO(k ± 1)	"	"	"	"
VV <sub>1-2-CO</sub>	CO <sub>2</sub> (i <sub>1</sub> , i <sub>2</sub> )+CO(k) ↔ CO <sub>2</sub> (i <sub>1</sub> ± 1, i <sub>2</sub> ± 1)+CO(k ± 1)	"	"	"	"
VV <sub>2-CO</sub>	CO <sub>2</sub> (i <sub>2</sub> )+CO(k) ↔ CO <sub>2</sub> (i <sub>2</sub> ± 3)+CO(k ± 1)	"	"	...	...
VV <sub>1-O<sub>2</sub></sub>	CO <sub>2</sub> (i <sub>1</sub> )+O <sub>2</sub> (k) ↔ CO <sub>2</sub> (i <sub>1</sub> ± 1)+O <sub>2</sub> (k ± 1)	"	"	LT	LT
DR <sub>CO<sub>2</sub></sub>	CO <sub>2</sub> (i <sub>1</sub> , i <sub>2</sub> , i <sub>3</sub> )+M ↔ CO(i)+O+M	[57]	"	MT	MT
DR <sub>CO</sub>	CO(i)+M ↔ C+O+M	MT	"	"	"
DR <sub>O<sub>2</sub></sub>	O <sub>2</sub> (i)+M ↔ O+O+M	"	"	"	"
ER <sub>1</sub>	CO <sub>2</sub> (i <sub>1</sub> , i <sub>2</sub> , i <sub>3</sub> )+O ↔ CO(i)+O <sub>2</sub> (k)	[109]	"	AL	AL
ER <sub>2</sub>	CO(i)+O ↔ O <sub>2</sub> (k)+C	"	"	"	"
ER <sub>3</sub>	CO(i)+CO(k) ↔ CO <sub>2</sub> (i <sub>1</sub> , i <sub>2</sub> , i <sub>3</sub> )+C	"	"	"	"

\* У молекул CO<sub>2</sub> приведены только квантовые числа, которые меняются при столкновении.

Обозначения: STS — поуровневая модель, HMT — гибридная многотемпературная модель, RMT I и RMT II — упрощенные многотемпературные модели, SSH — модель описания колебательных переходов [201], LT — уравнение Ландау — Теллера, MT — модель Маррона — Тринора [149], STSa — средние поуровневые релаксационные члены, AL — закон Аррениуса.

с параметром  $U = \infty$  и равновесными коэффициентами скорости диссоциации из работ [144, 203]. Реакции химического обмена моделировались с использованием одностепенной модели закона Аррениуса с параметрами из тех же источников, а соответствующие члены связи, обусловленные химическими реакциями, не включались в уравнения релаксации колебательной энергии.

Дальнейшее упрощение многотемпературной модели возможно в предположении быстрых межмодовых обменов в молекулах CO<sub>2</sub>. В этом случае колебательные моды CO<sub>2</sub> не различаются, а релаксация происходит в основном за счет VT-обмена и переходов между частицами различных химических сортов. Эту простейшую многотемпературную модель с одной общей колебательной температурой для молекул углекислого газа  $T_v^{CO_2}$  будем далее называть RMT II. Такой подход аналогичен многотемпературным моделям, широко используемым в смесях двухатомных газов [30, 145]. В RMT II колебательная релаксация описывается в рамках подхода Ландау — Теллера, тогда как химические реакции моделируются аналогично случаю RMT I. Обобщенный список моделей, используемых в расчетах, приведен в табл. 1.

4.4. *Преимущества и недостатки теоретических моделей.* Прежде всего отметим, что поуровневая модель наиболее детально описывает колебательно-химиче-

скую кинетику и позволяет выявить ключевые механизмы релаксации. Еще одним преимуществом поуровневого подхода является то, что связь колебательной релаксации и химических реакций (CVCV) осуществляется естественным образом, без использования упрощающих предположений и феноменологических моделей. Таким образом, при отсутствии экспериментальных данных поуровневое моделирование можно рассматривать как эталонное. Единственным недостатком модели является ее низкая вычислительная эффективность.

Классические многотемпературные модели (RMT I и II) намного более эффективны в численном отношении, но имеют множество ограничений. Прежде всего, для их реализации необходимы данные о временах колебательной релаксации для всех неравновесных процессов. Хотя некоторые эксперименты доступны для  $VT_2$ ,  $VV_{2-3}$ ,  $VV_{1-2-3}$ , а также некоторых межмолекулярных переходов [204–207], достоверные данные о переходах  $VT_1$ ,  $VT_3$ ,  $VV_{1-2}$  отсутствуют. Кроме того, экстраполяция существующих экспериментальных результатов на более широкий диапазон температур не всегда оправдана. Следующая проблема заключается в том, что применимость подхода Ландау – Теллера (LT) для моделирования межмодовых и межмолекулярных переходов требует тщательной оценки в условиях сильного отклонения от равновесия [96]. Другая проблема касается точного моделирования колебательно-химической связи. Применимость известных моделей CVCV [149, 150] для многоатомных газов с разными температурами колебательных мод в литературе не обсуждалась и нуждается в обосновании. Наконец, модель RMT II вообще не способна учесть какие-либо межмодовые колебательные переходы в  $CO_2$  и возбуждение отдельных мод  $CO_2$ .

Гибридная многотемпературная модель (НМТ) с осредненными релаксационными членами на основе поуровневых имеет много преимуществ по сравнению с моделями STS и RMT. В НМТ-подходе газодинамика описывается в рамках сокращенного набора определяющих уравнений по сравнению с поуровневой моделью. Тем не менее поуровневая кинетика отражается в самосогласованно полученных релаксационных членах; кроме того, отсутствуют проблемы с химико-колебательной связью и недостающими временами релаксации для различных процессов. Еще одним преимуществом является возможность использования моделей НМТ с различными колебательными распределениями (Больцмана [30, 145], Тринора [49, 141] и еще более сложными распределениями Гордица [75, 156]). В заключение отметим, что гибридный подход сочетает в себе преимущества детального и точного STS-моделирования с эффективностью многотемпературных моделей. Результаты показывают, что модель НМТ может быть весьма перспективной для численного моделирования 2-D и 3-D течений.

*4.5. Результаты исследования нульмерной колебательной релаксации однокомпонентного  $CO_2$  и смеси.* Первая задача о релаксации однокомпонентного  $CO_2$  без химических превращений рассматривалась с различных позиций [94, 95]:

- Были рассмотрены два тестовых случая, когда в начальный момент времени температура газа выше колебательной температуры молекул и, наоборот, газ колебательно возбужден, но имеет низкую температуру. При этом начальная колебательная температура трех мод была одинакова.
- В поуровневом моделировании рассматривались различные кинетические схемы, были выполнены оценки вкладов энергообменов в релаксационный процесс.

- Было выполнено сравнение результатов моделирования с полным колебательным спектром и упрощенными [53, 195].
- Поуровневые расчеты сравнивались с многотемпературными.

Для обоих температурных условий доминирующими процессами являются  $VT_1$ ,  $VT_2$ ,  $VV_{1-2}$  и  $VV_{1-2-3}$  обмены. Важным результатом является то, что вкладом внутримодовых  $VV_m$ -переходов можно пренебречь. Расчет данных процессов является наиболее ресурсоемким.

Было показано, что в отсутствие химических превращений ограничение колебательного спектра порогом в 3 эВ не влияет на решение, если учитывать все колебательные состояния ниже этой энергии. Это позволяет значительно сократить вычислительные затраты. Модель [195], основанная на наборе выделенных состояний, неприменима для высокотемпературных режимов и может использоваться только в температурных условиях, когда возбуждение симметричной и деформационной мод не влияет на термодинамические функции.

На рис. 3 показано изменение температуры газа в зависимости от времени для различных подходов. Гибридная многотемпературная модель показала близкое значение температуры к поуровневому подходу, разница не превышает 3%. Использование более простой многотемпературной модели с соотношением Ландау — Теллера дает довольно плохое согласие с решением STS во всей расчетной области. Также были выполнены расчеты с гибридной моделью с объединенными симметричной и деформационной модами (желтые линии на графиках), где  $T_1 = T_2 = T_{12}$ . Здесь можно отметить хорошее согласие с результатами STS в начальной и конечной фазах релаксации, но в средней части модель приводит к существенной недооценке или переоценке температуры газа.

Отметим, что модель НМТ не дает большого преимущества с точки зрения вычислительных затрат при решении системы жестких обыкновенных уравнений. С одной стороны, усилия по вычислению матрицы Якоби в НМТ-подходе существенно сокращаются, так как система включает десятки уравнений вместо нескольких тысяч. С другой — реализация осреднения поуровневых релаксационных членов

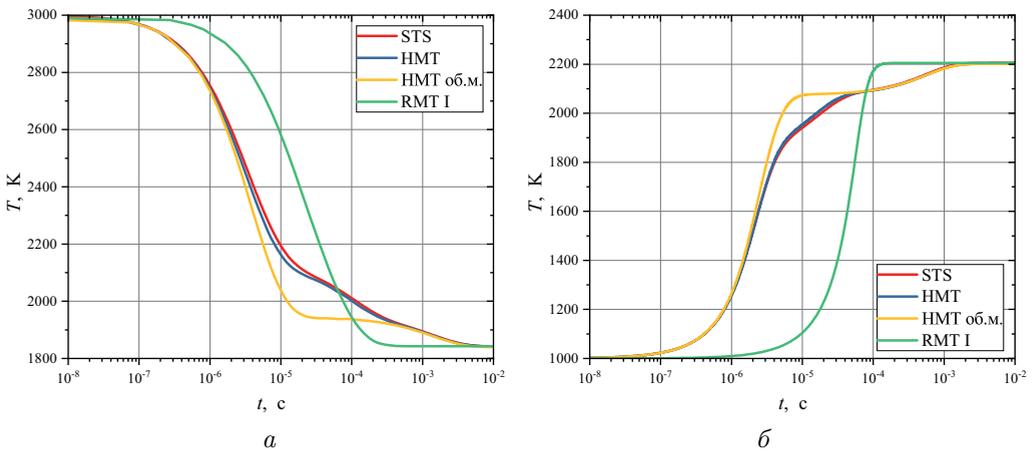


Рис. 3. Эволюция температуры газа для начальных температурных условий:  $a - T^{(0)} = 3000$  К,  $T_v^{(0)} = 1000$  К, ангармонический осциллятор;  $b - T^{(0)} = 1000$  К,  $T_v^{(0)} = 3000$  К, гармонический осциллятор.

требует вычисления коэффициентов скорости для всех энергетических переходов и реакций, что довольно затратно по времени и ресурсам. Таким образом, для однокомпонентного газа численные затраты по реализации моделей STS и НМТ сравнимы.

Вторая задача — исследование колебательной и химической релаксации изначально чистого  $\text{CO}_2$  для различных температурных условий с использованием разных подходов. На рис. 4 и 5 представлены результаты моделирования: изменение температуры и относительных числовых плотностей компонент смеси. Результаты сравнения показывают отличное совпадение решений, полученных в рамках подходов STS и НМТ. Можно отметить, что упрощенные модели RMT могут обеспечить удовлетворительную точность только при отдельных условиях, в то же время модель НМТ можно рассматривать как универсальную, подходящую для условий с произвольным отклонением от термодинамического равновесия.

Использование обрезанного колебательного спектра  $\text{CO}_2$  в случае смеси показало рост погрешности вследствие существенного влияния верхних колебательных состояний на химические процессы.

Время расчета для пятикомпонентной смеси, позволяющее оценить численную эффективность гибридного подхода по сравнению с упрощенными многотемпературными моделями и STS-подходом, приведено в табл. 2. В многокомпонентных смесях число колебательных переходов и химических реакций очень велико. Это приводит к непозволительно низкой эффективности модели STS, учитывающей каждое колебательное состояние молекул. Подход НМТ обеспечивает решение на два порядка быстрее. Традиционные многотемпературные подходы (RMT) примерно в 30 раз быстрее, чем НМТ, однако их точность значительно ниже. Поэтому подход НМТ можно рекомендовать для моделирования сильнонеравновесных потоков  $\text{CO}_2$  в широком спектре условий.

Таблица 2. Сравнение времени счета для различных моделей

Модель	Время, с	
	$T^{(0)} > T_v^{(0)}$	$T^{(0)} < T_v^{(0)}$
STS	556 875	516 735
НМТ	6 504	5 766
RMT I	261	178
RMT II	215	116

**5. Разработка собственных программных продуктов и оптимизация моделирования с помощью машинного обучения.** Для использования разработанных научным коллективом моделей в инженерных расчетах были разработаны программные комплексы KAPPA (Kinetic Approach to Physical Processes in Atmospheres) 118 и PAINEt (Planet Atmosphere Investigator of Non-Equilibrium Thermodynamics) [119, 208] для расчета макропараметров, коэффициентов переноса и потоковых членов в различных задачах газодинамики с учетом влияния сильной неравновесности, химических реакций, ионизации и электронного возбуждения. Программный комплекс PAINEt включает в себя базу данных физических свойств 21 атома и молекулы, а также их всевозможные электронные и электронно-колебательные состояния (всего более 12000); а также базу данных химических реакций (всего более

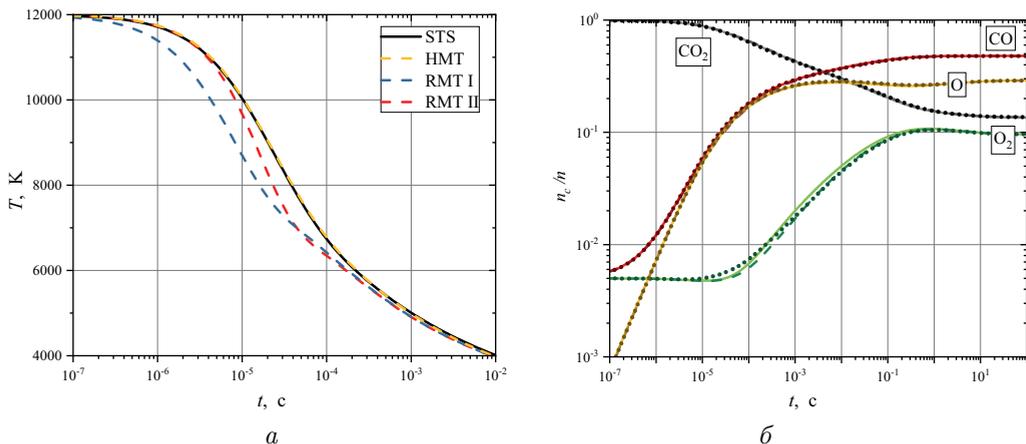


Рис. 4. Эволюция температуры газа (а) и состава смеси (б) для начальных температурных условий:  $T^{(0)} = 12000$  К,  $T_v^{(0)} = 6000$  К, ангармонический осциллятор. На б: STS — сплошные линии, HMT — пунктирные линии, RMT II — точки.

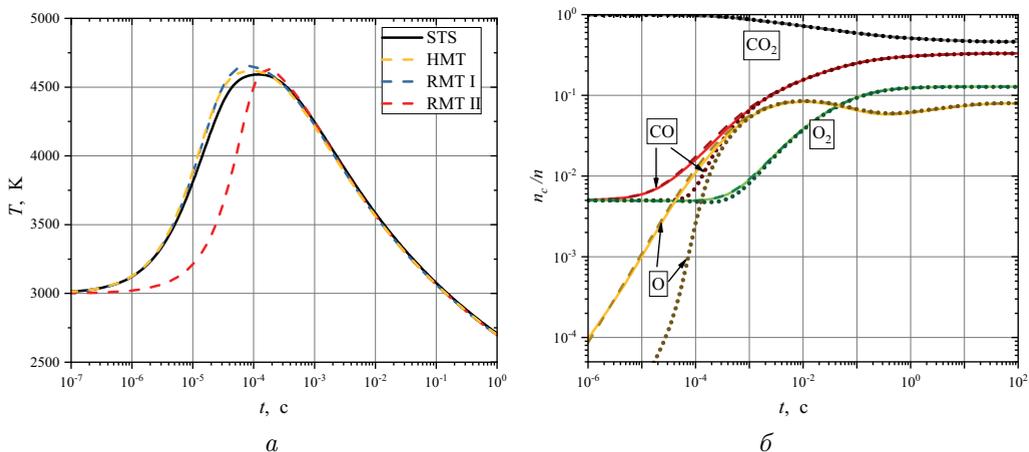


Рис. 5. Эволюция температуры газа (а) и состава смеси (б) для начальных температурных условий:  $T^{(0)} = 3000$  К,  $T_v^{(0)} = 6000$  К, гармонический осциллятор. На б: STS — сплошные линии, HMT — пунктирные линии, RMT II — точки.

2200, в том числе поуровневые реакции, зависящие от электронных, колебательных и электронно-колебательных уровней). Для моделирования структуры ударной волны в вязких течениях многоатомных газов разработан программный комплекс SW-NSF-Solver [97, 98], основанный на методе конечных объемов и точных алгоритмах расчета коэффициентов переноса в многоатомных газах. За последние десять лет коллективом зарегистрировано более 10 программ для ЭВМ и баз данных. Программные продукты KAPPA и SW-NSF-Solver находятся в свободном доступе и могут использоваться заинтересованными исследователями для решения научных задач.

Новым направлением работы научной школы стали междисциплинарные исследования возможностей использования методов искусственного интеллекта для

оптимизации ресурсоемких расчетов кинетики и процессов переноса. Исследование поддержано грантом СПбГУ «Машинное обучение в задачах неравновесной аэромеханики». С целью ускорения расчетов, производимых программными комплексами, была показана возможность использования машинного обучения при расчете физических свойств и коэффициентов переноса смесей газов с учетом электронного возбуждения. Указанный подход позволяет использовать обученную нейронную сеть для проведения моментальных точных расчетов коэффициентов переноса для смесей с произвольно задаваемым на вход вектором значений, состоящим из молярных долей компонентов смеси, а также температуры и давления газа, и выходным вектором из требуемых коэффициентов переноса и(или) иных физических параметров [209]. По результатам указанных исследований в настоящий момент разрабатывается программный модуль, предоставляющий удобный пользовательский интерфейс для работы с современными библиотеками машинного обучения для использования в современных задачах гидроаэромеханики.

В работах [210, 211] рассматривалась применимость ряда методов машинного обучения в поуровневом моделировании скорости колебательной релаксации в смесях компонентов воздуха. Были проанализированы различные стратегии, даны рекомендации по выбору методов. Так, одним из перспективных методов вычисления скорости релаксации в двухатомных газах является алгоритм  $k$ -NN ( $k$ -ближайших соседей). Однако полученные результаты не удается использовать для многоатомных газов из-за высокой размерности системы.

*Таблица 3. Затраты времени ( $T$ , с) на решение задачи о пространственно однородной релаксации (0-D) и о течении за ударной волной (1-D) в  $\text{CO}_2$*

Подходы	0-D	1-D
Поуровневая модель	1507	2310
Гибридная 4-T модель	982	1270
Нейронная сеть	148	190

*Примечание.* Различные подходы: поуровневый, гибридный, многотемпературный, нейросетевой.

Для оптимизации поуровневого моделирования углекислого газа были предложены эффективные алгоритмы распараллеливания и методы регрессии для расчета коэффициентов скорости переходов колебательной энергии [212, 213]. Наиболее перспективным оказался нейросетевой подход, предложенный в [131], для расчета скорости колебательной релаксации в гибридных моделях, описанных в предыдущем разделе. Так, при использовании нейронной сети скорость решения пространственно однородной задачи и одномерной задачи о течении за фронтом плоской ударной волны в  $\text{CO}_2$  увеличилась более чем на порядок, в то время как гибридный подход дал сокращение затрат примерно в два раза (табл. 3) [131]. При этом погрешность решения не превышает 5%. Ожидается, что в двумерных и трехмерных задачах при учете химических реакций, а также при использовании точных, но вычислительно сложных моделей коэффициентов скорости реакций выигрыш будет еще более существенным.

**6. О признании научной школы.** Школа неравновесной аэромеханики Санкт-Петербургского университета получила широкое признание в России и за рубежом. В 1973 г. за работы по динамике разреженных газов С. В. Валландеру

с коллективом ученых была присуждена Государственная премия СССР. За научные заслуги и заслуги в области образования в нашей стране С. В. Валландер был награжден орденом Ленина (1961). В 1976 г. за цикл работ в области физико-химической аэродинамики С. В. Валландеру была присуждена Университетская премия (посмертно). В 1977 г. опубликована книга С. В. Валландера, Е. А. Нагнибеда, М. А. Рыдалевской «Некоторые вопросы кинетической теории химически реагирующей смеси газов» [17], также удостоенная Университетской премии. Позднее еще два цикла работ получили премии Санкт-Петербургского университета: в 2005 г. коллективу авторов (Е. В. Кустова, Е. А. Нагнибеда, М. А. Рыдалевская) была присуждена первая премия СПбГУ «За научные труды», а в 2021 г. премию «За вклад в науку молодых исследователей» получили А. А. Косарева, О. В. Кунова, М. А. Мехоношина. Члены научного коллектива неоднократно приглашались для чтения лекций и научной работы в университеты Франции, Италии, Германии, Бельгии, Бразилии. Среди сотрудников научной школы — члены редколлегий известных журналов: «Журнал технической физики», «Фундаментальная и прикладная гидрофизика», «Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия», «Физико-химическая кинетика в газовой динамике», «Journal of Theoretical and Applied Mechanics», приглашенные редакторы журналов «Plasma Source Science and Technology», «Fluids, Frontiers in Physics».

Исследования коллектива поддерживаны многочисленными грантами (за последние 10 лет выполнялись работы по 9 грантам СПбГУ, проектам Европейского космического агентства, мегагранту Минобрнауки РФ, гранту Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС», проектам Комитета по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга, 11 грантам РФФИ и 4 грантам РНФ, включая гранты РФФИ и РНФ для молодых ученых). За 10 лет опубликовано более 150 статей в ведущих научных российских и зарубежных журналах, защищены 10 кандидатских диссертаций. Проведены 2 научные школы для молодых ученых, 1 всероссийская и 3 международные конференции. Студенты и аспиранты кафедры участвуют в научных проектах и работах по грантам, выступают с докладами на всероссийских и международных конференциях, проходят стажировки в российских и зарубежных научных центрах; многие получают стипендии Правительства РФ и Президента РФ (6 персональных стипендий за последние 3 года), побеждают в конкурсах Комитета по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга.

**7. О роли журнала «Вестник СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия» в развитии научной школы.** Хотелось бы отметить особую роль журнала в формировании и развитии школы неравновесной аэромеханики СПбГУ. На протяжении более 60 лет, начиная с первых работ С. В. Валландера [11, 15, 16] с коллегами и учениками, научный коллектив неизменно публикует свои результаты в «Вестнике». В журнале проходят апробацию первые работы студентов и аспирантов, публикуются результаты ведущих ученых, биографические очерки о наших коллегах. За последние 20 лет коллектив научной школы опубликовал в «Вестнике» более 40 работ по исследованиям процессов переноса в сильнонеравновесных средах [24, 81, 82, 106, 115, 117, 147, 180, 214, 215], колебательно-химической кинетике [107, 112, 113, 120–124, 127, 128, 137, 216, 217], моделям равновесного ионизованного и реагирующего газа [86, 87, 89, 192], модельным кинетическим уравнениям [218], кинетике многоатомных молекул [97, 152, 153, 160, 177, 212, 213, 219, 220], развитию методов машинного обучения в неравновесной аэромеханике [131, 210]. Плодотвор-

ное сотрудничество с журналом «Вестник СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия» во многом способствует успехам научной школы.

**8. Заключение.** В работе проведен обзор основных направлений деятельности научной школы неравновесной аэромеханики, основанной С. В. Валландером в 50-е годы прошлого века. Кратко обсуждаются результаты, опубликованные в более чем 200 статьях, монографиях, учебных пособиях. За прошедшие годы школа подготовила десятки известных ученых в области физико-химической аэродинамики, достигла больших успехов в разработке строгих математических методов моделирования неравновесных течений, применении новых подходов для исследования современных задач неравновесной аэромеханики, создании программных средств и развитии инновационных направлений. Коллектив научной школы гордится своими учениками, многие из которых внесли значительный вклад в развитие отечественной науки, способствуют применению научных знаний при решении важных прикладных задач, а также работают в вузах и воспитывают новые поколения специалистов.

## Литература

1. Кустова Е. В., Нагнибеда Е. А. К 90-летию кафедры гидроаэромеханики СПбГУ. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **6** (64), вып. 4, 702–706 (2019).
2. Нагнибеда Е. А., Рыдалевская М. А. Сергей Васильевич Валландер. К столетию со дня рождения. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **4** (62), вып. 2, 345–354 (2017).
3. Синкевич Г. И., Назаров А. И. (ред.). *Математический Петербург. История, наука, достопримечательности. Справочник-путеводитель*. Санкт-Петербург, Образовательные проекты (2018).
4. Лунев В. В. *Гиперзвуковая аэродинамика*. Москва, Машиностроение (1975).
5. Черный Г. Г. *Газовая динамика*. Москва, Наука (1988).
6. Валландер С. В. Численное определение аэродинамических характеристик некоторых крыльев конечного размаха. *Вестник Ленинградского университета. Серия 1. Математика. Механика. Астрономия* **19**, 106–112 (1959).
7. Валландер С. В. Расчет обтекания решетки профилей. *Доклады АН СССР* **82** (3), 345–348 (1952).
8. Валландер С. В. Протекание жидкости в турбине. *Доклады АН СССР* **84** (4), 673–676 (1952).
9. Валландер С. В. О применении метода особенностей в расчете течений жидкости в радиально-осевых турбинах. *Доклады АН СССР* **123** (3), 413–416 (1958).
10. Валландер С. В. Новые кинетические уравнения в теории одноатомных газов. *Доклады АН СССР* **131** (1), 58–60 (1960).
11. Валландер С. В., Белова А. В. Интегральные кинетические уравнения для смеси газов с внутренними степенями свободы. *Вестник Ленинградского университета. Серия 1. Математика. Механика. Астрономия* **7**, 81–86 (1961).
12. Валландер С. В. Уравнения и постановка задач в аэродинамике разреженных газов. В: *Аэродинамика разреженных газов*. Т. 1, 7–37. Ленинград (1963).
13. Enskog D. Über die grundgleichungen in der kinetischen theorie der flüssigkeiten und der gase. *Arkiv for Mat.* **21A** (13) (1928).
14. Grad H. Principles of the kinetic theory of gases. In: *Thermodynamik der Gase/Thermodynamics of Gases*, 205–294, Springer (1958).
15. Валландер С. В., Нагнибеда Е. А. Общая постановка задач об описании релаксационных процессов в газах с внутренними степенями свободы. *Вестник Ленинградского университета. Серия 1. Математика. Механика. Астрономия* **13**, 77–91 (1963).
16. Валландер С. В., Егорова И. А., Рыдалевская М. А. Равновесное распределение как решение кинетических уравнений для смеси газов с внутренними степенями свободы и химическими реакциями. *Вестник Ленинградского университета. Серия 1. Математика. Механика. Астрономия* **7**, 57–70 (1964).
17. Валландер С. В., Нагнибеда Е. А., Рыдалевская М. А. *Некоторые вопросы кинетической теории химически реагирующей смеси газов*. Ленинград (1977).

18. Филиппов Б. В. Кинетическое уравнение адсорбционного монослоя. *Доклады АН СССР* **150** (2), 290–293 (1963).
19. Barantsev R. G. Some problems of gas-solid surface interaction. *Progress in Aerospace Sciences* **13**, 1–80 (1972).
20. Лаптев В. А., Нагнибеда Е. А. Условия для макропараметров на границе пограничного слоя в колебательно-неравновесном газе. *Вестник Ленинградского университета. Серия 1. Математика. Механика. Астрономия* **19**, 78–84 (1979).
21. Алексеева Е. В., Баранцев Р. Г., Шатров А. В. Соединение температурных асимптотик в пограничном слое. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 1. Математика. Механика. Астрономия* **8**, 96–99 (1996).
22. Мирошин Р. Н. О лучевой модели взаимодействия атомов разреженного газа с поверхностью. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 1. Математика. Механика. Астрономия* **1**, 74–79 (1997).
23. Аксенова О. А., Халидов И. А. *Шероховатость поверхности в аэродинамике разреженного газа: фрактальные и статистические модели*. Санкт-Петербург, Изд-во ВВМ (2004).
24. Шакурова Л. А., Кустова Е. В. Граничные условия для макропараметров однокомпонентного газа с учетом колебательной дезактивации на твердой стенке. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **9** (67) вып. 2, 366–377 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.216>
25. Shakurova L., Kustova E. State-specific boundary conditions for nonequilibrium gas flows in slip regime. *Physical Review E* **105** (3), 034126 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.105.034126>
26. Филиппов Б. В., Христинич В. В. Кинетические уравнения динамики разреженного газа в дивергентной форме. В: *Физическая механика. Динамические процессы в газах и твердых телах*, 7–18. Ленинград, Изд-во Ленингр. ун-та (1980).
27. Филиппов Б. В. Неравновесные процессы в механике неоднородных сред. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 1. Математика. Механика. Астрономия* **3**, 127–131 (1998).
28. Нагнибеда Е. А., Кустова Е. В. *Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов*. Санкт-Петербург, Изд-во С.-Петерб. ун-та (2003).
29. Кустова Е. В., Мехоношина М. А. *Основные математические преобразования в кинетической теории газов*. Санкт-Петербург, Изд-во С.-Петерб. ун-та (2017).
30. Nagnibeda E., Kustova E. *Nonequilibrium Reacting Gas Flows. Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag (2009).
31. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Shevelev Y. D., Syzranova N. G. Comparison of different models for non-equilibrium CO<sub>2</sub> flows in a shock layer near a blunt body. *Shock Waves* **21**, 273–287 (2011). <https://doi.org/10.1007/s00193-011-0324-0>
32. Shevelev Y. D., Syzranova N. G., Kustova E. V., Nagnibeda E. A. Numerical simulation of hypersonic flows around space vehicles descending in the Martian atmosphere. *Math. Models Comput. Simul.* **3**, 205–224 (2011). <https://doi.org/10.1134/S2070048211020104>
33. Шевелев Ю. Д., Сызранова Н. Г., Нагнибеда Е. А., Кустова Е. В. О влиянии объемной вязкости на гиперзвуковое обтекание затупленных тел углекислым газом. *Доклады Академии наук* **462**, 45–47 (2015). <https://doi.org/10.7868/S0869565215130101>
34. Шоев Г. В., Бондарь Е. А., Облапенко Г. П., Кустова Е. В. Разработка и апробация методики численного моделирования термически неравновесных диссоциирующих течений в ANSYS Fluent. *Теплофизика и аэромеханика* **23** (2), 159–171 (2016).
35. Molchanova A. N., Kustova E. V., Kashkovsky A. V., Bondar Ye. A. Probabilities for DSMC modelling of CO<sub>2</sub> vibrational kinetics. *AIP Conference Proceedings* **1786**, 050019 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4967569>
36. Кунова О. В., Шоев Г. В., Кудрявцев А. Н. Численное моделирование неравновесных течений на основе поуровневого описания в коммерческих пакетах программ. *Теплофизика и аэромеханика* **24** (1), 7–18 (2017).
37. Shoev G., Oblapenko G., Kunova O., Mekhonoshina M., Kustova E. Validation of vibration-dissociation coupling models in hypersonic non-equilibrium separated flows. *Acta Astronautica* **144**, 147–159 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2017.12.023>
38. Kosareva A., Shoev G. Numerical simulation of a CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, O, C mixture: Validation through comparisons with results obtained in a ground-based facility and thermochemical effects. *Acta Astronautica* **160**, 461–478 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.01.029>
39. Gorbachev Yu., Kunova O., Shoev G. A non-equilibrium dissociation and vibrational relaxation model for computational fluid dynamics simulations of flows with shock waves. *Physics of Fluids* **33** (12), 126105 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0062628>

40. Nagnibeda E. A., Kustova E. V. *Transport properties of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> for nonequilibrium flows*. Scientific and Technical Reports ESA STR-247, European Space Agency (2005).
41. Nagnibeda E. A., Kustova E. V. *Transport properties of nonequilibrium gas flows. Models and applications*. Scientific and Technical Reports ESA STR-248, European Space Agency (2005).
42. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Giordano D. *Mutual influence between flow compressibility and chemical-reaction rates in gas mixtures*. Scientific and Technical Reports ESA STR-255, European Space Agency (2008).
43. Kustova E., Giordano D. Cross-coupling effects in chemically non-equilibrium viscous compressible flows. *Chem. Phys.* **379** (1–3), 83–91 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2010.11.009>
44. Chikhaoui A., Dudon J. P., Kustova E. V., Nagnibeda E. A. Transport properties in reacting mixture of polyatomic gases. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **247** (1–4), 526–552 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(97\)00392-0](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(97)00392-0)
45. Chikhaoui A., Kustova E. V. Effect of strong excitation of the CO<sub>2</sub> asymmetric mode on transport properties. *Chemical Physics* **216** (3), 297–315 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(97\)00017-7](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(97)00017-7)
46. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Chauvin A. State-to-state nonequilibrium reaction rates. *Chem. Phys.* **248** (2–3), 221–232 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00213-X](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00213-X)
47. Capitelli M., Colonna G., Giordano D., Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Tuttafesta M., Bruno D. The influence of state-to-state kinetics on transport properties in a nozzle flow. *Матем. моделирование* **11** (3), 45–59 (1999).
48. Armenise I., Capitelli M., Kustova E. V., Nagnibeda E. A. Influence of nonequilibrium kinetics on heat transfer and diffusion near re-entering body. *J. Thermophys. Heat Transfer* **13** (2), 210–218 (1999). <https://doi.org/10.2514/2.6438>
49. Chikhaoui A., Dudon J. P., Genieys S., Kustova E. V., Nagnibeda E. A. Multitemperature kinetic model for heat transfer in reacting gas mixture flows. *Physics of Fluids* **12** (1), 220–232 (2000). <https://doi.org/10.1063/1.870302>
50. Aliat A., Chikhaoui A., Kustova E. V. Nonequilibrium kinetics of a radiative CO flow behind a shock wave. *Physical Review E* **68** (5), 056306 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.68.056306>
51. Aliat A., Kustova E. V., Chikhaoui A. State-to-state reaction rates in gases with vibration-electronic-dissociation coupling: the influence on a radiative shock heated CO flow. *Chemical Physics* **314** (1–3), 37–47 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.01.016>
52. Orsini A., Rini P., Taviani V., Fletcher D., Kustova E. V., Nagnibeda E. A. State-to-state simulation of nonequilibrium nitrogen stagnation line flows: Fluid dynamics and vibrational kinetics. *J. Thermophys. Heat Transfer* **22** (3), 390–398 (2008). <https://doi.org/10.2514/1.34545>
53. Armenise I., Kustova E. State-to-state models for CO<sub>2</sub> molecules: From the theory to an application to hypersonic boundary layers. *Chem. Phys.* **415**, 269–281 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.01.034>
54. Armenise I., Reynier P., Kustova E. Advanced models for vibrational and chemical kinetics applied to Mars entry aerothermodynamics. *J. Thermophys. Heat Transfer* **30** (4), 705–720 (2016). <https://doi.org/10.2514/1.T4708>
55. Armenise I., Kustova E. Mechanisms of coupled vibrational relaxation and dissociation in carbon dioxide. *J. Phys. Chem. A* **122**, 5107–5120 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b03266>
56. Armenise I., Kustova E. Effect of asymmetric mode on CO<sub>2</sub> state-to-state vibrational-chemical kinetics. *J. Phys. Chem. A* **122** (44), 8709–8721 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b07523>
57. Kustova E., Savelev A., Armenise I. State-resolved dissociation and exchange reactions in CO<sub>2</sub> flows. *J. Phys. Chem. A* **123** (49), 10529–10542 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b08578>
58. Pietanza L. D., Guaitella O., Aquilanti V., Armenise I., Bogaerts A., Capitelli M., Colonna G., Guerra V., Engeln R., Kustova E., Lombardi A., Palazzetti F., Silva T. Advances in non-equilibrium CO<sub>2</sub> plasma kinetics: a theoretical and experimental review. *European Physical Journal D* **75** (9), 237 (2021). <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-021-00226-0>
59. Josyula E., Kustova E. V., Vedula P. Self-diffusion of vibrational states: Impact on the heat transfer in hypersonic flows. *AIP Conference Proceedings* **1628**, 1253–1260 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4902735>
60. Josyula E., Kustova E., Vedula P., Burt J. M. Influence of state-to-state transport coefficients on surface heat transfer in hypersonic flows. *Proceedings of 52<sup>nd</sup> Aerospace Sciences Meeting, AIAA 2014-0864* (2014). <https://doi.org/10.2514/6.2014-0864>
61. Josyula E., Burt J. M., Kustova E. V., Vedula P., Mekhonoshina M. State-to-state kinetic modeling of dissociating and radiating hypersonic flows. *Proceedings of 53<sup>rd</sup> Aerospace Sciences Meeting, AIAA 2015-0475* (2015). <https://doi.org/10.2514/6.2015-0475>

62. Gimelshein S.F., Wysong I.J., Fangman A.J., Andrienko D.A., Kunova O.V., Kustova E.V., Garbacz C., Fossati M., Hanquist K.M. Kinetic and continuum modeling of high-temperature oxygen and nitrogen binary mixtures. *J. Thermophys. Heat Transfer* **36** (2), 399–418 (2022). <https://doi.org/10.2514/1.T6258>
63. Gimelshein S.F., Wysong I.J., Fangman A.J., Andrienko D.A., Kunova O.V., Kustova E.V., Morgado F., Garbacz C., Fossati M., Hanquist K.M. Kinetic and continuum modeling of high-temperature air relaxation. *J. Thermophys. Heat Transfer* **36** (4), 870–893 (2022). <https://doi.org/10.2514/1.T6462>
64. Kustova E., Kremer G.M. Chemical reaction rates and non-equilibrium pressure of reacting gas mixtures in the state-to-state approach. *Chem. Phys.* **445**, 82–94 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.10.019>
65. Kustova E., Kremer G.M. Effect of molecular diameters on state-to-state transport properties: The shear viscosity coefficient. *Chem. Phys. Lett.* **636**, 84–89 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.07.012>
66. Kremer G.M., Kunova O., Kustova E., Oblapenko G. The influence of vibrational state-resolved transport coefficients on the wave propagation in diatomic gases. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **490**, 92–113 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.08.019>
67. Чепмен С., Каулинг Т. *Математическая теория неоднородных газов*, пер. с англ. Москва, ИЛ (1960).
68. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York, J. Wiley & Sons (1954).
69. Ферцигер Дж., Капер Г. *Математическая теория процессов переноса в газах*, пер. с англ. Москва, Мир (1976).
70. Wang-Chang C.S., Uhlenbeck G.E. *Transport phenomena in polyatomic gases*. CM-681, University of Michigan Research Report (1951).
71. Kustova E.V., Nagnibeda E.A. Transport properties of a reacting gas mixture with strong vibrational and chemical nonequilibrium. *Chem. Phys.* **233**, 57–75 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(98\)00092-5](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(98)00092-5)
72. Kustova E.V. On the simplified state-to-state transport coefficients. *Chem. Phys.* **270** (1), 177–195 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(01\)00352-4](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(01)00352-4)
73. Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Alexandrova T.Yu., Chikhaoui A. On the nonequilibrium kinetics and heat transfer in nozzle flows. *Chem. Phys.* **276** (2), 139–154 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(01\)00578-X](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(01)00578-X)
74. Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Alexandrova T.Yu., Chikhaoui A. Nonequilibrium dissociation rates in expanding flows. *Chem. Phys. Lett.* **377** (5–6), 663–671 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01213-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01213-2)
75. Kustova E.V., Nagnibeda E.A. Strong nonequilibrium effects on specific heats and thermal conductivity of diatomic gas. *Chem. Phys.* **208** (3), 313–329 (1996). [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(96\)00106-1](https://doi.org/10.1016/0301-0104(96)00106-1)
76. Chikhaoui A., Nagnibeda E.A., Kustova E.V., Alexandrova T.Yu. Modelling of dissociation-recombination in nozzles using strongly non-equilibrium vibrational distributions. *Chem. Phys.* **263**, 111–126 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00345-1](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00345-1)
77. Kustova E., Oblapenko G. Reaction and internal energy relaxation rates in viscous thermochemically non-equilibrium gas flows. *Phys. Fluids* **27**, 016102 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4906317>
78. Kustova E., Oblapenko G. Mutual effect of vibrational relaxation and chemical reactions in viscous multitemperature flows. *Phys. Rev. E* **93**, 033127 (2016). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.93.033127>
79. Kustova E., Nagnibeda E., Oblapenko G., Savelev A., Sharafutdinov I. Advanced models for vibrational-chemical coupling in multi-temperature flows. *Chem. Phys.* **464**, 1–13 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.10.017>
80. Kustova E.V., Puzyreva L. Transport coefficients in nonequilibrium gas-mixture flows with electronic excitation. *Phys. Rev. E* **80** (4), 046407 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.046407>
81. Истомин В.А., Кустова Е.В. Коэффициенты переноса атомарного азота и кислорода с учетом электронного возбуждения. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **1**, 77–86 (2010).
82. Истомин В.А., Кустова Е.В. Коэффициенты переноса в пятикомпонентных ионизованных смесях азота и кислорода с учетом электронного возбуждения. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **2**, 109–116 (2012).
83. Istomin V.A., Kustova E.V., Mekhonoshina M.A. Eucken correction in high-temperature gases with electronic excitation. *J. Chem. Phys.* **140**, 184311 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4874257>

84. Istomin V. A., Kustova E. V. Transport coefficients and heat fluxes in non-equilibrium high-temperature flows with electronic excitation. *Physics of Plasmas* **24** (2), 022109 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4975315>
85. Рыдалевская М. А. *Статистические и кинетические модели в физико-химической газодинамике*. Санкт-Петербург, Изд-во С.-Петерб. ун-та (2003).
86. Рыдалевская М. А., Морозов А. А. Равновесный состав и скорость звука реагирующих газовых смесей. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **2**, 122–130 (2012).
87. Рыдалевская М. А., Романова М. С. Определение равновесного состава ионизованных одноатомных газов. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **4**, 108–116 (2013).
88. Rydalevskaya M. A. Simplified method for calculation of equilibrium plasma composition. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **476**, 49–57 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.02.025>
89. Романова М. С., Рыдалевская М. А. Интегралы движения и скорость звука в локально равновесных потоках ионизованных одноатомных газов. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **5** (63) вып. 2, 310–320 (2018). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2018.211>
90. Rydalevskaya M. A., Shalamin I. Yu. Reduced description of local equilibrium monatomic oxygen flows with multiple ionization. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1959**, 012042 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1959/1/012042>
91. Kustova E. V., Nagnibeda E. A. On a correct description of a multi-temperature dissociating CO<sub>2</sub> flow. *Chem. Phys.* **321**, 293–310 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.08.026>
92. Armenise I., Kustova E. On different contributions to the heat flux and diffusion in non-equilibrium flows. *Chem. Phys.* **428**, 90–104 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.11.003>
93. Kustova E., Mekhonoshina M., Kosareva A. Relaxation processes in carbon dioxide. *Phys. Fluids* **31**, 046104 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5093141>
94. Kunova O., Kosareva A., Kustova E., Nagnibeda E. Vibrational relaxation of carbon dioxide in state-to-state and multi-temperature approaches. *Physical Review Fluids* **5** (12), 123401 (2020). <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.5.123401>
95. Kosareva A., Kunova O., Kustova E., Nagnibeda E. Four-temperature kinetic model for CO<sub>2</sub> vibrational relaxation. *Physics of Fluids* **33** (1), 016103 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0035171>
96. Kustova E., Mekhonoshina M. Multi-temperature vibrational energy relaxation rates in CO<sub>2</sub>. *Phys. Fluids* **32**, 096101 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0021654>
97. Алексеев И. В., Кустова Е. В. Численное моделирование ударной волны в вязком углекислом газе методом конечных объемов. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **7** (65), вып. 3, 500–510 (2020). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2020.312>
98. Alekseev I., Kustova E. Extended continuum models for shock waves in CO<sub>2</sub>. *Physics of Fluids* **33** (9), 096101 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0062504>
99. Kosareva A., Kunova O., Kustova E., Nagnibeda E. Hybrid approach to accurate modeling of coupled vibrational-chemical kinetics in carbon dioxide. *Physics of Fluids* **34** (2), 026105 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0079664>
100. Kosareva A., Mekhonoshina M., Kustova E. Assessment of multi-temperature relaxation models for carbon dioxide vibrational kinetics. *Plasma Sources Sci. Technol.* **31**, 104002 (2022). <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac91f2>
101. Istomin V., Kustova E. State-specific transport properties of partially ionized flows of electronically excited atomic gases. *Chem. Phys.* **485–486**, 125–139 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2017.01.012>
102. Kustova E. V. Scalar forces/fluxes and reciprocity relations in flows with strong thermal and chemical non-equilibrium. *AIP Conference Proceedings* **1501**, 1078 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4769661>
103. Bruno D., Capitelli M., Kustova E., Nagnibeda E. Non-equilibrium vibrational distribution and transport coefficients of N<sub>2</sub> (v)-N mixtures. *Chem. Phys. Lett.* **308**, 463–472 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00598-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00598-9)
104. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Chikhaoui A. On the accuracy of nonequilibrium transport coefficients calculation. *Chem. Phys.* **270** (3), 459–469 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(01\)00416-5](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(01)00416-5)
105. Kunova O., Kustova E., Mekhonoshina M., Nagnibeda E. Non-equilibrium kinetics, diffusion and heat transfer in shock heated flows of N<sub>2</sub>/N and O<sub>2</sub>/O mixtures. *Chem. Phys.* **463**, 70–81 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.10.004>

106. Истомина В. А., Кустова Е. В., Прутько К. А. Потоки тепла и излучения в сильно неравновесных течениях за ударными волнами. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **9** (67), вып. 4, 705–719 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.412>
107. Савельев А. С., Кустова Е. В. Пределы применимости модели Гринора — Маррона для поуровневых коэффициентов скорости диссоциации  $N_2$  и  $O_2$ . *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **2** (60), вып. 2, 266–277 (2015).
108. Kunova O., Kustova E., Savelev A. Generalized Treanor — Marrone model for state-specific dissociation rate coefficients. *Chem. Phys. Lett.* **659**, 80–87 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.07.006>
109. Kustova E., Savelev A. Generalized model for state-resolved chemical reaction rate coefficients in high-temperature air. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1959** (1), 012033 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1959/1/012033>
110. Kustova E. V., Savelev A. S., Lukasheva A. A. Refinement of state-resolved models for chemical kinetics using the data of trajectory calculations. *Fluid Dynamics* **57** (Suppl. 1), S46–S56 (2022). <https://doi.org/10.1134/S0015462822601243>
111. Kustova E. V., Savelev A. S., Kunova O. V. Rate coefficients of exchange reactions accounting for vibrational excitation of reagents and products. *AIP Conference Proceedings* **1959**, 060010 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5034671>
112. Кустова Е. В., Макаркин Д. В. Определение сечений реакции диссоциации по поуровневым коэффициентам скорости реакции. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **4**, 100–105 (2012).
113. Байков Б. С., Баялина Д. К., Кустова Е. В. Использование обратного преобразования Лапласа для определения поуровневых сечений диссоциации и обменов колебательной энергией. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **3** (61), вып. 4, 663–674 (2016). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2016.416>
114. Baikov B. S., Bayalina D. K., Kustova E. V., Oblapenko G. P. Inverse Laplace transform as a tool for calculation of state-specific cross sections of inelastic collisions. *AIP Conference Proceedings* **1786**, 090005 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4967611>
115. Корниенко О. В., Кустова Е. В. Влияние переменного диаметра молекул на коэффициент вязкости в поуровневом приближении. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **3** (61), вып. 3, 457–467 (2016). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2016.314>
116. Kustova E., Mekhonoshina M., Oblapenko G. On the applicability of simplified state-to-state models of transport coefficients. *Chem. Phys. Lett.* **686**, 161–166 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.08.041>
117. Бечина А. И., Кустова Е. В. Время релаксации вращательной энергии колебательно возбужденных молекул. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **6** (64), вып. 1, 118–130 (2019). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2019.109>
118. Campoli L., Oblapenko G. P., Kustova E. V. KAPPA: Kinetic approach to physical processes in atmospheres library in C++. *Comp. Phys. Comm.* **236**, 244–267 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.10.016>
119. Istomin V. A. PAINEt: An object-oriented software package for simulations of flow-field, transport coefficients and flux terms in non-equilibrium gas mixture flows. *AIP Conference Proceedings* **1959**, 060006 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5034667>
120. Нагнибеда Е. А., Новиков К. А. О роли многоквантовых переходов в поуровневой колебательной кинетике. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **1**, 91–99 (2006).
121. Нагнибеда Е. А., Новиков К. А. О релаксации неравновесных колебательных распределений в диссоциирующем двухатомном газе. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **4**, 30–37 (2007).
122. Мишина А. И., Кустова Е. В. Пространственно однородная релаксация молекул CO с учетом резонансных VE-обменов. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **4** (62), вып. 2, 310–322 (2017). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2017.215>
123. Кунова О. В., Нагнибеда Е. А. Поуровневое описание колебательной и химической релаксации в воздухе. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **3**, 103–112 (2013).

124. Мишин Л. Д., Кустова Е. В. О влиянии многоквантовых обменов на газодинамические параметры в релаксационной зоне за ударной волной. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **3** (61), iss. 2, 300–308 (2016).
125. Kunova O., Kustova E., Mekhonoshina M., Shoev G. Numerical simulation of coupled state-to-state kinetics and heat transfer in viscous non-equilibrium flows. *AIP Conference Proceedings* **1786**, 070012 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4967588>
126. Campoli L., Kunova O., Kustova E., Melnik M. Models validation and code profiling in state-to-state simulations of shock heated air flows. *Acta Astronautica* **175**, 493–509 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.008>
127. Кравченко Д. С., Кустова Е. В., Мельник М. Ю. Моделирование поуровневой кинетики кислорода за отраженными ударными волнами. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **9** (67), вып. 3, 426–439 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.304>
128. Кунова О. В., Нагнибеда Е. А. О влиянии моделей обменных химических реакций на параметры течения воздуха за сильными ударными волнами. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **1** (59), вып. 1, 124–133 (2014).
129. Kunova O., Nagnibeda E. State-to-state description of reacting air flows behind shock waves. *Chem. Phys.* **441**, 66–76 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.07.007>
130. Kunova O., Nagnibeda E. On the influence of state-to-state distributions on exchange reaction rates in shock heated air flows. *Chem. Phys. Lett.* **625**, 121–127 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.02.042>
131. Гориховский В. И., Кустова Е. В. Нейросетевой подход к описанию колебательной кинетики углекислого газа. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **9** (67), вып. 4, 665–678 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.409>
132. Wurster W. H., Treanor C. E., Williams M. J. *Non-equilibrium radiation from shock-heated air*. Technical report, Calspan-Univ. of Buffalo Research Center, Buffalo, New York (1991).
133. 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 emission in shock layer. *J. Thermophys. Heat Transfer* **12** (2), 172–179 (1998). <https://doi.org/10.2514/2.6342>
134. Ibraguimova L. B., Sergievskaya A. L., Levashov V. Yu., Shatalov O. P., Tunik Yu. V., Zabelinskii I. E. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10800 K. *J. Chem. Phys.* **139**, 034317 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4813070>
135. Streicher J. W., Krish A., Hanson R. K. Coupled vibration-dissociation timehistories and rate measurements in shock-heated, nondilute O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> – Ar mixtures from 6000 to 14000 K. *Phys. Fluids* **33**, 056107 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0048059>
136. Baluckram V. T., Fangman A. J., Andrienko D. A. Simulation of oxygen chemical kinetics behind incident and reflected shocks via master equation. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* **37** (1), 198–212 (2023). <https://doi.org/10.2514/1.T6522>
137. Нагнибеда Е. А., Папина К. В. Неравновесная колебательная и химическая кинетика в потоках воздуха в соплах. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **5** (63), вып. 2, 287–299 (2018). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2018.209>
138. Мишина А. И., Кустова Е. В. Кинетика молекул СО с учетом резонансных VE-обменов при неравновесном течении в соплах. *Журнал технической физики* **88** (3), 342–349 (2018). <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.03.45588.2387>
139. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Armenise I., Capitelli M. Non-equilibrium kinetics and heat transfer in O<sub>2</sub>/O mixtures near catalytic surfaces. *J. Thermophys. Heat Transfer* **16** (2), 238–244 (2002). <https://doi.org/10.2514/2.6673>
140. Armenise I., Barbato M., Capitelli M., Kustova E. V. State-to-state catalytic models, kinetics and transport in hypersonic boundary layers. *J. Thermophys. Heat Transfer* **20** (3), 465–476 (2006). <https://doi.org/10.2514/1.18218>
141. Treanor C. E., Rich I. W., Rehm R. G. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange dominated collisions. *J. Chem. Phys.* **48**, 1798 (1968). <https://doi.org/10.1063/1.1668914>
142. Kustova E. V., Nagnibeda E. A. Kinetic model for multi-temperature flows of reacting carbon dioxide mixture. *Chemical Physics* **398**, 111–117 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.05.019>
143. Park C. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions, I: Earth entries. *J. Thermophys. Heat Transfer* **7** (3), 385–398 (1993). <https://doi.org/10.2514/3.431>
144. Park C., Howe J. T., Jaffe R. L., Candler G. V. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions, II: Mars entries. *J. Thermophys. Heat Transfer* **8** (1), 9–23 (1994). <https://doi.org/10.2514/3.496>

145. Park C. *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, J. Wiley & Sons (1990).
146. Landau L. D., Teller E. Theory of monomolecular reactions. *Physik Zeitschrift der Sowjetunion* **10**, 34–38 (1936).
147. Кустова Е. В., Облапенко Г. П. Нормальные напряжения и скорости медленных процессов в многотемпературных потоках газов с химической и колебательной неравновесностью. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **2**, 111–120 (2013).
148. Kustova E., Mekhonoshina M. Novel approach for evaluation of CO<sub>2</sub> vibrational relaxation times. *Chemical Physics Letters* **764**, 138288 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138288>
149. Marrone P. V., Treanor C. E. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels. *Phys. Fluids* **6** (9), 1215–1221 (1963). <https://doi.org/10.1063/1.1706888>
150. Knab O., Frühauf H. H., Messerschmid E. W. Theory and validation of the physically consistent coupled vibration-chemistry-vibration model. *J. Thermophys. Heat Transfer* **9** (2), 219–226 (1995). <https://doi.org/10.2514/3.649>
151. Kunova O., Nagnibeda E., Sharafutdinov I. Non-equilibrium reaction rates in air flows behind shock waves. State-to-state and three-temperature description. *AIP Conference Proceedings* **1786**, 150005 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4967646>
152. Кожаченко А. М., Кустова Е. В. Пространственно однородная колебательная релаксация CO<sub>2</sub> в четырехтемпературном приближении. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **4**, 13–21 (2007).
153. Косарева А. А., Нагнибеда Е. А. Диссоциация и колебательная релаксация в пространственно однородной смеси CO<sub>2</sub>/CO/O. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **3**, вып. 3, 468–480 (2016). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2016.315>
154. Alekseev I. V., Kosareva A. A., Kustova E. V., Nagnibeda E. A. Various continuum approaches for studying shock wave structure in carbon dioxide. *AIP Conference Proceedings* **1959**, 060001 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5034662>
155. Kosareva A., Nagnibeda E., Savelev A. New multi-temperature reaction models for CO<sub>2</sub> containing mixtures and their applications. *Chem. Phys.* **533**, 110718 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110718>
156. Гордиец Б., Осипов А., Шелепин Л. *Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры*. Москва, Наука (1980).
157. Olejniczak J., Candler G. V., Wright M. J., Leyva I., Hornung H. G. Experimental and computational study of high enthalpy double-wedge flows. *J. Thermophys. Heat Transfer* **13** (4), 431–440 (1999). <https://doi.org/10.2514/2.6481>
158. Holden M. Experimental studies of laminar separated flows induced by shock wave/boundary layer and shock/shock interaction in hypersonic flows for CFD validation. *Proceedings of 38<sup>th</sup> Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. AIAA Paper 2000–0930 (2000). <https://doi.org/10.2514/6.2000-930>
159. Holden M., Wadhams T. Code validation study of laminar shock/boundary layer and shock/shock interactions in hypersonic flow, part A: Experimental measurements. *Proceedings of 39<sup>th</sup> Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. AIAA Paper 2001–1031A (2001). <https://doi.org/10.2514/6.2001-1031>
160. Кустова Е. В., Нагнибеда Е. А. Кинетическое описание течений неравновесной реагирующей смеси CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO/C/O в пятитемпературном приближении. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **2**, 19–30 (2010).
161. Hollis B. R., Perkins J. N. Hypervelocity aeroheating measurements in wake of mars mission entry vehicle. *Proceedings of 26<sup>th</sup> AIAA Fluid Dynamics Conference*. AIAA Paper 95–2314 (1995).
162. Hollis B. R., Perkins J. N. High-enthalpy aerothermodynamics of a mars entry vehicle. Part 1: Experimental results. *Journal of Spacecraft and Rockets* **34** (4), 449–456 (1997). <https://doi.org/10.2514/2.3257>
163. Kustova E., Alekseev I., Tan L. Investigation of shock wave structure in CO<sub>2</sub> based on the continuum and DSMC approaches. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1959** (1), 012032 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1959/1/012032>
164. Ern A., Giovangigli V. *Multicomponent Transport Algorithms*. In Ser.: Lecture Notes in Physics, M24. Springer-Verlag (1994).
165. Mandelshtam L. I., Leontovich M. A. On the theory of the sound absorption in liquids. *Russian Journ. Experimental and Theoretical Phys.* **7** (3), 438–449 (1937).
166. Tisza L. Supersonic absorption and Stokes viscosity relation. *Phys. Rev.* **61**, 531–536 (1941). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.61.531>

167. Bruno D., Giovangigli V. Internal energy relaxation processes and bulk viscosities in fluids. *Fluids* **7** (11), 356 (2022). <https://doi.org/10.3390/fluids7110356>
168. Kustova E., Mekhonoshina M., Bechina A., Lagutin S., Voroshilova Yu. Continuum models for bulk viscosity and relaxation in polyatomic gases. *Fluids* **8** (2), 48 (2023). <https://doi.org/10.3390/fluids8020048>
169. Emanuel G. Bulk viscosity of a dilute polyatomic gas. *Phys. Fluids A: Fluid Dynamics* **2**, 2252–2254 (1990). <https://doi.org/10.1063/1.857813>
170. Meador W. E., Miner G. A., Townsend L. W. Bulk viscosity as a relaxation parameter: Fact or fiction? *Phys. Fluids* **8** (1), 258–261 (1996). <https://doi.org/10.1063/1.868833>
171. Cramer M. S. Numerical estimates for the bulk viscosity of ideal gases. *Phys. Fluids* **24**, 066102 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4729611>
172. Kustova E. V., Mekhonoshina M. A. Models for bulk viscosity in carbon dioxide. *AIP Conference Proceedings* **2132**, 150006 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5119646>
173. Wang Y., Ubachs W., Water W. van de. Bulk viscosity of CO<sub>2</sub> from Rayleigh—Brillouin light scattering spectroscopy at 532 nm. *J. Chem. Phys.* **150** (15), 154502 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5093541>
174. Elizarova T., Khokhlov A., Montero S. Numerical simulation of shock wave structure in nitrogen. *Phys. Fluids* **19**, 068102 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2738606>
175. Kustova E. V. On the role of bulk viscosity and relaxation pressure in nonequilibrium flows. *AIP Conference Proceedings* **1084**, 807–812 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3076585>
176. Kosuge S., Aoki K. Shock-wave structure for a polyatomic gas with large bulk viscosity. *Phys. Rev. Fluids* **3**, 023401 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.3.023401>
177. Алексеев И. В., Кустова Е. В. Расчет структуры ударной волны в CO<sub>2</sub> с учетом объемной вязкости. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **4** (62), вып. 4, 642–653 (2017). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2017.412>
178. Kosuge S., Aoki K. Navier—Stokes equations and bulk viscosity for a polyatomic gas with temperature-dependent specific heats. *Fluids* **8** (1), 5 (2023). <https://doi.org/10.3390/fluids8010005>
179. Alsmeyer H. Density profiles in argon and nitrogen shock waves measured by the absorption of an electron beam. *J. Fluid. Mech.* **74** (3), 497–513 (1976). <https://doi.org/10.1017/S0022112076001912>
180. Кустова Е. В., Мехоношина М. А. Релаксационное давление в смеси N<sub>2</sub>—N с учетом неравновесной реакции диссоциации. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **1**, 86–95 (2012).
181. Arima T., Barbera E., Brini F., Sugiyama M. The role of the dynamic pressure in stationary heat conduction of a rarefied polyatomic gas. *Physics Letters A* **378** (36), 2695–2700 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2014.07.031>
182. Taniguchi S., Arima T., Ruggeri T., Sugiyama M. Effect of the dynamic pressure on the shock wave structure in a rarefied polyatomic gas. *Phys. Fluids* **26** (1), 016103 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4861368>
183. Wilke C. R. A viscosity equation for gas mixtures. *J. Chem. Phys.* **18**, 517–519 (1950). <https://doi.org/10.1063/1.1747673>
184. Mason E. A., Saxena S. C. Approximation formula for the thermal conductivity of gas mixtures. *Phys. Fluids* **1** (5), 361–369 (1958). <https://doi.org/10.1063/1.1724352>
185. Суржииков С. Т., Шувалов М. П. Тестирование расчетных данных по радиационному и конвективному нагреву спускаемых космических аппаратов нового поколения (Обзор). *Теплофизика высоких температур* **51** (3), 456–470 (2013).
186. Hirschfelder J. O. Heat conductivity in polyatomic or electronically excited gases. II. *J. Chem. Phys.* **26**, 282–285 (1957). <https://doi.org/10.1063/1.1743285>
187. Capitelli M. Transport properties of partially ionized gases. *J. Phys. Colloque* **38** (C3), 227–237 (1977). <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1977325>
188. Capitelli M., Celiberto R., Gorse C., Laricchiuta A., Minelli P., Pagano D. Electronically excited states and transport properties of thermal plasmas: The reactive thermal conductivity. *Phys. Rev. E* **66**, 016403 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.016403>
189. Capitelli M., Celiberto R., Gorse C., Laricchiuta A., Pagano D., Traversa P. Transport properties of local thermodynamic equilibrium hydrogen plasmas including electronically excited states. *Phys. Rev. E* **69**, 026412 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.69.026412>
190. Eucken E. Über das Wärmeleitvermögen, die Spezifische Wärme und die innere Reibung der Gase. *Physik. Zeitschr.* **14**, 324–332 (1913).
191. Istomin V. A., Oblapenko G. P. Transport coefficients in high-temperature ionized air flows with electronic excitation. *Physics of Plasmas* **25** (1), 013514 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5017167>

192. Богданова Н.В., Рыдалевская М.А. Равновесный состав и физико-химические свойства высокотемпературных воздушных смесей разной плотности. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **4** (62), вып. 2, 273–280 (2017). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2017.211>
193. Saha M.N. LIII. Ionization in the solar chromosphere. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **40** (238), 472–488 (1920). <https://doi.org/10.1080/14786441008636148>
194. Rydalevskaya M.A., Voroshilova Yu.N. Model kinetic equations for multiply ionized gas mixtures. *Frontiers in Astronomy and Space Sciences* **8**, 696328 (2021). <https://doi.org/10.3389/fspas.2021.696328>
195. Kozak T., Bogaerts A. Splitting of CO<sub>2</sub> by vibrational excitation in nonequilibrium plasmas: a reaction kinetics model. *Plasma Sources Science and Technology* **23**, 045004 (2014). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/4/045004>
196. Fridman A. *Plasma Chemistry*. New York, Cambridge University Press (2008).
197. Kotov V. Two-modes approach to the state-to-state vibrational kinetics of CO<sub>2</sub>. *Journal of Physics. In: Atomic, Molecular and Optical Physics* **53** (17), 175104 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ab9d01>
198. Kotov V. Two-modes model of the non-equilibrium plasma chemical dissociation of CO<sub>2</sub>. *Plasma Sources Science and Technology* **30** (5), 055003 (2021). <https://doi.org/10.1088/1361-6595/abf368>
199. Kustova E.V., Nagnibeda E.A. On a correct description of a multi-temperature dissociating CO<sub>2</sub> flow. *Chemical Physics* **321** (3), 293–310 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.08.026>
200. Kosareva A., Nagnibeda E. Vibrational-chemical coupling in mixtures CO<sub>2</sub>/CO/O and CO<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub>/O/C. *J. Phys.: Conf. Ser.* **815** (1), 012027 (2017). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/815/1/012027>
201. Schwartz R.N., Slawsky Z.I., Herzfeld K.F. Calculation of vibrational relaxation times in gases. *J. Chem. Phys.* **20**, 1591 (1952). <https://doi.org/10.1063/1.1700221>
202. Vargas J., Lopez B., Lino da Silva M. Heavy particle impact vibrational excitation and dissociation processes in CO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry A* **125** (2), 493–512 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c05677>
203. McKenzie R.L., Arnold J.O. Experimental and theoretical investigation of the chemical kinetics and non-equilibrium CN radiation behind shock waves in CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-mixtures. *AIAA Paper*, 67–322 (1967).
204. Losev S.A., Kozlov P.V., Kuznetzova L.A., Makarov V.N., Romanenko Yu.V., Surzhikov S.T., Zalugin G.N. Radiation of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-mixture in a shock wave: experiment and modeling. *Proceedings of the Third European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles*, 437–444 (1998).
205. Simpson C.J.S.M., Bridgman K.B., Chandler T.R.D. Shock-tube study of vibrational relaxation in carbon dioxide. *J. Chem. Phys.* **49** (2), 513 (1968). <https://doi.org/10.1063/1.1670105>
206. Taylor R.L., Bitterman S. Survey of vibrational relaxation data for process important in the CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-laser system. *Rev. Mod. Phys.* **41** (1), 26 (1969). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.41.26>
207. Achasov O.V., Ragosin D.S. *Rate Constants of V-V exchange for CO<sub>2</sub>-GDL*. Preprint no. 16. Minsk, Belarus, Institute of Heat and Mass Transfer (1986).
208. Istomin V.A. PAINeT: Similarity criteria and different approaches of kinetic theory. *AIP Conference Proceedings* **2132**, 130005 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5119625>
209. Istomin V., Kustova E. PAINeT: Implementation of neural networks for transport coefficients calculation. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1959**, 012024 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1959/1/012024>
210. Бушмакова М.А., Кустова Е.В. Моделирование скорости колебательной релаксации с помощью методов машинного обучения. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **9** (67), вып. 1, 113–125 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.111>
211. Campoli L., Kustova E., Maltseva P. Assessment of machine learning methods for state-to-state approaches. *Mathematics* **10** (6), 928 (2022). <https://doi.org/10.3390/math10060928>
212. Гориховский В.И., Нагнибеда Е.А. Коэффициенты скорости переходов колебательной энергии при столкновениях молекул углекислого газа: оптимизация вычислений. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **6** (64), вып. 4, 659–670 (2019). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2019.411>
213. Гориховский В.И., Нагнибеда Е.А. Оптимизация моделирования колебательной кинетики углекислого газа в полном поуровневом приближении. *Вестник Санкт-Петербург-*

ского университета. *Математика. Механика. Астрономия* **7** (65), вып. 3, 527–538 (2020). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2020.315>

214. Рыдалевская М. А., Ворошилова Ю. Н. Влияние процессов переноса, выделения и поглощения энергии на вихревые свойства идеальной жидкости. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **2** (60), вып. 4, 639–645 (2015).

215. Кустова Е. В., Кушнер И. А. Расчет коэффициентов переноса в неравновесных смесях реагирующих газов по точным и приближенным формулам. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **2**, 99–106 (2005).

216. Жаркова О. В., Рыдалевская М. А. Моделирование структуры ударных волн в диссоциирующем двухатомном газе. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **4**, 7–12 (2007).

217. Нагнибеда Е. А., Сеницын К. А., Базылевич С. С. Коэффициенты скорости диссоциации в колебательно-неравновесном газе. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **3**, 92–101 (2006).

218. Рыдалевская М. А. Иерархия времен релаксации и модельные кинетические уравнения. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **2**, 55–62 (2010).

219. Рыдалевская М. А., Шумков С. Г., Игнаткова М. Г. Релаксационная газодинамика углекислого газа при умеренных температурах. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **3**, 129–135 (2012).

220. Кустова Е. В., Пузырева Л. А. Удельная теплоемкость колебательно-неравновесного углекислого газа. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **1**, 87–93 (2005).

Статья поступила в редакцию 12 января 2023 г.;  
доработана 14 февраля 2023 г.;  
рекомендована к печати 16 февраля 2023 г.

#### Контактная информация:

Ворошилова Юлия Николаевна — канд. физ.-мат. наук, доц.; [y.voroshilova@spbu.ru](mailto:y.voroshilova@spbu.ru)  
Истомин Владимир Андреевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.; [v.istomin@spbu.ru](mailto:v.istomin@spbu.ru)  
Кунова Ольга Владимировна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.; [o.kunova@spbu.ru](mailto:o.kunova@spbu.ru)  
Кустова Елена Владимировна — д-р физ.-мат. наук, проф.; [e.kustova@spbu.ru](mailto:e.kustova@spbu.ru)  
Нагнибеда Екатерина Алексеевна — д-р физ.-мат. наук, проф.; [e.nagnibeda@spbu.ru](mailto:e.nagnibeda@spbu.ru)  
Рыдалевская Мария Александровна — д-р физ.-мат. наук, проф.; [m.rydalevskaya@spbu.ru](mailto:m.rydalevskaya@spbu.ru)

### Scientific school of non-equilibrium aeromechanics in Saint Petersburg State University\*

*Yu. N. Voroshilova, V. A. Istomin, O. V. Kunova,  
E. V. Kustova, E. A. Nagnibeda, M. A. Rydalevskaya*

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

**For citation:** Voroshilova Yu. N., Istomin V. A., Kunova O. V., Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Rydalevskaya M. A. Scientific school of non-equilibrium aeromechanics in Saint Petersburg State University. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2023, vol. 10 (68), issue 3, pp. 406–456. <https://doi.org/10.21638/spbu01.2023.302> (In Russian)

The review is devoted to the foundation and development of the scientific school of S. V. Vallander at the Leningrad (now St Petersburg) State University. The achievements of the scientific school in the development of the kinetic theory methods for modeling nonequilibrium flows, construction of rigorous self-consistent mathematical models of varying complexity

\*The work is supported by Saint Petersburg State University (Project ID 93022273).

for strong and weak deviations from equilibrium, and the use of the developed models in challenging problems of modern aerodynamics are discussed. Particular attention is paid to the study of non-equilibrium kinetics and transport processes in carbon dioxide, identification of key relaxation mechanisms of polyatomic molecules, derivation of physically based reduced hybrid models, and optimization of non-equilibrium flow numerical simulations using modern machine learning methods. Correct description of electronic excitation in the kinetics and transport processes, models of local equilibrium gas flows with multiple ionization, and features of modeling bulk viscosity in polyatomic gases are discussed.

*Keywords:* non-equilibrium aeromechanics, kinetic equations, physicochemical processes, vibrational-chemical kinetics, transport processes.

## References

1. Kustova E. V., Nagnibeda E. A. On the 90<sup>th</sup> anniversary of the department of hydroaeromechanics of SPbSU. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **6** (64), вып. 4, 702–706 (2019). (In Russian)
2. Nagnibeda E. A., Rydalevskaya M. A. Sergey Vasiljevich Vallander. By the 100<sup>th</sup> anniversary of his birth. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **4** (62), вып. 2, 345–354 (2017). (In Russian)
3. Sinkevich G. I., Nazarov A. I. (eds). *Mathematical Petersburg. History, science, sights. Reference guide*. St. Petersburg, Obrazovatel'nye proekty Publ. (2018).
4. Lunev V. V. *Hypersonic aerodynamics*. Moscow, Mashinostroenie Publ. (1975). (In Russian)
5. Chernyj G. G. *Gas dynamics*. Moscow, Nauka Publ. (1988). (In Russian)
6. Vallander S. V. Numerical determination of aerodynamic characteristics of some wings of finite span. *Vestnik of Leningrad University. Series 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, iss. 19, 106–112 (1959). (In Russian)
7. Vallander S. V. Calculation of the flow around the lattice of profiles. *Reports of the USSR Academy of Sciences* **82** (3), 345–348 (1952). (In Russian)
8. Vallander S. V. Fluid flow in the turbine. *Reports of the USSR Academy of Sciences* **84** (4), 673–676 (1952). (In Russian)
9. Vallander S. V. On the application of the singularity method in the calculation of fluid flows in radial-axial turbines. *Reports of the USSR Academy of Sciences* **123** (3), 413–416 (1958). (In Russian)
10. Vallander S. V. New kinetic equations in the theory of monoatomic gases. *Reports of the USSR Academy of Sciences* **131** (1), 58–60 (1960). (In Russian)
11. Vallander S. V., Belova A. V. Integral kinetic equations for a mixture of gases with internal degrees of freedom. *Vestnik of Leningrad University. Series 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **7**, 81–86 (1961). (In Russian)
12. Vallander S. V. Equations and formulation of problems in the aerodynamics of rarefied gases. In: *Aerodynamics of rarefied gases*. Vol. 1, 7–37, Leningrad (1963). (In Russian)
13. Enskog D. Über die grundgleichungen in der kinetischen theorie der flüssigkeiten und der gase. *Arkiv for Mat.* **21A** (13) (1928).
14. Grad H. Principles of the kinetic theory of gases. In: *Thermodynamik der Gase/Thermodynamics of Gases*, 205–294. Springer (1958).
15. Vallander S. V., Nagnibeda E. A. General statement of the problem of describing relaxation processes in gases with internal degrees of freedom. *Vestnik of Leningrad University. Series 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **13**, 77–91 (1963). (In Russian)
16. Vallander S. V., Egorova I. A., Rydalevskaya M. A. Equilibrium distribution as a solution of kinetic equations for a mixture of gases with internal degrees of freedom and chemical reactions. *Vestnik of Leningrad University. Series 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **7**, 57–70 (1964). (In Russian)
17. Vallander S. V., Nagnibeda E. A., Rydalevskaya M. A. *Some questions of the kinetic theory of a chemically reacting mixture of gases*. Leningrad (1977). (In Russian)
18. Filippov B. V. Kinetic equation of the adsorption monolayer. *Reports of the USSR Academy of Sciences* **150** (2), 290–293 (1963). (In Russian)
19. Barantsev R. G. Some problems of gas-solid surface interaction. *Progress in Aerospace Sciences* **13**, 1–80 (1972).
20. Laptev V. A., Nagnibeda E. A. Conditions for macroparameters at the boundary of the boundary layer in an oscillationally nonequilibrium gas. *Vestnik of Leningrad University. Series 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **19**, 78–84 (1979). (In Russian)

21. Alexeeva E. V., Barantsev R. G., Shatrov A. V. Combination of temperature asymptotics in the boundary layer. *Vestnik of Saint Petersburg University. Series 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **8**, 96–99 (1996). (In Russian)
22. Miroshin R. N. On the ray model of the interaction of rarefied gas atoms with the surface. *Vestnik of Saint Petersburg University. Series 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **1**, 74–79 (1997). (In Russian)
23. Aksenova O. A., Khalidov I. A. *Surface roughness in rarefied gas aerodynamics: fractal and statistical models*. VVM Publ. (2004). (In Russian)
24. Shakurova L. A., Kustova E. V. Boundary conditions for fluid-dynamic parameters of a single-component gas flow with vibrational deactivation on a solid wall. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **9** (67), iss. 2, 366–377 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.216> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University. Mathematics* **55** (2), 249–256 (2022)]. <https://doi.org/10.1134/S1063454122020121>.
25. Shakurova L., Kustova E. State-specific boundary conditions for nonequilibrium gas flows in slip regime. *Physical Review E* **105** (3), 034126 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.105.034126>
26. Filippov B. V., Khristinich V. B. Kinetic equations of rarefied gas dynamics in divergent form. In: *Physical mechanics. Dynamic processes in gases and solids*, 7–18. Leningrad, Leningrad University Press (1980). (In Russian)
27. Filippov B. V. Nonequilibrium processes in the mechanics of inhomogeneous media. *Vestnik of Saint Petersburg University. Ser. 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **3**, 127–131 (1998). (In Russian)
28. Nagnibeda E. A., Kustova E. V. *Kinetic theory of transfer and relaxation processes in flows of nonequilibrium reacting gases*. St. Petersburg, St. Petersburg University Press (2003). (In Russian)
29. Kustova E. V., Mekhonoshina M. A. *Basic mathematical transformations in the kinetic theory of gases*. St. Petersburg, St. Petersburg University Press (2017). (In Russian)
30. Nagnibeda E., Kustova E. *Nonequilibrium Reacting Gas Flows. Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag (2009).
31. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Shevelev Y. D., Syzranova N. G. Comparison of different models for non-equilibrium CO<sub>2</sub> flows in a shock layer near a blunt body. *Shock Waves* **21**, 273–287 (2011). <https://doi.org/10.1007/s00193-011-0324-0>
32. Shevelev Y. D., Syzranova N. G., Kustova E. V., Nagnibeda E. A. Numerical simulation of hypersonic flows around space vehicles descending in the Martian atmosphere. *Math. Models Comput. Simul.* **3**, 205–224 (2011). <https://doi.org/10.1134/S2070048211020104>
33. Shevelev Y. D., Syzranova N. G., Nagnibeda E. A., Kustova E. V. Bulk-viscosity effect on CO<sub>2</sub> hypersonic flow around blunt bodies. *Doklady Akademii nauk* **462**, 45–47 (2015). <https://doi.org/10.7868/S0869565215130101> (In Russian) [Eng. transl.: *Doklady Physics* **60** (5), 207–209 (2015)]. <https://doi.org/10.1134/S1028335815050031>.
34. Shoev G. V., Bondar Y. A., Oblapenko G. P., Kustova E. V. Development and testing of a numerical simulation method for thermally nonequilibrium dissociating flows in ANSYS Fluent. *Teplofizika i aeromehanika* **23** (2), 159–171 (2016). (In Russian) [Eng. transl.: *Thermophysics and Aeromechanics* **23** (2), 151–163 (2016)]. <https://doi.org/10.1134/S0869864316020013>.
35. Molchanova A. N., Kustova E. V., Kashkovsky A. V., Bondar Ye. A. Probabilities for DSMC modelling of CO<sub>2</sub> vibrational kinetics. *AIP Conference Proceedings* **1786**, 050019 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4967569>
36. Kunova O. V., Shoev G. V., Kudryavtsev A. N. Numerical Simulation of Nonequilibrium Flows by Using the State-to-State Approach in Commercial Software. *Teplofizika i aeromehanika* **24** (1), 7–18 (2017). (In Russian) [Eng. transl.: *Thermophysics and Aeromechanics* **24** (1), 7–17 (2017)]. <https://doi.org/10.1134/S0869864317010024>.
37. Shoev G., Oblapenko G., Kunova O., Mekhonoshina M., Kustova E. Validation of vibration-dissociation coupling models in hypersonic non-equilibrium separated flows. *Acta Astronautica* **144**, 147–159 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2017.12.023>
38. Kosareva A., Shoev G. Numerical simulation of a CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, O, C-mixture: Validation through comparisons with results obtained in a ground-based facility and thermochemical effects. *Acta Astronautica* **160**, 461–478 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.01.029>
39. Gorbachev Yu., Kunova O., Shoev G. A non-equilibrium dissociation and vibrational relaxation model for computational fluid dynamics simulations of flows with shock waves. *Physics of Fluids* **33** (12), 126105 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0062628>
40. Nagnibeda E. A., Kustova E. V. *Transport properties of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> for nonequilibrium flows*. Scientific and Technical Reports ESA STR-247, European Space Agency (2005).

41. Nagnibeda E. A., Kustova E. V. *Transport properties of nonequilibrium gas flows. Models and applications*. Scientific and Technical Reports ESA STR-248, European Space Agency (2005).
42. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Giordano D. *Mutual influence between flow compressibility and chemical-reaction rates in gas mixtures*. Scientific and Technical Reports ESA STR-255, European Space Agency (2008).
43. Kustova E., Giordano D. Cross-coupling effects in chemically non-equilibrium viscous compressible flows. *Chem. Phys.* **379** (1–3), 83–91 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2010.11.009>
44. Chikhaoui A., Dudon J. P., Kustova E. V., Nagnibeda E. A. Transport properties in reacting mixture of polyatomic gases. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **247** (1–4), 526–552 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(97\)00392-0](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(97)00392-0)
45. Chikhaoui A., Kustova E. V. Effect of strong excitation of the CO<sub>2</sub> asymmetric mode on transport properties. *Chemical physics* **216** (3), 297–315 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(97\)00017-7](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(97)00017-7)
46. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Chauvin A. State-to-state nonequilibrium reaction rates. *Chem. Phys.* **248** (2–3), 221–232 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00213-X](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00213-X)
47. Capitelli M., Colonna G., Giordano D., Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Tuttafesta M., Bruno D. The influence of state-to-state kinetics on transport properties in a nozzle flow. *Matem. Mod.* **11** (3), 45–59 (1999).
48. Armenise I., Capitelli M., Kustova E. V., Nagnibeda E. A. Influence of nonequilibrium kinetics on heat transfer and diffusion near re-entering body. *J. Thermophys. Heat Transfer* **13** (2), 210–218 (1999). <https://doi.org/10.2514/2.6438>
49. Chikhaoui A., Dudon J. P., Genieys S., Kustova E. V., Nagnibeda E. A. Multitemperature kinetic model for heat transfer in reacting gas mixture flows. *Physics of Fluids* **12** (1), 220–232 (2000). <https://doi.org/10.1063/1.870302>
50. Aliat A., Chikhaoui A., Kustova E. V. Nonequilibrium kinetics of a radiative CO flow behind a shock wave. *Physical review E* **68** (5), 056306 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.68.056306>
51. Aliat A., Kustova E. V., Chikhaoui A. State-to-state reaction rates in gases with vibration-electronic-dissociation coupling: the influence on a radiative shock heated CO flow. *Chemical Physics* **314** (1–3), 37–47 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.01.016>
52. Orsini A., Rini P., Taviani V., Fletcher D., Kustova E. V., Nagnibeda E. A. State-to-state simulation of nonequilibrium nitrogen stagnation line flows: Fluid dynamics and vibrational kinetics. *J. Thermophys. Heat Transfer* **22** (3), 390–398 (2008). <https://doi.org/10.2514/1.34545>
53. Armenise I., Kustova E. State-to-state models for CO<sub>2</sub> molecules: From the theory to an application to hypersonic boundary layers. *Chem. Phys.* **415**, 269–281 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.01.034>
54. Armenise I., Reynier P., Kustova E. Advanced models for vibrational and chemical kinetics applied to Mars entry aerothermodynamics. *J. Thermophys. Heat Transfer* **30** (4), 705–720 (2016). <https://doi.org/10.2514/1.T4708>
55. Armenise I., Kustova E. Mechanisms of coupled vibrational relaxation and dissociation in carbon dioxide. *J. Phys. Chem. A* **122**, 5107–5120 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b03266>
56. Armenise I., Kustova E. Effect of asymmetric mode on CO<sub>2</sub> state-to-state vibrational-chemical kinetics. *J. Phys. Chem. A* **122** (44), 8709–8721 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b07523>
57. Kustova E., Savelev A., Armenise I. State-resolved dissociation and exchange reactions in CO<sub>2</sub> flows. *J. Phys. Chem. A* **123** (49), 10529–10542 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b08578>
58. Pietanza L. D., Guaitella O., Aquilanti V., Armenise I., Bogaerts A., Capitelli M., Colonna G., Guerra V., Engeln R., Kustova E., Lombardi A., Palazzetti F., Silva T. Advances in non-equilibrium CO<sub>2</sub> plasma kinetics: a theoretical and experimental review. *European Physical Journal D* **75** (9), 237 (2021). <https://doi.org/10.1140/epjd/s10053-021-00226-0>
59. Josyula E., Kustova E. V., Vedula P. Self-diffusion of vibrational states: Impact on the heat transfer in hypersonic flows. *AIP Conference Proceedings* **1628**, 1253–1260 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4902735>
60. Josyula E., Kustova E., Vedula P., Burt J. M. Influence of state-to-state transport coefficients on surface heat transfer in hypersonic flows. *Proceedings of 52<sup>nd</sup> Aerospace Sciences Meeting, AIAA 2014-0864* (2014). <https://doi.org/10.2514/6.2014-0864>
61. Josyula E., Burt J. M., Kustova E. V., Vedula P., Mekhonoshina M. State-to-state kinetic modeling of dissociating and radiating hypersonic flows. *Proceedings of 53<sup>rd</sup> Aerospace Sciences Meeting, AIAA 2015-0475* (2015). <https://doi.org/10.2514/6.2015-0475>
62. Gimelshein S. F., Wysong I. J., Fangman A. J., Andrienko D. A., Kunova O. V., Kustova E. V., Garbacz C., Fossati M., Hanquist K. M. Kinetic and continuum modeling of high-temperature

- oxygen and nitrogen binary mixtures. *J. Thermophys. Heat Transfer* **36** (2), 399–418 (2022). <https://doi.org/10.2514/1.T6258>
63. Gimelshein S.F., Wysong I.J., Fangman A.J., Andrienko D.A., Kunova O.V., Kustova E.V., Morgado F., Garbacz C., Fossati M., Hanquist K.M. Kinetic and continuum modeling of high-temperature air relaxation. *J. Thermophys. Heat Transfer* **36** (4), 870–893 (2022). <https://doi.org/10.2514/1.T6462>
64. Kustova E., Kremer G.M. Chemical reaction rates and non-equilibrium pressure of reacting gas mixtures in the state-to-state approach. *Chem. Phys.* **445**, 82–94 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.10.019>
65. Kustova E., Kremer G.M. Effect of molecular diameters on state-to-state transport properties: The shear viscosity coefficient. *Chem. Phys. Lett.* **636**, 84–89 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.07.012>
66. Kremer G.M., Kunova O., Kustova E., Oblapenko G. The influence of vibrational state-resolved transport coefficients on the wave propagation in diatomic gases. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **490**, 92–113 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.08.019>
67. Chapman S., Cowling T. *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*. Cambridge University Press (1991). [Рус. ed.: Chepmen S., Kauling T. *Matematicheskaya teoriya neodnorodnykh gazov*. Moscow, IL Publ. (1960)].
68. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York, J. Wiley & Sons (1954).
69. Ferziger J.H., Kaper H.G. *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*. Amsterdam, London, North-Holland Publ. Co. (1972). [Рус. ed.: Ferciger Dzh., Kaper G. *Matematicheskaya teoriya processov perenosa v gazakh*, Moscow, Mir Publ. (1976)].
70. Wang-Chang C.S., Uhlenbeck G.E. *Transport phenomena in polyatomic gases*. CM-681, University of Michigan Research Report (1951).
71. Kustova E.V., Nagnibeda E.A. Transport properties of a reacting gas mixture with strong vibrational and chemical nonequilibrium. *Chem. Phys.* **233**, 57–75 (1998). [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(98\)00092-5](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(98)00092-5)
72. Kustova E.V. On the simplified state-to-state transport coefficients. *Chem. Phys.* **270** (1), 177–195 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(01\)00352-4](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(01)00352-4)
73. Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Alexandrova T.Yu., Chikhaoui A. On the nonequilibrium kinetics and heat transfer in nozzle flows. *Chem. Phys.* **276** (2), 139–154 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(01\)00578-X](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(01)00578-X)
74. Kustova E.V., Nagnibeda E.A., Alexandrova T.Yu., Chikhaoui A. Nonequilibrium dissociation rates in expanding flows. *Chem. Phys. Lett.* **377** (5–6), 663–671 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01213-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01213-2)
75. Kustova E.V., Nagnibeda E.A. Strong nonequilibrium effects on specific heats and thermal conductivity of diatomic gas. *Chem. Phys.* **208** (3), 313–329 (1996). [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(96\)00106-1](https://doi.org/10.1016/0301-0104(96)00106-1)
76. Chikhaoui A., Nagnibeda E.A., Kustova E.V., Alexandrova T.Yu. Modelling of dissociation-recombination in nozzles using strongly non-equilibrium vibrational distributions. *Chem. Phys.* **263**, 111–126 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00345-1](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00345-1)
77. Kustova E., Oblapenko G. Reaction and internal energy relaxation rates in viscous thermochemically non-equilibrium gas flows. *Phys. Fluids* **27**, 016102 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4906317>
78. Kustova E., Oblapenko G. Mutual effect of vibrational relaxation and chemical reactions in viscous multitemperature flows. *Phys. Rev. E* **93**, 033127 (2016). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.93.033127>
79. Kustova E., Nagnibeda E., Oblapenko G., Savelev A., Sharafutdinov I. Advanced models for vibrational-chemical coupling in multi-temperature flows. *Chem. Phys.* **464**, 1–13 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.10.017>
80. Kustova E.V., Puzyreva L. Transport coefficients in nonequilibrium gas-mixture flows with electronic excitation. *Phys. Rev. E* **80** (4), 046407 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.046407>
81. Istomin V.A., Kustova E.V. Transfer coefficients of atomic nitrogen and oxygen taking into account electronic excitation. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **1**, 77–86 (2010). (In Russian)
82. Istomin V.A., Kustova E.V. Transfer coefficients in five-component ionized mixtures of nitrogen and oxygen taking into account electronic excitation. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **2**, 109–116 (2012). (In Russian)
83. Istomin V.A., Kustova E.V., Mekhonoshina M.A. Eucken correction in high-temperature gases with electronic excitation. *J. Chem. Phys.* **140**, 184311 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4874257>

84. Istomin V. A., Kustova E. V. Transport coefficients and heat fluxes in non-equilibrium high-temperature flows with electronic excitation. *Physics of Plasmas* **24** (2), 022109 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4975315>
85. Rydalevskaya M. A. *Statistical and kinetic models in physico-chemical gas dynamics*. St. Petersburg, St. Petersburg University Press (2003). (In Russian)
86. Rydalevskaya M. A., Morozov A. A. Equilibrium composition and sound velocity of reacting gas mixtures. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **2**, 122–130 (2012). (In Russian)
87. Rydalevskaya M. A., Romanova M. S. Determination of the equilibrium composition of ionized monatomic gases. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **4**, 108–116 (2013). (In Russian)
88. Rydalevskaya M. A. Simplified method for calculation of equilibrium plasma composition. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **476**, 49–57 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.02.025>
89. Romanova M. S., Rydalevskaya M. A. Motion integrals and sound velocity in local equilibrium flows of ionized monatomic gases. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **5** (63), вып. 2, 310–320 (2018). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2018.211>
90. Rydalevskaya M. A., Shalamov I. Yu. Reduced description of local equilibrium monatomic oxygen flows with multiple ionization. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1959**, 012042 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1959/1/012042>
91. Kustova E. V., Nagnibeda E. A. On a correct description of a multi-temperature dissociating CO<sub>2</sub> flow. *Chem. Phys.* **321**, 293–310 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.08.026>
92. Armenise I., Kustova E. On different contributions to the heat flux and diffusion in non-equilibrium flows. *Chem. Phys.* **428**, 90–104 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2013.11.003>
93. Kustova E., Mekhonoshina M., Kosareva A. Relaxation processes in carbon dioxide. *Phys. Fluids* **31**, 046104 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5093141>
94. Kunova O., Kosareva A., Kustova E., Nagnibeda E. Vibrational relaxation of carbon dioxide in state-to-state and multi-temperature approaches. *Physical Review Fluids* **5** (12), 123401 (2020). <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.5.123401>
95. Kosareva A., Kunova O., Kustova E., Nagnibeda E. Four-temperature kinetic model for CO<sub>2</sub> vibrational relaxation. *Physics of Fluids* **33** (1), 016103 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0035171>
96. Kustova E., Mekhonoshina M. Multi-temperature vibrational energy relaxation rates in CO<sub>2</sub>. *Phys. Fluids* **32**, 096101 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0021654>
97. Alekseev I. V., Kustova E. V. Numerical simulations of shock waves in viscous carbon dioxide flows using finite volume method. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **7** (65), iss. 3, 500–510 (2020). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2020.312> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University. Mathematics* **53**, 344–350 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1063454120030024>].
98. Alekseev I., Kustova E. Extended continuum models for shock waves in CO<sub>2</sub>. *Physics of Fluids* **33** (9), 096101 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0062504>
99. Kosareva A., Kunova O., Kustova E., Nagnibeda E. Hybrid approach to accurate modeling of coupled vibrational-chemical kinetics in carbon dioxide. *Physics of Fluids* **34** (2), 026105 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0079664>
100. Kosareva A., Mekhonoshina M., Kustova E. Assessment of multi-temperature relaxation models for carbon dioxide vibrational kinetics. *Plasma Sources Sci. Technol.* **31**, 104002 (2022). <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac91f2>
101. Istomin V., Kustova E. State-specific transport properties of partially ionized flows of electronically excited atomic gases. *Chem. Phys.* **485–486**, 125–139 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2017.01.012>
102. Kustova E. V. Scalar forces/fluxes and reciprocity relations in flows with strong thermal and chemical non-equilibrium. *AIP Conference Proceedings* **1501**, 1078 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4769661>
103. Bruno D., Capitelli M., Kustova E., Nagnibeda E. Non-equilibrium vibrational distribution and transport coefficients of N<sub>2</sub> (v)-N mixtures. *Chem. Phys. Lett.* **308**, 463–472 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00598-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00598-9)
104. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Chikhaoui A. On the accuracy of nonequilibrium transport coefficients calculation. *Chem. Phys.* **270** (3), 459–469 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(01\)00416-5](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(01)00416-5)

105. Kunova O., Kustova E., Mekhonoshina M., Nagnibeda E. Non-equilibrium kinetics, diffusion and heat transfer in shock heated flows of  $N_2/N$  and  $O_2/O$ -mixtures. *Chem. Phys.* **463**, 70–81 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.10.004>
106. Istomin V. A., Kustova E. V., Prutko K. A. Heat and radiative fluxes in strongly nonequilibrium flows behind shock waves. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **9** (67), iss. 4, 705–719 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.412> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University. Mathematics* **55**, iss. 4, 461–470 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1063454122040094>].
107. Savelev A. S., Kustova E. V. Limits of applicability of the Trinor—Marron model for level-by-level dissociation rate coefficients  $N_2$  and  $O_2$ . *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **2** (60), iss. 2, 266–277 (2015). (In Russian)
108. Kunova O., Kustova E., Savelev A. Generalized Treanor—Marrone model for state-specific dissociation rate coefficients. *Chem. Phys. Lett.* **659**, 80–87 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.07.006>
109. Kustova E., Savelev A. Generalized model for state-resolved chemical reaction rate coefficients in high-temperature air. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1959** (1), 012033 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1959/1/012033>
110. Kustova E. V., Savelev A. S., Lukasheva A. A. Refinement of state-resolved models for chemical kinetics using the data of trajectory calculations. *Fluid Dynamics* **57** (Suppl. 1), S46–S56 (2022). <https://doi.org/10.1134/S0015462822601243>
111. Kustova E. V., Savelev A. S., Kunova O. V. Rate coefficients of exchange reactions accounting for vibrational excitation of reagents and products. *AIP Conference Proceedings* **1959**, 060010 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5034671>
112. Kustova E. V., Makarkin D. V. Determination of dissociation reaction cross sections by the level coefficient of reaction rate. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **4**, 100–105 (2012). (In Russian)
113. Baykov B. S., Bayalina D. K., Kustova E. V. Inverse Laplace transformation for evaluation of state-specific cross sections for dissociation reaction and vibrational energy transitions. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **3** (61), iss. 4, 663–674 (2016). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2016.416> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University. Mathematics* **49**, 389–397 (2016). <https://doi.org/10.3103/S1063454116040038>].
114. Baikov B. S., Bayalina D. K., Kustova E. V., Oblapenko G. P. Inverse Laplace transform as a tool for calculation of state-specific cross sections of inelastic collisions. *AIP Conference Proceedings* **1786**, 090005 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4967611>
115. Kornienko O. V., Kustova E. V. Influence of variable molecular diameter on the viscosity coefficient in the state-to-state approach. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **3** (61), iss. 3, 457–467 (2016). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2016.314> (In Russian)
116. Kustova E., Mekhonoshina M., Oblapenko G. On the applicability of simplified state-to-state models of transport coefficients. *Chem. Phys. Lett.* **686**, 161–166 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.08.041>
117. Bechina A. I., Kustova E. V. Rotational energy relaxation time of vibrationally excited molecules. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **6** (64), iss. 1, 118–130 (2019). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2019.109> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University. Mathematics* **52**, 81–91 (2019). <https://doi.org/10.3103/S1063454119010035>].
118. Campoli L., Oblapenko G. P., Kustova E. V. KAPPA: Kinetic approach to physical processes in atmospheres library in C++. *Comp. Phys. Comm.* **236**, 244–267 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.10.016>
119. Istomin V. A. PAINEt: An object-oriented software package for simulations of flow-field, transport coefficients and flux terms in non-equilibrium gas mixture flows. *AIP Conference Proceedings* **1959**, 060006 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5034667>
120. Nagnibeda E. A., Novikov K. A. On the role of multiquant transitions in level-by-level vibrational kinetics. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **1**, 91–99 (2006). (In Russian)
121. Nagnibeda E. A., Novikov K. A. On relaxation of nonequilibrium vibrational distributions in a dissociating diatomic gas. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **4**, 30–37 (2007). (In Russian)
122. Mishina A. I., Kustova E. V. Spatially homogeneous relaxation of CO molecules with resonant VE transitions. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **4** (62), iss. 2, 310–322 (2017). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2017.215> (In Russian)

123. Kunova O. V., Nagnibeda E. A. A level-by-level description of vibrational and chemical relaxation in air. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, iss. 3, 103–112 (2013). (In Russian)
124. Mishin L. D., Kustova E. V. On the influence multi-quant transitions on gas-dynamic parameters in the relaxation zone behind shock wave. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **3** (61), iss. 2, 300–308 (2016). (In Russian)
125. Kunova O., Kustova E., Mekhonoshina M., Shoev G. Numerical simulation of coupled state-to-state kinetics and heat transfer in viscous non-equilibrium flows. *AIP Conference Proceedings* **1786**, 070012 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4967588>
126. Campoli L., Kunova O., Kustova E., Melnik M. Models validation and code profiling in state-to-state simulations of shock heated air flows. *Acta Astronautica* **175**, 493–509 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.06.008>
127. Kravchenko D. S., Kustova E. V., Melnik M. Yu. Modeling of state-to-state oxygen kinetics behind reflected shock waves. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **9** (67), iss. 3, 426–439 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.304> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University Mathematics* **55**, 281–289 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1063454122030104>].
128. Kunova O. V., Nagnibeda E. A. On the influence of models of exchange chemical reactions on the parameters of air flow behind strong shock waves. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **1** (59), iss. 1, 124–133 (2014). (In Russian)
129. Kunova O., Nagnibeda E. State-to-state description of reacting air flows behind shock waves. *Chem. Phys.* **441**, 66–76 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.07.007>
130. Kunova O., Nagnibeda E. On the influence of state-to-state distributions on exchange reaction rates in shock heated air flows. *Chem. Phys. Lett.* **625**, 121–127 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.02.042>
131. Gorikhovskii V. I., Kustova E. V. Neural network approach in modelling vibrational kinetics of carbon dioxide. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **9** (67), iss. 4, 665–678 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.409> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University Mathematics* **55**, 434–442 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1063454122040070>].
132. Wurster W. H., Treanor C. E., Williams M. J. *Non-equilibrium radiation from shock-heated air*. Technical report, Calspan-Univ. of Buffalo Research Center, Buffalo, New York (1991).
133. 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 emission in shock layer. *J. Thermophys. Heat Transfer* **12** (2), 172–179 (1998). <https://doi.org/10.2514/2.6342>
134. Ibraguimova L. B., Sergievskaya A. L., Levashov V. Yu., Shatalov O. P., Tunik Yu. V., Zabelinskii I. E. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000–10800 K. *J. Chem. Phys.* **139**, 034317 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4813070>
135. Streicher J. W., Krish A., Hanson R. K. Coupled vibration-dissociation timehistories and rate measurements in shock-heated, nondilute O<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>-Ar mixtures from 6000 to 14000 K. *Phys. Fluids* **33**, 056107 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0048059>
136. Baluckram V. T., Fangman A. J., Andrienko D. A. Simulation of oxygen chemical kinetics behind incident and reflected shocks via master equation. *J. Thermophys. Heat Transfer* **37** (1), 198–212 (2023). <https://doi.org/10.2514/1.T6522>
137. Nagnibeda E. A., Papina K. V. Non-equilibrium vibrational and chemical kinetics in air flows in nozzles. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **5** (63), iss. 2, 287–299 (2018). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2018.209> (In Russian)
138. Mishina A. I., Kustova E. V. Kinetics of CO molecules taking into account resonant VE exchanges in a nonequilibrium nozzle flow. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* **88** (3), 342–349 (2018). <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.03.45588.2387> (In Russian) [Eng. transl.: *Tech. Phys.* **63** (3), 331–338 (2018). <https://doi.org/10.1134/S1063784218030155>].
139. Kustova E. V., Nagnibeda E. A., Armenise I., Capitelli M. Non-equilibrium kinetics and heat transfer in O<sub>2</sub>/O mixtures near catalytic surfaces. *J. Thermophys. Heat Transfer* **16** (2), 238–244 (2002). <https://doi.org/10.2514/2.6673>
140. Armenise I., Barbato M., Capitelli M., Kustova E. V. State-to-state catalytic models, kinetics and transport in hypersonic boundary layers. *J. Thermophys. Heat Transfer* **20** (3), 465–476 (2006). <https://doi.org/10.2514/1.18218>
141. Treanor C. E., Rich I. W., Rehm R. G. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange dominated collisions. *J. Chem. Phys.* **48**, 1798 (1968). <https://doi.org/10.1063/1.1668914>

142. Kustova E. V., Nagnibeda E. A. Kinetic model for multi-temperature flows of reacting carbon dioxide mixture. *Chem. Phys.* **398**, 111–117 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.05.019>
143. Park C. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions, I: Earth entries. *J. Thermophys. Heat Transfer* **7** (3), 385–398 (1993). <https://doi.org/10.2514/3.431>
144. Park C., Howe J.T., Jaffe R.L., Candler G.V. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions, II: Mars entries. *J. Thermophys. Heat Transfer* **8** (1), 9–23 (1994). <https://doi.org/10.2514/3.496>
145. Park C. *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, J. Wiley & Sons (1990).
146. Landau L. D., Teller E. Theory of monomolecular reactions. *Physik Zeitschrift der Sowjetunion* **10**, 34–38 (1936).
147. Kustova E. V., Oblapenko G. P. Normal stresses and velocities of slow processes in high-temperature gas flows with chemical and vibrational disequilibrium. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **2**, 111–120 (2013). (In Russian)
148. Kustova E., Mekhonoshina M. Novel approach for evaluation of CO<sub>2</sub> vibrational relaxation times. *Chemical Physics Letters* **764**, 138288 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138288>
149. Marrone P. V., Treanor C. E. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels. *Phys. Fluids* **6** (9), 1215–1221 (1963). <https://doi.org/10.1063/1.1706888>
150. Knab O., Frühauf H. H., Messerschmid E. W. Theory and validation of the physically consistent coupled vibration-chemistry-vibration model. *J. Thermophys. Heat Transfer* **9** (2), 219–226 (1995). <https://doi.org/10.2514/3.649>
151. Kunova O., Nagnibeda E., Sharafutdinov I. Non-equilibrium reaction rates in air flows behind shock waves. State-to-state and three-temperature description. *AIP Conference Proceedings* **1786**, 150005 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4967646>
152. Kozhachenko A. M., Kustova E. V. Spatially homogeneous vibrational relaxation of CO<sub>2</sub> in a four-temperature approximation. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **4**, 13–21 (2007). (In Russian)
153. Kosareva A. A., Nagnibeda E. A. Dissociation and vibrational relaxation in aspatially homogeneous mixture CO<sub>2</sub>/CO/O. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **3** (3), 468–480 (2016). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2016.315> (In Russian)
154. Alekseev I. V., Kosareva A. A., Kustova E. V., Nagnibeda E. A. Various continuum approaches for studying shock wave structure in carbon dioxide. *AIP Conference Proceedings* **1959**, 060001 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5034662>
155. Kosareva A., Nagnibeda E., Savelev A. New multi-temperature reaction models for CO<sub>2</sub> containing mixtures and their applications. *Chemical Physics* **533**, 110718 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2020.110718>
156. Gordiets B., Osipov A., Shelepin L. *Kinetic Processes in Gases and Molecular Lasers*. Moscow, Nauka Publ. (1980). (In Russian)
157. Olejniczak J., Candler G. V., Wright M. J., Leyva I., Hornung H. G. Experimental and computational study of high enthalpy double-wedge flows. *J. Thermophys. Heat Transfer* **13** (4), 431–440 (1999). <https://doi.org/10.2514/2.6481>
158. Holden M. Experimental studies of laminar separated flows induced by shock wave/boundary layer and shock/shock interaction in hypersonic flows for CFD validation. *Proceedings of 38<sup>th</sup> Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. AIAA Paper 2000–0930 (2000). <https://doi.org/10.2514/6.2000-930>
159. Holden M., Wadhams T. Code validation study of laminar shock/boundary layer and shock/shock interactions in hypersonic flow, part A: Experimental measurements. *Proceedings of 39<sup>th</sup> Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. AIAA Paper 2001–1031A (2001). <https://doi.org/10.2514/6.2001-1031>
160. Kustova E. V., Nagnibeda E. A. Kinetic description of the flows of a nonequilibrium reacting mixture CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO/S/O in a five-temperature approximation. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **2**, 19–30 (2010). (In Russian)
161. Hollis B. R., Perkins J. N. Hypervelocity aeroheating measurements in wake of mars mission entry vehicle. *Proceedings of 26<sup>th</sup> AIAA Fluid Dynamics Conference*. AIAA Paper 95–2314 (1995).
162. Hollis B. R., Perkins J. N. High-enthalpy aerothermodynamics of a mars entry vehicle. Part 1: Experimental results. *Journal of Spacecraft and Rockets* **34** (4), 449–456 (1997). <https://doi.org/10.2514/2.3257>
163. Kustova E., Alekseev I., Tan L. Investigation of shock wave structure in CO<sub>2</sub> based on the continuum and DSMC approaches. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1959** (1), 012032 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1959/1/012032>

164. Ern A., Giovangigli V. *Multicomponent Transport Algorithms*. In Ser.: Lecture Notes in Physics, M24. Springer-Verlag (1994).
165. Mandelshtam L. I., Leontovich M. A. On the theory of the sound absorption in liquids. *Russian Journ. Experimental and Theoretical Phys.* **7** (3), 438–449 (1937).
166. Tisza L. Supersonic absorption and Stokes viscosity relation. *Phys. Rev.* **61**, 531–536 (1941). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.61.531>
167. Bruno D., Giovangigli V. Internal energy relaxation processes and bulk viscosities in fluids. *Fluids* **7** (11), 356 (2022). <https://doi.org/10.3390/fluids7110356>
168. Kustova E., Mekhonoshina M., Bechina A., Lagutin S., Voroshilova Yu. Continuum models for bulk viscosity and relaxation in polyatomic gases. *Fluids* **8** (2), 48 (2023). <https://doi.org/10.3390/fluids8020048>
169. Emanuel G. Bulk viscosity of a dilute polyatomic gas. *Phys. Fluids A: Fluid Dynamics* **2**, 2252–2254 (1990). <https://doi.org/10.1063/1.857813>
170. Meador W. E., Miner G. A., Townsend L. W. Bulk viscosity as a relaxation parameter: Fact or fiction? *Phys. Fluids* **8** (1), 258–261 (1996). <https://doi.org/10.1063/1.868833>
171. Cramer M. S. Numerical estimates for the bulk viscosity of ideal gases. *Phys. Fluids* **24**, 066102 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4729611>
172. Kustova E. V., Mekhonoshina M. A. Models for bulk viscosity in carbon dioxide. *AIP Conference Proceedings* **2132**, 150006 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5119646>
173. Wang Y., Ubachs W., Water W. van de. Bulk viscosity of CO<sub>2</sub> from Rayleigh–Brillouin light scattering spectroscopy at 532 nm. *J. Chem. Phys.* **150** (15), 154502 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5093541>
174. Elizarova T., Khokhlov A., Montero S. Numerical simulation of shock wave structure in nitrogen. *Phys. Fluids* **19**, 068102 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2738606>
175. Kustova E. V. On the role of bulk viscosity and relaxation pressure in nonequilibrium flows. *AIP Conference Proceedings* **1084**, 807–812 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3076585>
176. Kosuge S., Aoki K. Shock-wave structure for a polyatomic gas with large bulk viscosity. *Phys. Rev. Fluids* **3**, 023401 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.3.023401>
177. Alekseev I. V., Kustova E. V. Shock wave structure in CO<sub>2</sub> taking into account bulk viscosity. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **4** (62), iss. 4, 642–653 (2017). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2017.412> (In Russian)
178. Kosuge S., Aoki K. Navier–Stokes equations and bulk viscosity for a polyatomic gas with temperature-dependent specific heats. *Fluids* **8** (1), 5 (2023). <https://doi.org/10.3390/fluids8010005>
179. Alsmeyer H. Density profiles in argon and nitrogen shock waves measured by the absorption of an electron beam. *J. Fluid. Mech.* **74** (3), 497–513 (1976). <https://doi.org/10.1017/S0022112076001912>
180. Kustova E. V., Mekhonoshina M. A. Relaxation pressure in a mixture of N<sub>2</sub>–N taking into account the nonequilibrium dissociation reaction. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **1**, 86–95 (2012). (In Russian)
181. Arima T., Barbera E., Brini F., Sugiyama M. The role of the dynamic pressure in stationary heat conduction of a rarefied polyatomic gas. *Physics Letters A* **378** (36), 2695–2700 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2014.07.031>
182. Taniguchi S., Arima T., Ruggeri T., Sugiyama M. Effect of the dynamic pressure on the shock wave structure in a rarefied polyatomic gas. *Phys. Fluids* **26** (1), 016103 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4861368>
183. Wilke C. R. A viscosity equation for gas mixtures. *J. Chem. Phys.* **18**, 517–519 (1950). <https://doi.org/10.1063/1.1747673>
184. Mason E. A., Saxena S. C. Approximation formula for the thermal conductivity of gas mixtures. *Phys. Fluids* **1** (5), 361–369 (1958). <https://doi.org/10.1063/1.1724352>
185. Surzhikov S. T., Shuvalov M. P. Checking computation data on radiative and convective heating of next generation spacecraft. *Теплофизика Высокотемператур* **51** (3), 456–470 (2013). (In Russian) [Eng. transl.: *High Temperature* **51** (3), 408–420 (2013). <https://doi.org/10.1134/S0018151X13030061>].
186. Hirschfelder J. O. Heat conductivity in polyatomic or electronically excited gases. II. *J. Chem. Phys.* **26**, 282–285 (1957). <https://doi.org/10.1063/1.1743285>
187. Capitelli M. Transport properties of partially ionized gases. *J. Phys. Colloque* **38** (C3), 227–237 (1977). <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1977325>
188. Capitelli M., Celiberto R., Gorse C., Laricchiuta A., Minelli P., Pagano D. Electronically excited states and transport properties of thermal plasmas: The reactive thermal conductivity. *Phys. Rev. E* **66**, 016403 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.016403>

189. Capitelli M., Celiberto R., Gorse C., Laricchiuta A., Pagano D., Traversa P. Transport properties of local thermodynamic equilibrium hydrogen plasmas including electronically excited states. *Phys. Rev. E* **69**, 026412 (2004). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.69.026412>
190. Eucken E. Über das Wärmeleitvermögen, die Spezifische Wärme und die innere Reibung der Gase. *Physik. Zeitschr.* **14**, 324–332 (1913).
191. Istomin V. A., Oblapenko G. P. Transport coefficients in high-temperature ionized air flows with electronic excitation. *Physics of Plasmas* **25** (1), 013514 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5017167>
192. Bogdanova N. V., Rydalevskaya M. A. Equilibrium composition and physical and chemical characteristics of high-temperature air mixtures with diverse densities. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **4** (62), iss. 2, 273–280 (2017). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2017.211> (In Russian)
193. Saha M. N. LIII. Ionization in the solar chromosphere. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **40** (238), 472–488 (1920). <https://doi.org/10.1080/14786441008636148>
194. Rydalevskaya M. A., Voroshilova Yu. N. Model kinetic equations for multiply ionized gas mixtures. *Frontiers in Astronomy and Space Sciences* **8**, 696328 (2021). <https://doi.org/10.3389/fspas.2021.696328>
195. Kozak T., Bogaerts A. Splitting of CO<sub>2</sub> by vibrational excitation in nonequilibrium plasmas: a reaction kinetics model. *Plasma Sources Science and Technology* **23**, 045004 (2014). <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/4/045004>
196. Fridman A. *Plasma Chemistry*. New York, Cambridge University Press (2008).
197. Kotov V. Two-modes approach to the state-to-state vibrational kinetics of CO<sub>2</sub>. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **53** (17), 175104 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ab9d01>
198. Kotov V. Two-modes model of the non-equilibrium plasma chemical dissociation of CO<sub>2</sub>. *Plasma Sources Science and Technology* **30** (5), 055003 (2021). <https://doi.org/10.1088/1361-6595/abf368>
199. Kustova E. V., Nagnibeda E. A. On a correct description of a multi-temperature dissociating CO<sub>2</sub> flow. *Chem. Phys.* **321** (3), 293–310 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.08.026>
200. Kosareva A., Nagnibeda E. Vibrational-chemical coupling in mixtures CO<sub>2</sub>/CO/O and CO<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub>/O/C. *J. Phys.: Conf. Ser.* **815** (1), 012027 (2017). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/815/1/012027>
201. Schwartz R. N., Slawsky Z. I., Herzfeld K. F. Calculation of vibrational relaxation times in gases. *J. Chem. Phys.* **20**, 1591 (1952). <https://doi.org/10.1063/1.1700221>
202. Vargas J., Lopez B., Lino da Silva M. Heavy particle impact vibrational excitation and dissociation processes in CO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry A* **125** (2), 493–512 (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c05677>
203. Mc Kenzie R. L., Arnold J. O. Experimental and theoretical investigation of the chemical kinetics and non-equilibrium CN radiation behind shock waves in CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-mixtures. *AIAA Paper*, 67–322 (1967).
204. Losev S. A., Kozlov P. V., Kuznetzova L. A., Makarov V. N., Romanenko Yu. V., Surzhikov S. T., Zalogin G. N. Radiation of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Ar-mixture in a shock wave: experiment and modeling. *Proceedings of the Third European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles*, 437–444 (1998).
205. Simpson C. J. S. M., Bridgman K. B., Chandler T. R. D. Shock-tube study of vibrational relaxation in carbon dioxide. *J. Chem. Phys.* **49** (2), 513 (1968). <https://doi.org/10.1063/1.1670105>
206. Taylor R. L., Bitterman S. Survey of vibrational relaxation data for process important in the CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> laser system. *Rev. Mod. Phys.* **41** (1), 26 (1969). <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.41.26>
207. Achasov O. V., Ragosin D. S. *Rate Constants of V-V exchange for CO<sub>2</sub>-GDL*. Preprint no. 16. Minsk, Belarus, Institute of Heat and Mass Transfer (1986).
208. Istomin V. A. PAINeT: Similarity criteria and different approaches of kinetic theory. *AIP Conference Proceedings* **2132**, 130005 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5119625>
209. Istomin V., Kustova E. PAINeT: Implementation of neural networks for transport coefficients calculation. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1959**, 012024 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1959/1/012024>
210. Bushmakova M. A., Kustova E. V. Modeling vibrational relaxation rate using machine learning methods. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **9** (67), iss. 1, 113–125 (2022). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2022.111> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University. Mathematics* **55**, 87–95 (2022). <https://doi.org/10.1134/S1063454122010022>].

211. Campoli L., Kustova E., Maltseva P. Assessment of machine learning methods for state-to-state approaches. *Mathematics* **10** (6), 928 (2022). <https://doi.org/10.3390/math10060928>
212. Gorikhovskiy V.I., Nagnibeda E.A. Energy exchange rate coefficients in modeling carbon dioxide kinetics: calculation optimization. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **6** (64), iss. 4, 659–670 (2019). <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2019.411> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University. Mathematics* **52**, 428–435 (2019). <https://doi.org/10.1134/S1063454119040046>].
213. Gorikhovskiy V.I., Nagnibeda E.A. Optimization of CO<sub>2</sub> vibrational kinetics modeling in the full state-to-state approach. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **7** (65), iss. 3, 527–538 (2020). <https://doi.org/10.21638/spbu01.2020.315> (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University. Mathematics* **53**, 358–365 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1063454120030085>].
214. Rydalevskaya M.A., Voroshilova Yu.N. The influence of the processes of transfer, release and absorption of energy on the vortex properties of an ideal fluid. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **2** (60), iss. 4, 639–645 (2015). (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University. Mathematics* **48**, 280–284 (2015). <https://doi.org/10.3103/S106345411504010X>].
215. Kustova E. V., Kushner I. A. Calculation of transfer coefficients in nonequilibrium mixtures of reacting gases by exact and approximate formulas. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **2**, 99–106 (2005). (In Russian)
216. Zharkova O. V., Rydalevskaya M. A. Modeling of the structure of shock waves in a dissociating diatomic gas. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **4**, 7–12 (2007). (In Russian)
217. Nagnibeda E. A., Sinityn K. A., Bazylevich S. S. Dissociation rate coefficients in an oscillation-nonequilibrium gas. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, **3**, 92–101 (2006). (In Russian)
218. Rydalevskaya M. A. Hierarchy of relaxation times and model kinetic equations. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **2**, 55–62 (2010). (In Russian)
219. Rydalevskaya M. A., Shumkov S. G., Ignatova M. G. Relaxation gas dynamics of carbon dioxide at moderate temperatures. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **3**, 129–135 (2012). (In Russian)
220. Kustova E. V., Puzyreva L. A. Specific heat capacity of vibrationally nonequilibrium carbon dioxide. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **1**, 87–93 (2005). (In Russian)

Received: January 12, 2023

Revised: February 14, 2023

Accepted: February 16, 2023

#### Authors' information:

Yulia N. Voroshilova — y.voroshilova@spbu.ru

Vladimir A. Istomin — v.istomin@spbu.ru

Ol'ga V. Kunova — o.kunova@spbu.ru

Elena V. Kustova — e.kustova@spbu.ru

Ekaterina A. Nagnibeda — e.nagnibeda@spbu.ru

Maria A. Rydalevskaya — m.rydalevskaya@spbu.ru