

УДК 533.6.01:541.124:519.6

О ПОСТРОЕНИИ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ПРИ УЧЕТЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

В. Н. Макаров

Институт механики Московского государственного университета, 119899 Москва

Рассмотрены вопросы построения кинетической модели среды (газ, плазма) на основе выбора наиболее важных физико-химических процессов. На примере задачи распространения прямой ударной волны в атмосфере выделены модели кинетики с учетом погрешности в задании констант скоростей реакций. Исследование осуществлялось с применением автоматизированной системы, составляющими элементами которой являются структурированные базы физико-химических данных, генератор кинетических уравнений, комплекс программы прямого расчета, программные модули нахождения из множества допустимых решения, удовлетворяющего заранее заданным критериям.

1. В последнее десятилетие при моделировании сложных физико-химических явлений в газовой динамике используются громоздкие базы кинетических данных. В литературе известно несколько крупных систем, основанных на базах, содержащих тысячи элементарных процессов (АВОГАДРО, СНЕМКИН и т. д.). С одной стороны, при непрерывном заполнении такие базы становятся труднообозримыми, но с другой — одновременно возрастают вычислительные возможности, что допускает применение современных эффективных методов обработки информации.

Разработка новых методов математического моделирования сложных неравновесных процессов в газовой динамике, формализация процедуры генерации кинетических уравнений с использованием баз физико-химических данных позволяют провести эффективный анализ сложного механизма химически реагирующего и колебательно релаксирующего газа. На основе такого целенаправленного исследования возможен отбор наиболее важных каналов и построение компактных моделей минимальной сложности, адекватно описывающих неравновесные процессы в газовой среде.

Данная работа является продолжением публикации [1]. Здесь, в частности, рассматриваются вопросы получения компактных механизмов наиболее важных каналов с учетом погрешности в задании констант скоростей неравновесных процессов, т. е. проблемы построения кинетических моделей недостаточно полно изученных объектов.

Решение задачи производилось с помощью автоматизированной системы научных исследований, описанной в [2]. Основным элементом этой системы является универсальный генератор, позволяющий унифицировать процедуру формирования кинетических уравнений, описывающих релаксацию энергии колебательных мод многоатомных молекул и химические превращения частиц. Под химическими превращениями подразумевались химические реакции с учетом нейтральных и заряженных частиц (в том числе в определенных электронных состояниях, например возбуждение и дезактивация частиц) и радиационные переходы. Универсальность генератора заключается в программировании кинетических уравнений по символической записи элементарных процессов в виде обычной кинетической

формулы. Полный перечень учитываемых каналов (с количественными сведениями о константах скоростей) на ЭВМ хранится в виде структурированной базы физико-химических данных. Таким образом, организация составления кинетических уравнений с помощью генератора происходит на информационном уровне математического моделирования, когда элементы информации (в нашем случае данные о процессах) хранятся в формализованном виде [2], а необходимые для решения задачи сведения выбираются с помощью специально созданных систем управления базами данных.

В инфологическую схему взаимодействия генератора с остальными компонентами автоматизированной системы входят следующие элементы: структурированные базы кинетических данных B_i ; комплекс программ прямого расчета газодинамических и релаксационных уравнений P_k ; оригинальные программы-модули A_j , использующие программы прямого расчета P_k (соответственно и базы данных B_i) в качестве подпрограмм и предназначенные для исследования более сложных проблем физико-химической газовой динамики, чем расчет прямой кинетической задачи. В качестве таких модулей A_j в автоматизированную систему входит генератор кинетической модели среды, основанный на алгоритме выбора ведущих процессов [1], или модуль, позволяющий решать вариационные задачи газовой динамики с учетом неравновесных процессов [2]. Таким образом, с помощью программных компонентов A_j можно находить из множества допустимых то решение, которое обеспечивает выполнение некоторых заранее заданных критериев.

2. Установление термического равновесия в газе определяется характерными временами релаксации τ_j учитываемых неравновесных процессов. Эти времена значительно различаются по величине и образуют иерархию, которая, как правило, имеет вид

$$\tau_{col} \leq \tau_T \sim \tau_{RR}, \quad \tau_{RT} \leq \tau_{VV} \ll \tau_{VT}, \tau_{VV'}, \tau_C, \tau_{CV}, \quad (2.1)$$

где τ_{col} — среднее время между двумя столкновениями; τ_T , τ_{RR} , τ_{RT} , τ_{VV} — характерные времена установления равновесия по поступательным (T), вращательным (RR , RT) и колебательным (VV) степеням свободы, причем под (VV)-обменом подразумевается энергообмен в пределах моды; τ_{VT} , $\tau_{VV'}$ — характерные времена для колебательно-поступательного (VT) и колебательно-колебательного (VV') энергообмена между различными модами; τ_C — время химической реакции; τ_{CV} — время влияния химической реакции на колебательную релаксацию. Область наших исследований будет определяться ситуацией, когда характерное газодинамическое время τ_g становится соизмеримым как минимум с одним из характерных времен τ_{VT} , $\tau_{VV'}$, τ_C , τ_{CV} . Обычно колебательная мода моделируется гармоническим осциллятором, и предполагается, что внутри моды обмен квантами осуществляется намного быстрее, чем (VV')-, (VT)-энергообмен и химические реакции (см. иерархию времен (2.1)). Для большинства молекул это условие справедливо при относительно низких температурах (несколько тысяч градусов), когда в основном возбуждены нижние колебательные уровни и быстрый (VV)-обмен сохраняет распределение Больцмана по уровням. При моделировании будем полагать, что сохраняется максвелловское распределение по скоростям для поступательных степеней свободы, а вращательные степени свободы находятся в равновесии с поступательными. При этих допущениях основными учитываемыми неравновесными процессами являются химические превращения частиц и релаксация колебательных энергий многоатомных молекул. Кинетические уравнения, описывающие указанные процессы, приведены в [1–4], а описанный выше генератор позволяет формировать эти уравнения.

3. Решая конкретную проблему, исследователь может поставить задачу выбора (из всего множества) наиболее существенных физико-химических процессов [5–9]. Для решения проблемы построения механизма ведущих каналов в работе предложен переход от сложной кинетической схемы к простой путем отсеивания несущественных элементарных стадий. При этом желательно, чтобы в исходной базе данных содержались все значимые

процессы, в достаточно полной мере моделирующие основные явления в газе. Проблема построения механизма основных процессов ставится в предположении, что в базе кинетических данных содержатся переходы с участием C -, (VT) -, (VV') -, (CV) -переходов, а конкретные задачи решаются с применением автоматизированной системы.

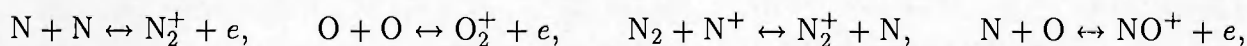
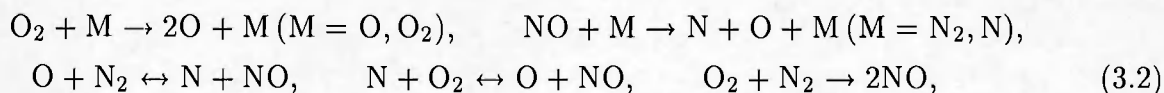
Для отбора ведущих каналов исследователь задает условия протекания процессов (элемент P_k), формирует общий перечень частиц и элементарных стадий в виде структурированной базы данных B_i . Формализация получения кинетических уравнений с помощью генератора позволяет создать программный модуль A_j для решения задачи выбора ведущих процессов по отношению к произвольной целевой функции φ [1, 2]. В качестве исследуемой функции φ могут рассматриваться концентрации отдельных (или большинства) компонент (в задачах химической технологии или экологии), макроскопические газодинамические величины (распределение давления при рассмотрении динамики движения воздушно-космических аппаратов, тепловой поток для задач теплообмена) и т. д. При этом для каждого значения пороговой точности ε определяется минимальное число основных, ведущих процессов, гарантирующих выполнение критерия точности

$$|\varphi_0 - \varphi_*| \leq \varepsilon |\varphi_0|. \quad (3.1)$$

Здесь φ_0 — значение φ , полученное с учетом всего множества процессов из исходной базы кинетических данных; φ_* — значение φ на минимальном подмножестве наиболее важных элементарных стадий.

Построение иерархии стадий по степени их важности для заранее заданных критериев позволяет решить задачу выбора основных каналов. Ранжирование (установление иерархии) стадий сложного физико-химического процесса может осуществляться на основе сопоставления скоростей отдельных стадий [1, 2, 9]. Методика определения веса j -го канала при совместном протекании C -, (VT) -, (VV') -, (CV) -процессов описана в [1, 2].

Программный модуль применялся для построения компактной модели кинетики в воздухе за прямой ударной волной, распространяющейся в атмосфере на высоте H со скоростью V . Количественные физико-химические данные в высокотемпературном воздухе (около ста реакций с учетом прямых и обратных процессов) и особенности расчета обсуждались в [1]. При высоких температурах (несколько десятков тысяч градусов) неравновесные процессы в воздухе характеризуются одновременным протеканием колебательной релаксации и диссоциации молекул N_2 и O_2 . В этих условиях константы скоростей диссоциации $K_d(T, T_v)$ молекул являются двухтемпературными, зависящими от поступательной T и колебательной T_v температур. Как показано в [1], ведущие каналы, необходимые для правильного определения колебательных и поступательной температур, состоят из нескольких типов процессов (C , VT , CV). Однако концентрации компонентов с большой точностью могут быть воспроизведены при использовании модели одностепенной кинетики в результате подстановки в формулу $K_d(T, T_v)$ в качестве колебательной температуры T_v ее значения, соответствующего области интенсивной диссоциации. Это приближение реализовано для одномерного течения за фронтом прямой ударной волны в невязком газе. В частности, установлен механизм наиболее важных реакций, описывающий концентрацию нейтральных компонентов N_2 , O_2 , NO , N , O и электрона e . Оказалось, что за волной ($V = 9$ км/с, $H = 80$ км) для вычисления значений концентраций с относительной точностью $\varepsilon = 0,3$ достаточно использовать реакции



где M — любая из сталкивающихся частиц.

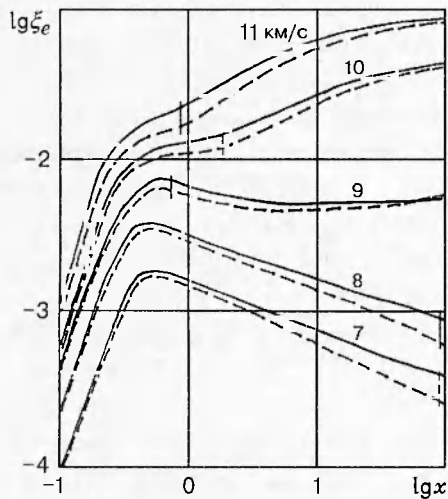


Рис. 1

Таблица 1
Ведущие реакции за ударной волной в воздухе
при разных скоростях V

Процесс	V , км/с				
	6	7	8	9	10
$O_2 + M = 2O + M$ ($M = O, O_2$)	→	→	→	→	→
$N + O = NO^+ + e$	↔	↔	↔	↔	↔
$O + N_2 = N + NO$	↔	↔	↔	→	→
$N + N = N_2^+ + e$	—	—	—	↔	↔
$O + O = O_2^+ + e$	—	—	—	↔	—
$N_2 + N^+ = N_2^+ + N$	—	—	—	—	↔
$NO + N_2 = N + O + N_2$	—	—	→	→	→
$O + NO = N + O_2$	→	—	—	—	—

Кинетическая схема (3.2) получена для скорости волны $V = 9$ км/с. Если скорость V иная, то содержание ведущих процессов в механизме может трансформироваться. Перемена параметров газа (прежде всего температуры) за ударной волной способна привести к существенному изменению характерных времен τ_j элементарных стадий. При этом, как правило, меняется и отношение этих времен к характерному газодинамическому времени τ_g . В табл. 1 приведены кинетические механизмы наиболее значимых реакций в зависимости от скорости волны V ($H = 70$ км). В качестве изучаемого функционала рассматривалась молярная доля электрона ξ_e при пороговой точности $\varepsilon = 0,5$. Исследовалась кинетика на интервале $0 \div 100$ см за волной. В графе «Процесс» указаны реакции, которые хотя бы один раз оказались среди ведущих при варьировании скорости волны V от 6 до 10 км/с, а в графах для различных значений V — необходимое направление реакции. Изменение содержания основных процессов по отношению к функционалу $\varphi = \xi_e$ при значениях точности $\varepsilon = 0,75; 0,5; 0,25; 0,1; 0,05$ показано в табл. 2 ($V = 9$ км/с).

На рис. 1 приведен сравнительный расчет ξ_e за волной с полным набором реакций из [1] (сплошные линии) и реакциями из табл. 1 (штриховые линии). По оси абсцисс отложено расстояние x за ударной волной (на графике $\lg x$). Цифры около кривых соответствуют скорости фронта V . При проведении расчетов сравнение производилось для механизма, полученного в результате слияния всех реакций из табл. 1 в одну базу кинетических данных. Такой объединенный механизм позволяет описывать концентрацию электронов лучше, чем конкретные группы ведущих реакций при каждом фиксированном значении скорости V . В частности, при $V = 11$ км/с различие в результатах не превышает 36% (вертикальная черта на рис. 1), а при $V = 10; 9; 8$ км/с — соответственно 18; 16; 40%.

4. В настоящее время константы скоростей и сечения физико-химических процессов определяются с погрешностью. Иногда их значения могут описываться с точностью до одного-двух порядков величин, т. е. в этом случае моделируется недостаточно исследованное явление. В связи с этим изложенные выше результаты построения кинетической модели могут быть отнесены к малой окрестности точки в пространстве констант скоростей K_j элементарных стадий (локальный анализ чувствительности), и поэтому остается открытым вопрос, насколько эти исследования достоверны при значительном варьировании констант (глобальный анализ чувствительности).

Далее в работе излагается реализация алгоритма выбора ведущих процессов с учетом разброса значений K_j в пределах заданных погрешностей. При этом процедура отбора основных переходов для локального анализа чувствительности является неотъемлемой частью синтеза механизма с учетом неопределенности значений K_j . Естественно, рассчитываемые зависимости концентраций компонентов будут меняться при варьировании констант скоростей реакций, содержащихся в исходной базе данных. Для процессов с малым вкладом такая вариация может оказаться не столь существенной с точки зрения выполнения критерия (3.1), но для ведущих реакций изменение значений констант может привести к трансформированию содержания механизма основных каналов.

Будем менять температурную зависимость констант скоростей K_j процессов (в пределах заданных погрешностей) случайным образом (метод Монте-Карло). Каждому новому набору констант K_j можно сопоставить свой механизм ведущих процессов R_i на основе локального анализа чувствительности (i — номер испытания в пространстве скоростей). При достаточном количестве испытаний объединение всех R_i будет содержать и оптимальный механизм ведущих процессов с учетом погрешности K_j . В качестве функции распределения ошибок может выбираться либо равномерное распределение между минимальным и максимальным значениями константы, либо нормальное распределение с заранее заданными параметрами. Если в кинетической схеме учитываются и прямая и обратная реакции, то значение K_j может генерироваться только для прямой реакции, а величина константы обратной реакции может вычисляться (через прямую) с использованием константы равновесия.

Исследованию констант скоростей в высокотемпературном воздухе посвящено большое количество публикаций. Для реакций с участием нейтральных частиц данные о константах скоростей реакций (с указанием погрешностей и экспертной оценкой погрешности) изложены в обзорной работе [10]. На основе данных [10] можно утверждать, что энергия активации E_a для реакций в воздухе определена намного точнее, чем предэкспонента. Таким образом, случайная выборка констант скоростей в воздухе описывается разбросом предэкспоненты. Согласно [10] ошибка в определении констант по всем реакциям лежит в пределах $\pm 300\%$. Однако эта оценка проведена для температур, не превышающих

Таблица 2

Ведущие реакции за ударной волной в воздухе при разных значениях точности ϵ

Процесс	ϵ				
	0,75	0,5	0,25	0,1	0,05
$O_2 + M \rightarrow 2O + M$	O, O ₂	O, O ₂	O, O ₂	N ₂ , O, O ₂	N ₂ , O, O ₂
$N + O = NO^+ + e$	↔	↔	↔	↔	↔
$N + N = N_2^+ + e$	↔	↔	↔	↔	↔
$O + N_2 = N + NO$	→	→	↔	↔	↔
$O + O = O_2^+ + e$	—	↔	↔	↔	↔
$NO + M \rightarrow N + O + M$	—	N ₂	N ₂	N ₂ , N, O	N ₂ , N, O, O ₂
$N_2 + N^+ = N_2^+ + N$	—	—	↔	↔	↔
$N_2 + O_2 = 2NO$	—	—	→	→	→
$O + NO = N + O_2$	—	—	—	↔	↔
$N_2 + M \rightarrow 2N + M$	—	—	—	N ₂	N ₂ , O, N
$N^+ + O = N + O^+$	—	—	—	—	↔
$N_2^+ + O = NO + N^+$	—	—	—	—	→

Примечание. Для реакций диссоциации в графе ϵ конкретизируется партнер по столкновению M.

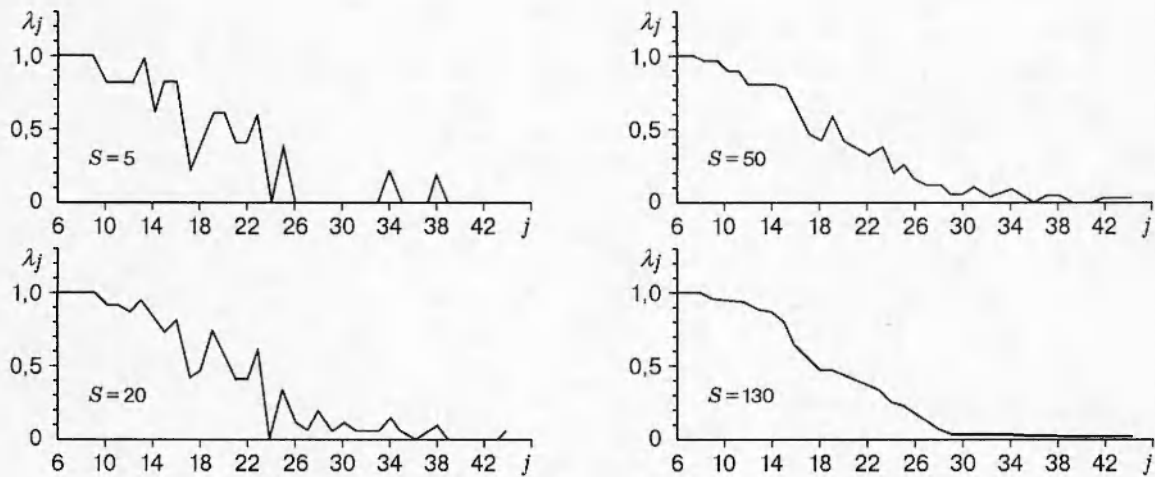


Рис. 2

20 000 К. Учитывая возможность роста погрешности при $T > 20\,000$ К, принималось, что разброс K_j находится в промежутке

$$K_j^{(p)}/d \leq K_j \leq dK_j^{(p)}, \quad (4.1)$$

где $K_j^{(p)}$ — рекомендуемое значение константы; $d = 5$. Для реакций с участием заряженных частиц и электрона e значения констант скоростей определены менее надежно. В этом случае полагалось, что возможный разброс K_j составляет один порядок в обе стороны от рекомендуемого $K_j^{(p)}$, т. е. $d = 10$, плотность распределения между минимальным и максимальным показателями константы является равномерной. В качестве рекомендуемых значений $K_j^{(p)}$ брались количественные сведения из [1, 10].

Исследовалась задача отыскания ведущих реакций по отношению к величинам концентраций компонентов N_2 , O_2 , NO , N , O , e с точностью $\varepsilon = 0,3$ для случая распространения ударной волны в атмосфере при $H = 80$ км и $V = 9$ км/с (см. выше). При этом полагалось, что реакции диссоциации и рекомбинации при разных партнерах по столкновению M формально интерпретировались как разные. Основные результаты поиска механизма ведущих процессов продемонстрированы в табл. 3 и на рис. 2. В табл. 3 приводится объединение R_i ($i = 1, \dots, S$) всех реакций поиска после $S = 130$ испытаний в пространстве констант скоростей K_j ; $\lambda_j = N_j/S$ — частота локализации j -й реакции (N_j — число появления j -й реакции среди ведущих после S испытаний). В табл. 3 приведены 44 реакции, ранжированные по мере уменьшения частот λ_j . При всех возможных вариациях констант согласно (4.1) остальные реакции не оказывают влияния на точность вычисления компонентов N , O , N_2 , O_2 , NO , e в смысле нарушения порогового условия (3.1). На рис. 2 приведена эволюция функции распределения λ_j в зависимости от числа испытаний S ($S = 5; 20; 50; 130$). По оси абсцисс отложен номер реакции из табл. 3 ($j > 5$).

Данные, приведенные в табл. 3 и на рис. 2, позволяют провести следующий дополнительный анализ.

1. Функция распределения по λ_j достаточно быстро сходится к своему предельному значению по мере возрастания количества испытаний S . Прежде всего это относится к наиболее важным реакциям со значениями частот $\lambda_j \sim 1$, и, начиная с некоторых $S \sim 50$, функция распределения в основном меняется в области малых значений λ_j . Это существенно упрощает практическую реализацию алгоритма синтеза ведущих процессов.

Таблица 3

Ведущие реакции за ударной волной в воздухе при глобальном анализе чувствительности

j	Процесс	λ_j	j	Процесс	λ_j
1*	$O_2 + O \rightarrow O + O + O$	1,0	23	$N + O + N \rightarrow NO + N$	0,338
2*	$O_2 + O_2 \rightarrow O + O + O_2$	1,0	24	$N + N + N \rightarrow N_2 + N$	0,246
3*	$O + N_2 \rightarrow N + NO$	1,0	25	$NO + N^+ \rightarrow N_2^+ + O$	0,231
4*	$N + NO \rightarrow O + N_2$	1,0	26	$NO + O_2 \rightarrow N + O + O_2$	0,146
5*	$N + N \rightarrow N_2^+ + e$	1,0	27	$O_2^+ + N \rightarrow NO^+ + O$	0,123
6*	$N_2^+ + e \rightarrow N + N$	1,0	28	$N + O^+ \rightarrow N^+ + O$	0,100
7*	$N_2 + N^+ \rightarrow N_2^+ + N$	1,0	29	$NO + NO \rightarrow N + O + NO$	0,085
8*	$N_2^+ + N \rightarrow N_2 + N^+$	0,992	30	$NO^+ + N \rightarrow N_2^+ + O$	0,077
9*	$NO + N_2 \rightarrow N + O + N_2$	0,962	31	$N_2 + N \rightarrow N + N + N$	0,077
10*	$NO^+ + e \rightarrow N + O$	0,946	32	$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N$	0,062
11*	$N + O \rightarrow NO^+ + e$	0,946	33	$N^+ + O \rightarrow N + O^+$	0,062
12*	$NO + N \rightarrow N + O + N$	0,931	34	$N_2 + O \rightarrow N + N + O$	0,062
13*	$N + O_2 \rightarrow O + NO$	0,877	35	$N_2 + O_2 \rightarrow N + N + O_2$	0,046
14*	$O + NO \rightarrow N + O_2$	0,877	36	$O_2^+ + N \rightarrow N^+ + O_2$	0,039
15	$NO + O \rightarrow N + O + O$	0,800	37	$NO^+ + O \rightarrow O_2^+ + N$	0,031
16*	$N_2 + O_2 \rightarrow NO + NO$	0,623	38	$NO^+ + O_2 \rightarrow NO + O_2^+$	0,031
17*	$O + O \rightarrow O_2^+ + e$	0,554	39	$N_2^+ + O \rightarrow O^+ + N_2$	0,023
18*	$O_2^+ + e \rightarrow O + O$	0,469	40	$N^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N$	0,023
19	$N_2 + N_2 \rightarrow N + N + N_2$	0,469	41	$O_2 + Ar \rightarrow O + O + Ar$	0,023
20	$O_2 + N_2 \rightarrow O + O + N_2$	0,431	42	$O^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + O$	0,015
21	$N_2^+ + O \rightarrow NO + N^+$	0,408	43	$NO^+ + O \rightarrow NO + O^+$	0,008
22	$NO^+ + N_2 \rightarrow NO + N_2^+$	0,362	44	$NO + N_2^+ \rightarrow NO^+ + N_2$	0,008

* Реакции, входящие в механизм (3.2) при локальном анализе чувствительности.

2. Величины λ_j допускают построение кинетической модели, описывающей неравновесные процессы в газовой среде. Для этого вводится критическое значение λ_* , например $\lambda_* \sim 0,1 \div 0,2$, и все реакции, для которых $\lambda_j < \lambda_*$, исключаются из базы кинетических данных, поскольку нарушение условия (3.1) имеет место при достаточно редкой комбинации разброса констант скоростей K_j . Наиболее важные реакции с $\lambda_j > \lambda_*$ находятся в верхней части табл. 3.

Таким образом, при глобальном анализе кинетическая модель среды (удовлетворяющая, например, условию $\lambda_j > \lambda_* = 0,2$) содержит большее число процессов, чем механизм (3.2) при локальном анализе.

Программный модуль построения кинетического механизма минимальной сложности позволяет значительно сократить число элементарных стадий сложной кинетической схемы и тем самым упростить матрицу стехиометрических коэффициентов. Допустимо дальнейшее упрощение схемы, связанное с использованием понятий ключевых компонентов [11] и квазистационарных концентраций. Введение ключевых компонентов основано на анализе матрицы стехиометрических коэффициентов оставшихся в базе реакций. Наличие квазиравновесных блоков в схеме позволяет также понизить размерность системы кинетических уравнений, выражая одни концентрации через другие. Кинетические уравнения, описывающие ведущие неравновесные процессы, в этом случае имеют меньшую жесткость, что немаловажно при проведении численных расчетов. Для уменьшения количества уравнений

можно также использовать выполнение универсальных соотношений (закона Дальтона, закона сохранения заряда, уравнений материального баланса).

Отметим еще одну важную особенность таких исследований для решения вариационных задач газовой динамики с учетом неравновесных процессов. В перечень определяющих параметров оптимизации входят величины типа $p^{q-1}l$, где l, p — характерные размер и давление; $q = 1$ для мономолекулярных процессов, $q = 2, 3, \dots$ для процессов, учитывающих парные, тройные столкновения [12]. Таким образом, структура ведущих физико-химических каналов (в смысле количества сталкивающихся частиц) конкретизирует и перечень определяющих управляемых переменных в вариационных задачах.

Автор выражает благодарность С. А. Лосеву за полезные обсуждения и А. К. Реброву за ценные замечания по работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров В. Н. Определение механизма физико-химических процессов в высокотемпературном воздухе // ПМТФ. 1996. Т. 37, № 2. С. 69–82.
2. Макаров В. Н. Использование автоматизированной системы для описания кинетических процессов в активной среде // Квантовая электроника. 1997. Т. 24, № 10. С. 895–899.
3. Лосев С. А. Газодинамические лазеры. М.: Наука, 1977.
4. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
5. Tilden J. W., Costanza V., McRae G. J., Seinfeld J. H. Sensitivity analysis of chemically reacting system // Modeling of chemical reacting system. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1981. P. 69–91.
6. Hwang J.-T., Dougherty E. P., Rabitz S., Rabitz H. The green's function methods of sensitivity analysis in chemical kinetic // J. Chem. Phys. 1978. V. 69, N 11. P. 5180–5191.
7. Cukier R. I., Levine H. B., Shuler K. E. Nonlinear sensitivity analysis of multi-parametr systems // J. Comput. Phys. 1978. V. 26, N 1. P. 1–42.
8. Hessler J. P., Ogren P. J. Correlation analysis of complex kinetic systems: A new scheme for utilizing sensitivity coefficients // J. Chem. Phys. 1992. V. 97, N 9. P. 6249–6258.
9. Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984.
10. Кривоносова О. Э., Лосев С. А., Наливайко В. П., Шаталов О. П. Рекомендуемые данные по кинетике химических реакций в системе соединений атомов N–O // Физико-химическая кинетика в газовой динамике: Сб. науч. тр. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. С. 5–26.
11. Горский В. Г. Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука, 1984.
12. Макаров В. Н. О решении вариационных задач газовой динамики с физико-химическими превращениями // ПМТФ. 1996. Т. 37, № 5. С. 63–72.

*Поступила в редакцию 5/1 1997 г.,
в окончательном варианте — 11/XI 1997 г.*