УДК 533.6.011 Вестник СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия. 2026. Т. 13 (71). Вып. 2
MSC 76L05, 62J02

Оценка времени колебательной релаксации компонентов воздуха на основе моделей FHO и FHO-FR*

А. А. Исаков[1,2], *А. Ю. Летова*[1], *Е. В. Кустова*[1,2]

[1] Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9
[2] Институт теоретической и прикладной механики
им. С. А. Христиановича Сибирского отделения РАН,
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 4/1

Для цитирования: *Исаков А. А., Летова А. Ю., Кустова Е. В.* Оценка времени колебательной релаксации компонентов воздуха на основе моделей FHO и FHO-FR // Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия. 2026. Т. 13 (71). Вып. 2. С. 267–284. https://doi.org/10.21638/spbu01.2026.209 EDN UJZIID

В работе обсуждаются различные теоретические методы расчета времени колебательной релаксации компонентов воздуха. Реализована современная модель нагруженного гармонического осциллятора (FHO), а также ее модификация с учетом свободных вращений (FHO-FR) для вычисления поуровневых коэффициентов скорости переходов колебательной энергии. Ввиду высокой вычислительной сложности модели FHO-FR ее непосредственное использование в задачах неравновесной газовой динамики проблематично. В связи с этим была предложена эффективная регрессионная модель FHO-FR-reg, с хорошей точностью приближающая коэффициенты скорости энергообменов, рассчитанные по оригинальной модели FHO-FR, с максимальной погрешностью менее 2 %. Продемонстрирована высокая вычислительная эффективность регрессионной модели FHO-FR-reg. Для столкновений N_2–N, N_2–O, N_2–N_2, O_2–N, O_2–O, O_2–O_2, NO–N, NO–O, NO–NO, O_2–N_2 и N_2–O_2 проведены расчеты времени релаксации тремя способами: по формуле Ландау — Теллера; по формулам кинетической теории газов, предполагающим осреднение дефекта резонанса энергии колебательного перехода с сечениями соответствующих колебательных энергообменов; путем решения задачи об изотермической релаксации. Результаты сравнивались с доступными экспериментальными данными и результатами прямого молекулярного моделирования (Direct Molecular Simulation, DMS). Анализ результатов показал, что оптимальной моделью для всех рассмотренных типов столкновений является простая аналитическая формула Ландау — Теллера в комбинации с коэффициентом скорости дезактивации, рассчитанным по модели FHO. Обсуждается необходимость учета связанной колебательно-вращательной релаксации при высоких температурах.

Ключевые слова: время колебательной релаксации, поуровневая кинетика, модель нагруженного гармонического осциллятора, оптимизация численных расчетов, нелинейная регрессия.

1. Введение. Решение современных задач в области неравновесной аэромеханики, низкотемпературной плазмы, аэрокосмических приложений требует новых моделей физико-химических процессов в реагирующих течениях газов и современных методов описания течений в рамках континуального подхода. Детальное поуровневое описание дает незаменимую информацию о ключевых механизмах релаксации и

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-79-30031).
© А. А. Исаков, А. Ю. Летова, Е. В. Кустова, 2026

химических реакций, однако является чрезмерно затратным с вычислительной точки зрения [1–3]. Более привлекательными для приложений являются многотемпературные [4, 5] и гибридные [3] модели, улавливающие ряд неравновесных эффектов при сохранении вычислительной эффективности за счет использования сокращенных систем уравнений неравновесной гидродинамики. При этом использование в данных подходах надежных моделей времен релаксации (для многотемпературных подходов) и скорости обменов колебательной энергией (для гибридных подходов, основанных на осреднении поуровневых) может заметно повысить точность моделирования течений при сильных отклонениях от равновесия.

В вычислительной гидродинамике время колебательной релаксации чаще всего рассчитывается по эмпирической формуле Милликена — Уайта [6], полученной при обработке экспериментальных данных. Формула справедлива в ограниченном диапазоне температур. Позднее Парком [4] была предложена полуэмпирическая поправка к этой формуле, несколько расширяющая диапазон ее применимости; также было проведено уточнение параметров модели [7]. Тем не менее до последнего времени не было разработано универсальных и надежных теоретических моделей, учитывающих особенности колебательной релаксации при высоких температурах и сильных отклонениях от равновесия. В последние годы появились модели, основанные на методах кинетической теории [8, 9] и методе прямого молекулярного моделирования (Direct Molecular Simulation, DMS) [10]. В настоящей работе результаты DMS будут использоваться для валидации теоретических моделей.

Для реализации теоретических методов расчета времени колебательной релаксации требуются данные о сечениях переходов колебательной энергии или о соответствующих поуровневых коэффициентах скорости энергообменов. Коэффициенты скорости переходов можно рассчитывать по простой модели Шварца, Славского, Герцфельда (SSH) [11], однако предпочтительным является использование модели нагруженного гармонического осциллятора (Forced Harmonic Oscillator, FHO) [12] и ее более точной модификации, учитывающей свободные вращения (Free Rotation, FHO-FR) [13, 14]. Недостатком данной модели является ее высокая вычислительная сложность. Для преодоления этой проблемы можно использовать методы машинного обучения [15–19]. В частности, в работе [18] была предложена регрессионная модель, значительно ускоряющая расчет коэффициентов скорости колебательного энергообмена по модели FHO-FR в кислороде. В настоящей работе этот подход будет использован для расчета коэффициентов скорости переходов колебательной энергии во всех компонентах воздуха и для оценки времени релаксации при столкновениях N_2–N, N_2–O, N_2–N_2, O_2–N, O_2–O, O_2–O_2, NO–N, NO–O, NO–NO, O_2–N_2 и N_2–O_2.

2. Модели FHO и FHO-FR. При поуровневом описании неравновесных течений обмены колебательной энергией и химические реакции относятся к медленным процессам, протекающим в гидродинамическом масштабе времени на фоне локального равновесия по поступательным и вращательным степеням свободы [5]. В частности, скорости колебательно-поступательного (VT) и колебательно-колебательного (VV) обменов определяются выражениями

$$R_{ci}^{\mathrm{VT}} = \sum_d n_d \sum_{i' \neq i} \left(k_{c,i'i}^d n_{ci'} - k_{c,ii'}^d n_{ci} \right), \tag{1}$$

$$R_{ci}^{\mathrm{VV}} = \sum_{dk} \sum_{i'k'} \left(k_{c,i'i}^{d,k'k} n_{ci'} n_{dk'} - k_{c,ii'}^{d,kk'} n_{ci} n_{dk} \right). \tag{2}$$

Здесь n_{ci} — заселенность колебательного уровня молекулы сорта c; d — партнер по столкновению с числовой плотностью n_d; i, k — колебательные уровни молекул (штрихом обозначены уровни после столкновения); $k^{d}_{c,ii'}$, $k^{d,kk'}_{c,ii'}$ — коэффициенты скорости VT- и VV-обменов. Если партнером при VV-обмене является молекула того же химического сорта c, то суммирование ведется по $i' \neq i$, $k' \neq k$. В дальнейшем индексы c, d в выражениях для коэффициентов скорости переходов иногда могут опускаться для упрощения обозначений.

Для вычисления коэффициентов скорости энергообменов в настоящей работе использована модель FHO и ее модификация с учетом свободных вращений FHO-FR. Модель FHO [12] представляет собой полуклассический аналитический подход, описывающий колебательные переходы с помощью нагруженного гармонического осциллятора с экспоненциальным потенциалом взаимодействия. Данная модель является вычислительно простой и хорошо согласуется как с экспериментальными результатами, так и с результатами трехмерных полуклассических траекторных расчетов для таких систем, как N_2–N_2, O_2–O_2 и N_2–O_2, в диапазоне температур 200–8000 K. Следует отметить, что теория, применяемая в модели FHO, является одномерной, что делает необходимым введение стерического фактора для учета влияния объема молекулы и ее вращения. При этом использование стерического фактора не обеспечивает корректного описания динамики столкновений, что является ключевым недостатком исходного подхода FHO. Существенные изменения были внесены в модель путем модификации, учитывающей свободное вращение молекулы (FHO-FR) [13, 14]. В данных работах исследуется полная трехмерная динамика взаимодействия между вращающейся двухатомной молекулой и атомом либо другой двухатомной молекулой. Благодаря учету трехмерной природы столкновений, модель FHO-FR исключает необходимость введения стерического фактора. Однако используемые в ней формулы требуют значительных вычислительных затрат при определении коэффициентов скорости энергообменов, поскольку предполагают многомерное численное интегрирование вероятностей переходов. В связи с этим была предложена нелинейная регрессионная модель FHO-FR-reg [18], позволившая заметно ускорить вычисления с сохранением точности.

3. Регрессионная модель коэффициентов скорости энергообменов. Для оптимизации расчетов коэффициентов скорости колебательных энергообменов по модели FHO-FR в работе [18] был предложен набор аппроксимационных формул вида

$$k_{\mathrm{VT}}^{i\to i-1} = \exp\left(a_0 + a_1 \cdot T^{-\frac{1}{3}} + \cdots + a_{l_b-1} \cdot T^{-\frac{l_b-1}{3}}\right), \tag{3}$$

где i — колебательный уровень молекулы до столкновения; T — температура газа; a_n — коэффициенты модели, полученные в рамках регрессионного анализа; l_b — размер регрессионной модели. Моделируемые с помощью данных аппроксимаций коэффициенты скорости VT-обменов зависят от сорта рассматриваемой молекулы, частиц — партнеров по столкновению, колебательных уровней рассматриваемой молекулы и температуры газа T.

Регрессионные коэффициенты модели были получены в рамках обучения на наборе данных, рассчитанном с использованием оригинальных формул FHO-FR, для температур от 2000 до 15000 K. В процессе обучения использовался классический метод оптимизации Левенберга — Марквардта для решения нелинейных регрессионных задач, а для оценки точности модели применялась относительная метри-

ка MAPE:

$$\text{MAPE} = \frac{100\,\%}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{A_i - A_i^*}{A_i}\right|,$$

где A_i — точное значение некоторой величины A для i-го уровня, а A_i^* — приближенное (предсказанное регрессионной моделью). Итоговые значения коэффициентов аппроксимаций в уравнении (3) для всех поуровневых коэффициентов находятся в открытом доступе в репозитории проекта[1].

Следует отметить, что при оценке регрессионных моделей, используемых для расчета коэффициентов скорости колебательных энергообменов, применение абсолютных метрик, таких как среднеквадратичная (MSE) или средняя абсолютная (MAE) ошибки, приводит к значительной погрешности при низких значениях температуры. Поэтому была использована относительная метрика — средняя абсолютная процентная ошибка (MAPE). Графики с абсолютной процентной ошибкой (APE) приведены в репозитории проекта[2] для каждой пары партнеров по столкновению. Максимальная погрешность для каждого типа столкновений составила менее 2 %.

Сравнение точности и затраченного времени для разных видов столкновений

Тип столкновения	MAPE, %	Время вычисления полного набора k^{VT}	
		Модель FHO-FR, с	Аппроксимация, с
Молекула — атом	0.42	280 000	31
Молекула — молекула	0.11	13 150 000	38

В таблице представлены результаты обучения. Видно, что, кроме значительного ускорения вычислений, предложенная регрессионная модель FHO-FR-reg дает хорошую точность (максимальная погрешность менее 2 %) для обоих видов столкновений при сравнении с коэффициентами скорости энергообменов, полученными по модели FHO-FR.

4. Методы расчета времени колебательной релаксации. Для оценки времени колебательной релаксации τ_{cd}^{vibr} молекулы сорта c при столкновениях с партнером d можно использовать как экспериментальные, так и теоретические методы. В данной работе используется несколько подходов.

1. Наиболее распространенным в инженерных приложениях методом оценки является эмпирическая формула Милликена — Уайта, полученная путем систематической обработки экспериментальных исследований [6]:

$$\lg(p\tau_{cd}^{\text{vibr}}) = 5\cdot 10^{-4}\mu_{cd}^{1/2}\vartheta_c^{4/3}\left(T^{-1/3} - 0.015\mu_{cd}^{1/4}\right) - 8.0, \tag{4}$$

где p — давление; μ_{cd} — приведенная молярная масса сталкивающихся частиц, г/моль; $\vartheta_c = h\nu_c/k_B$ — характеристическая колебательная температура, k_B — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, ν_c — частота колебаний молекулы сорта c. Время измеряется в секундах, давление — в атмосферах. При высоких температурах формула Милликена — Уайта ($\tau_{cd}^{\text{vibr, M\&W}}$) дополняется поправкой Парка [4]:

$$\tau_{cd}^{\text{vibr}} = \tau_{cd}^{\text{vibr, M\&W}} + \tau_{cd}^{\text{vibr, P}}, \qquad \tau_{cd}^{\text{vibr, P}} = (n\bar{C}\bar{\sigma}_c)^{-1}, \tag{5}$$

[1] FHO-FR_reg. URL: https://github.com/AndreyIsakov01/FHO-FR_reg/tree/main/Gases (дата обращения: 02.04.2026).

[2] Там же.

где $n = \sum_{ci} n_{ci}$ — полная числовая плотность смеси; $\bar{C} = \sqrt{8k_BT/\pi m_{cd}}$ — средняя тепловая скорость, $m_{cd} = m_c m_d/(m_c + m_d)$ — приведенная масса столкновения для частиц c-го и d-го сорта; $\bar{\sigma}_c$ — среднее сечение рассеяния молекул сорта c, которое, следуя работе Парка [7], выбирается одинаковым для молекул N_2, O_2 и NO.

2. Более универсальной является приближенная формула Ландау — Теллера:

$$p\tau_{cd}^{\text{vibr}} = \frac{k_BT}{k_{c,10}^d\left(1 - \exp\left(-\frac{\vartheta_c}{T}\right)\right)}. \tag{6}$$

При использовании этой формулы необходимо знание только одного коэффициента скорости VT-перехода, $k_{c,10}^d$ — скорости дезактивации молекулы c при переходе с первого уровня в основное состояние при столкновении с частицей d. Данная формула не учитывает неравновесное возбуждение высоких уровней и ангармоничность колебаний.

3. Кинетическая теория газов предлагает методику расчета времени релаксации в рамках метода Чепмена — Энскога [5]. Для времени колебательной релаксации подробное описание приводится в работах [8, 9, 20]. Предполагая, что во время столкновения не происходит одновременного изменения вращательной и колебательной энергий, время колебательной релаксации τ_{cd}^{vibr} для молекулы вида c, сталкивающейся с молекулой вида d, можно определить выражением

$$\frac{1}{\tau_{cd}^{\text{vibr}}} = \frac{4k_Bn}{m_c c_{\text{vibr},c}}\left\langle \Delta\mathcal{E}_c^{\text{vibr}}\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{vibr}}\right\rangle_{cd}, \tag{7}$$

где m_c — масса молекулы сорта c; $c_{\text{vibr},c}$ — удельная теплоемкость колебательных степеней свободы молекулы сорта c. Если партнером по столкновению является атом, уравнение (7) упрощается:

$$\frac{1}{\tau_{cd}^{\text{vibr}}} = \frac{4k_Bn}{m_c c_{\text{vibr},c}}\left\langle \left(\Delta\mathcal{E}_c^{\text{vibr}}\right)^2\right\rangle_{cd}. \tag{8}$$

В приведенных выше уравнениях безразмерное изменение колебательной энергии при столкновении $\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{vibr}}$ определяется следующим образом:

$$\Delta\mathcal{E}_{cd}^{\text{vibr}} = \Delta\mathcal{E}_c^{\text{vibr}} + \Delta\tilde{\mathcal{E}}_d^{\text{vibr}}, \tag{9}$$

$$\Delta\mathcal{E}_c^{\text{vibr}} = \frac{\varepsilon_{i'}^c - \varepsilon_i^c}{k_BT}, \quad \Delta\tilde{\mathcal{E}}_d^{\text{vibr}} = \frac{\varepsilon_{k'}^d - \varepsilon_k^d}{k_BT}, \tag{10}$$

где ε_i^c — колебательная энергия молекулы сорта c на уровне i. В работе для расчета энергии используется модель ангармонического осциллятора.

В рамках многотемпературного приближения оператор осреднения определяется следующим образом:

$$\langle F\rangle_{cd} = \left(\frac{k_BT}{2\pi m_{cd}}\right)^{1/2}\sum_{iki'k'}\frac{s_i^c s_k^d}{Z_c^{\text{vibr}}Z_d^{\text{vibr}}}\int F_{ci}\gamma^3\exp\left(-\gamma^2 - \mathcal{E}_i^c - \mathcal{E}_k^d\right)\sigma_{cd,ik}^{i'k'}d^2\Omega\,d\gamma, \tag{11}$$

где s_i^c — статистический вес i-го колебательного состояния (равен 1 для двухатомных молекул); Z_c^{vibr} — колебательная статистическая сумма; F_{ci} — произвольная функция скорости и колебательного уровня; $\gamma = \left[(m_{cd}/(2k_BT))^{1/2}\,g\right]$ — приведенная

относительная скорость, g — относительная скорость; $\mathcal{E}_i^c = \varepsilon_i^c/(k_B T)$ — безразмерная колебательная энергия; $\sigma_{cd,ik}^{i'k'}$ — сечение столкновения, приводящего к переходу колебательной энергии; $d^2\Omega$ — телесный угол, в пределах которого находится вектор относительной скорости после столкновения. Если состояние партнера не меняется в процессе столкновения (VT-обмены), то выражение (11) упрощается:

$$\langle F \rangle_{cd} = \left(\frac{k_B T}{2\pi m_{cd}}\right)^{1/2} \sum_{ii'} \frac{s_i^c}{Z_c^{\text{vibr}}} \int F_{ci} \gamma^3 \exp\left(-\gamma^2 - \mathcal{E}_i^c\right) \sigma_{cd,i}^{i'} d^2\Omega \, d\gamma. \tag{12}$$

Особенностью данной модели является то, что для расчета времени релаксации можно использовать произвольное распределение молекул по колебательным уровням, поэтому время может зависеть не только от T, но и от T_v. Для удобства сравнения мы будем использовать время, зависящее от температуры газа T. Кроме того, важно отметить, что реализация данной модели требует расчета сечений всех возможных колебательных переходов (или соответствующих коэффициентов скорости), поэтому применение модели в сочетании с оригинальной моделью FHO-FR для численного исследования неравновесных течений достаточно затратно.

4. Альтернативным методом оценки времени релаксации является e-folding метод [4, 21, 22]. При этом проводится численное решение задачи изотермической пространственно-однородной релаксации для бинарной смеси молекул сорта c с частицами сорта d (или однокомпонентной системы при $c = d$):

$$\frac{dn_{ci}}{dt} = R_{ci}^{\text{VT}} + R_{ci}^{\text{VV}}, \quad i = 0, \ldots, L_c, \tag{13}$$

$$T = \text{const}, \tag{14}$$

с различными начальными условиями. Здесь L_c — число колебательных уровней для каждого молекулярного сорта. При $t = 0$ задается неравновесное распределение Больцмана по колебательным уровням с колебательной температурой $T_v \neq T$. Молярные доли компонентов выбраны в соответствии с расчетами DMS: для систем N_2–N, N_2–O, O_2–N, O_2–O, NO–N, NO–O задается 1 % молекул + 99 % атомов; для систем N_2–O_2, O_2–N_2 — по 50 % молекул разных сортов. Далее численно решается система жестких обыкновенных дифференциальных уравнений (13)–(14). В результате получаем решение $n_{ci}(t)$, которое используется для расчета удельной колебательной энергии молекул сорта c E_c^{vibr} в каждый момент времени:

$$\rho_c E_c^{\text{vibr}}(t) = \sum_{i=0}^{L_c} \varepsilon_i^c n_{ci}(t), \tag{15}$$

где ρ_c — массовая плотность частиц сорта c.

Время колебательной релаксации определяется из уравнения

$$E_c^{\text{vibr}}(\tau_{cd}^{\text{vibr}}) = \frac{1}{e} E_c^{\text{vibr}}(0) + \left(1 - \frac{1}{e}\right) E_c^{\text{vibr, eq}}, \tag{16}$$

где $E_c^{\text{vibr}}(\tau_{cd}^{\text{vibr}})$ — колебательная энергия молекулы при $t = \tau_{cd}^{\text{vibr}}$, $E_c^{\text{vibr}}(0)$ — колебательная энергия в начальный момент времени, $E_c^{\text{vibr, eq}}$ — значение колебательной энергии в равновесии. В этом методе также необходимы сведения обо всех поуровневых коэффициентах переходов колебательной энергии $k_{c,ii'}^d$, $k_{c,ii'}^{d,kk'}$.

Результаты, полученные на основе данных методов, далее сравниваются с экспериментом и результатами прямого молекулярного моделирования [10].

5. Результаты расчета времени колебательной релаксации. Были проведены расчеты времени колебательной релаксации по формулам Милликена — Уайта; Ландау — Теллера (LT) с коэффициентом k_{10}, вычисленным по моделям FHO и FHO-FR-reg; по формулам кинетической теории (KT) с сечениями, рассчитанными по модели FHO-FR-reg; также времена релаксации были получены из решения задачи изотермической релаксации с использованием моделей FHO и FHO-FR-reg. Оригинальная модель FHO-FR не использовалась в силу высоких вычислительных затрат, однако модель FHO-FR-reg можно считать хорошим приближением к оригинальной модели.

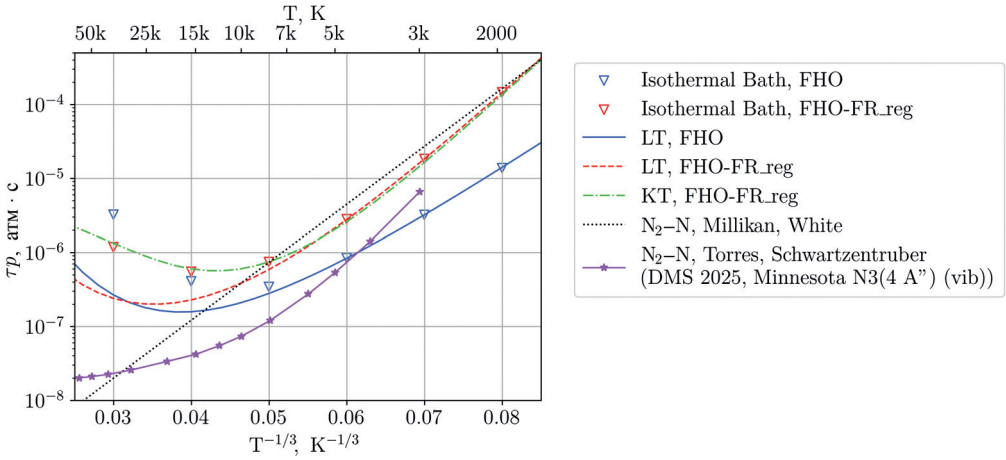


Рис. 1. Время релаксации молекулы N_2 при столкновении с атомом N.

Следует отметить, что для систем «молекула — атом» рассматривалась малая примесь молекул (1 %) в атомарном газе. В таких условиях VV-обменом можно пренебречь, поэтому второе слагаемое в уравнении (13) не учитывалось. Для систем «молекула — молекула» были сделаны предварительные оценки, показавшие, что при высоких температурах учет VV-обменов также не вносит изменений во время релаксации (был сделан тестовый расчет для системы N_2–N_2). Тем не менее для взаимодействий молекул разных сортов вопрос заслуживает дополнительного изучения, которое планируется в дальнейшей работе.

На рис. 1–3 представлены времена колебательной релаксации молекулы азота при столкновениях с атомами N, O и молекулой азота. Результаты сравниваются с экспериментами [23–25], расчетами по формуле Милликена — Уайта (оригинальной и поправленной Парком в работе [7]), результатами DMS [10]. Результаты, полученные по формулам KT, близки к результатам решения изотермической задачи с моделью FHO-FR-reg во всем диапазоне температур. Видно заметное отличие времен релаксации, полученных при использовании сечений по моделям FHO и FHO-FR. Решение изотермической задачи и формула Ландау — Теллера дают близкие результаты при использовании одинаковых коэффициентов скорости обменов при низких и умеренных температурах; однако при высоких температурах времена по формуле LT значительно меньше. Это связано с тем, что модель LT учитывает только ко-

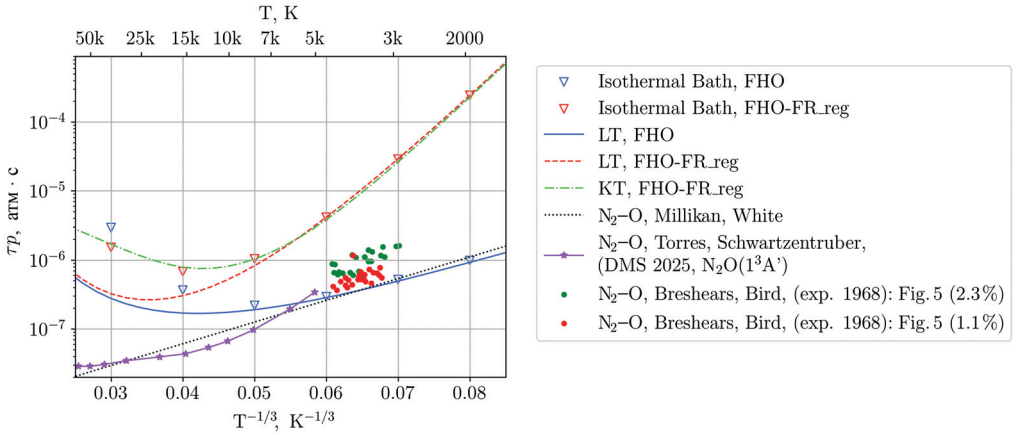


Рис. 2. Время релаксации молекулы N_2 при столкновении с атомом O.

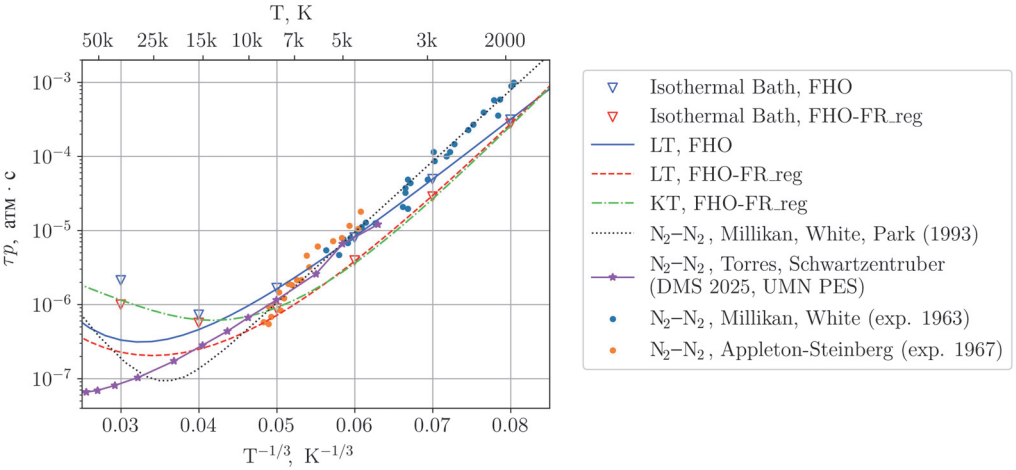


Рис. 3. Время релаксации молекулы N_2 при столкновении с молекулой N_2.

эффициент скорости перехода k_{10}, а при численном решении уравнений (13)–(14) учитываются все возможные переходы, и вклад возбужденных состояний увеличивается. Тем не менее результаты решения задачи изотермической релаксации оказываются дальше от результатов DMS при высоких температурах. Это может быть связано с тем, что расчеты DMS учитывают связь вращательной и колебательной релаксаций, а решение уравнений (13)–(14) проводится в предположении локально равновесных вращательных степеней свободы.

Интересно отметить, что наилучшее совпадение с результатами DMS для столкновений N_2-атом дает формула Ландау — Теллера с коэффициентом k_{10}, вычисленным по модели FHO. Для столкновения N_2–N_2 при высоких температурах несколько лучшее согласие обеспечивает модель LT, FHO-FR-reg. При этом в диапазоне умеренных температур все модели дают близкие результаты. Для столкновения N_2–O использование модели FHO-FR-reg ведет к существенно завышенным временам релаксации при низкой температуре, в отличие от модели FHO. Немонотонное поведение времени релаксации при высоких температурах отмечалось ранее в [9]; однако

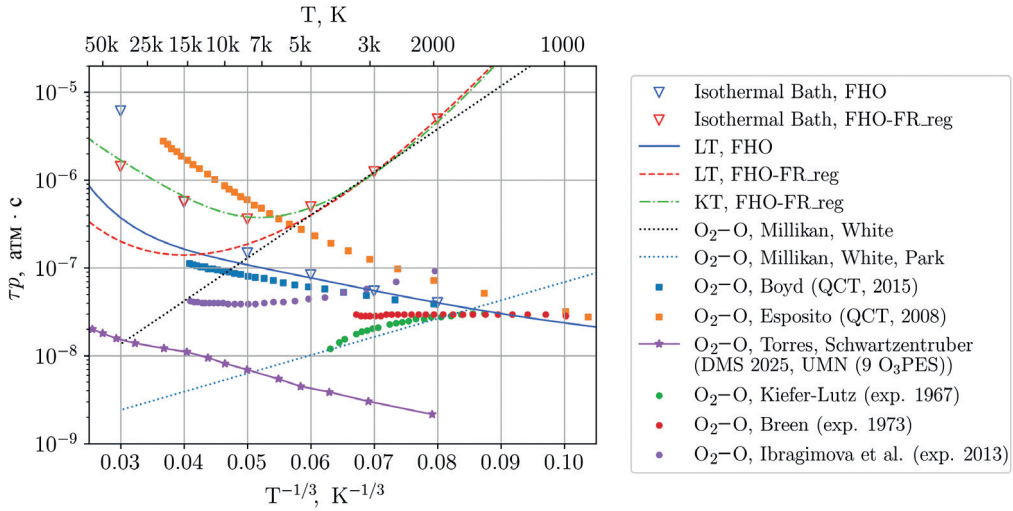


Рис. 4. Время релаксации молекулы O_2 при столкновении с атомом O.

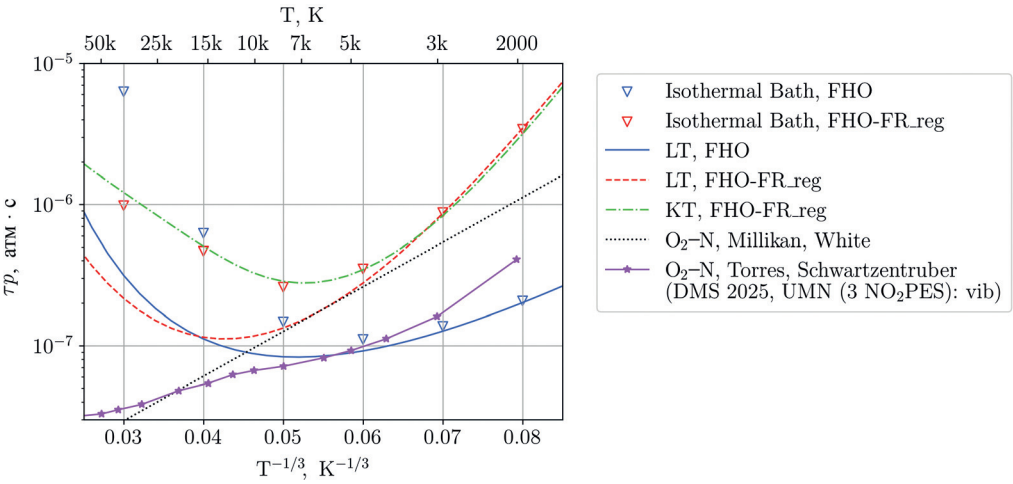


Рис. 5. Время релаксации молекулы O_2 при столкновении с атомом N.

столь сильный рост скорее всего связан с тем, что рассмотренные теоретические модели не учитывают взаимного влияния вращательных и колебательных степеней свободы.

На рис. 4–6 приведены аналогичные сравнения для времени релаксации молекулы кислорода при столкновении с атомами и молекулой O_2. Для сравнения выбраны эксперименты [23, 26–29] и квазиклассические траекторные (QCT) расчеты [30, 31]. Для столкновений O_2–O_2 при $T < 8000$ K все модели дают достаточно близкие результаты и хорошо согласуются с экспериментами и DMS. При высоких температурах время релаксации начинает возрастать, как в теоретических моделях, так и в DMS-расчетах, однако в последнем случае рост незначителен. Для столкновения O_2–N наилучшее согласие с результатами DMS снова обеспечивает модель Ландау — Теллера с k_{10} по модели FHO. Наиболее сложная картина наблюдается для релакса-

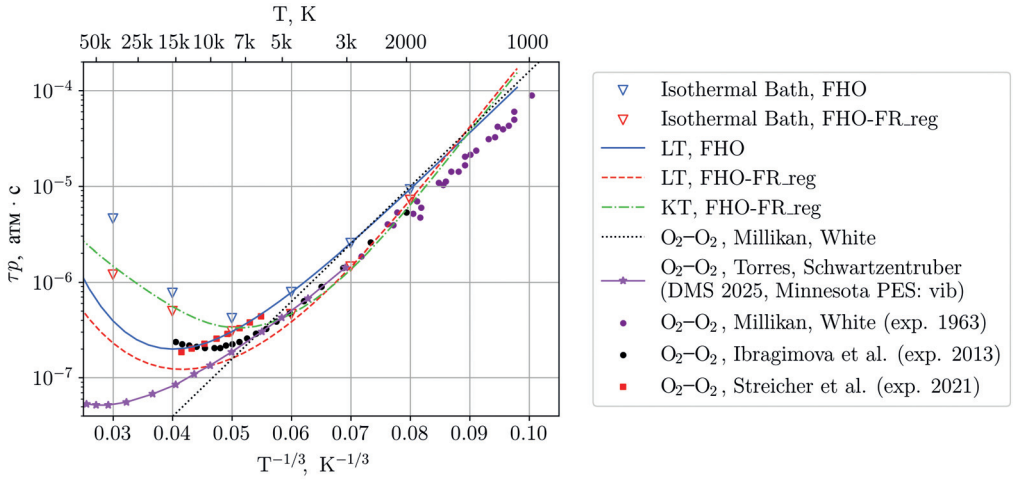


Рис. 6. Время релаксации молекулы O_2 при столкновении с молекулой O_2.

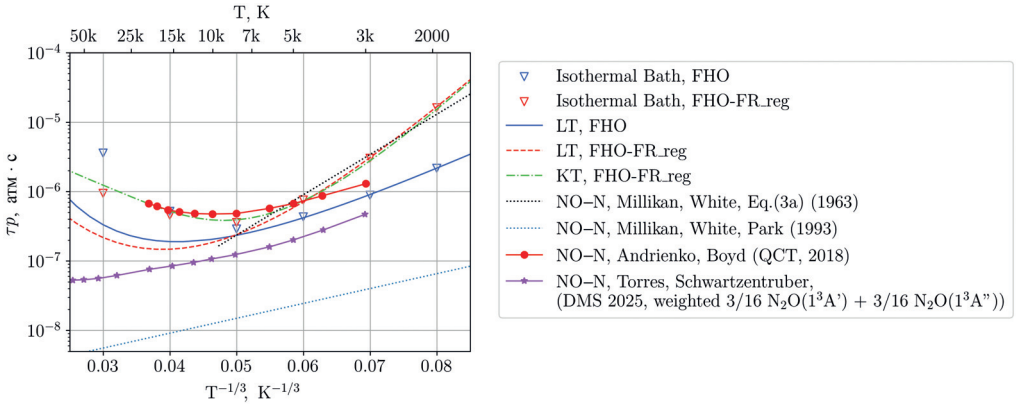


Рис. 7. Время релаксации молекулы NO при столкновении с атомом N.

ции O_2–O, для которой разброс данных очень велик; при этом характер поведения времени релаксации качественно отличается от рассмотренных выше случаев: ряд моделей и экспериментов показывают рост времени релаксации с T во всем рассмотренном диапазоне, в отличие от стандартной зависимости Милликена — Уайта. Данные DMS заметно отличаются от QCT-расчетов и большинства экспериментов. Поэтому нельзя сделать однозначный вывод о том, что DMS в этом случае дает наиболее точный результат. Результаты по формуле Ландау — Теллера в комбинации с FHO оказываются близки к QCT-расчетам Бойда [31], а также к ряду экспериментов, поэтому данная комбинация может быть рекомендована и для этого типа столкновений.

На рис. 7–9 показаны времена релаксации молекулы NO в сравнении с экспериментами [32–34] и QCT-расчетами [35]. Для всех типов столкновений оптимальным оказался выбор формулы Ландау — Теллера в комбинации с моделью FHO. Наиболее интересен случай столкновения NO–NO, для которого все остальные теоретические модели, включая DMS, дают сильные отклонения от экспериментальных

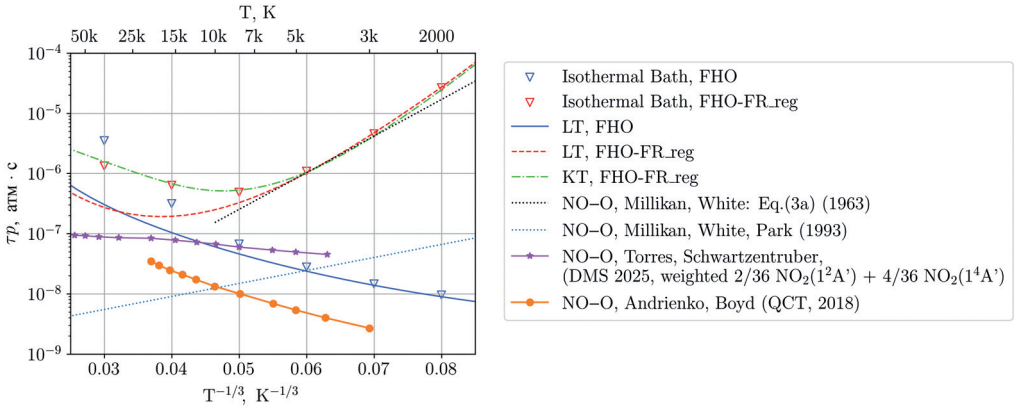


Рис. 8. Время релаксации молекулы NO при столкновении с атомом O.

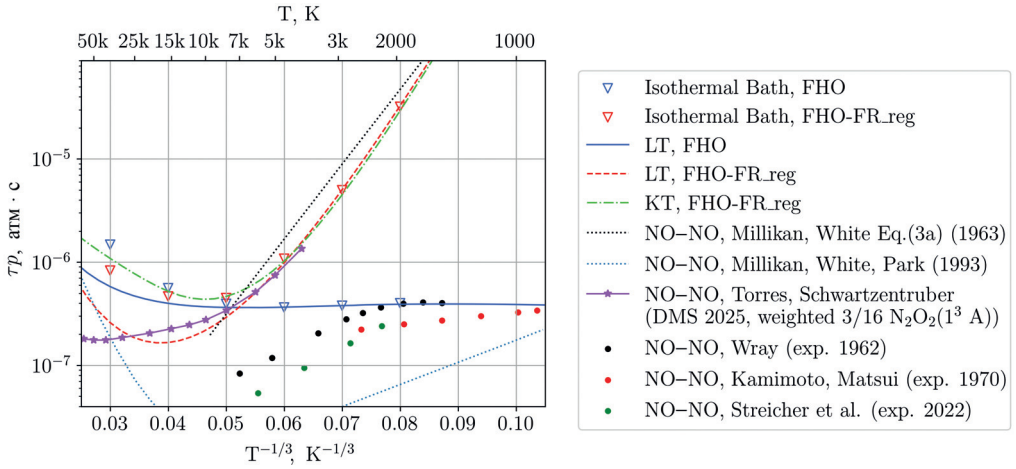


Рис. 9. Время релаксации молекулы NO при столкновении с молекулой NO.

значений при низких и средних температурах: эксперимент демонстрирует слабую зависимость времени релаксации от T в диапазоне 1000–3000 K, как и формула LT.

Наконец, рассмотрим время релаксации молекул O_2 и N_2 при столкновении с молекулой другого химического сорта (рис. 10, 11). Для столкновений O_2–N_2 результаты расчетов сравнивались с результатами DMS [10], экспериментами [36] и QCT-расчетами [37]. Модель LT–FHO показывает удовлетворительное согласие с данными DMS, QCT и эксперимента в диапазоне низких и умеренных температур. При высоких температурах снова наблюдается заметное расхождение, как и для предыдущих типов столкновений. Интересно отметить, что в случае столкновения молекул разных химических сортов решение изотермической задачи существенно отклоняется от всех теоретических формул. Мы предполагаем, что для таких столкновений важен вклад нерезонансных межмолекулярных VV-обменов, который на данный момент не учтен в решении изотермической задачи, но учитывается в DMS-расчетах. Предполагается подробно изучить этот вопрос в дальнейших исследованиях.

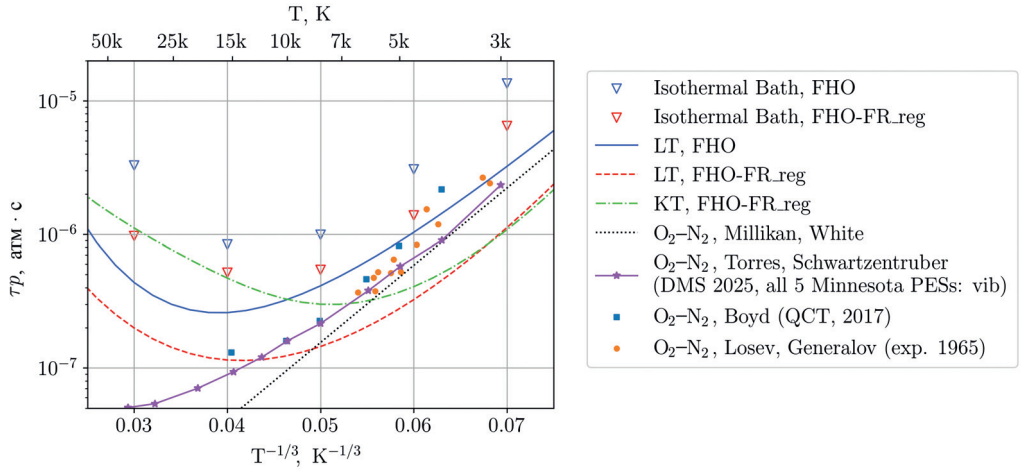


Рис. 10. Время релаксации молекулы O_2 при столкновении с молекулой N_2.

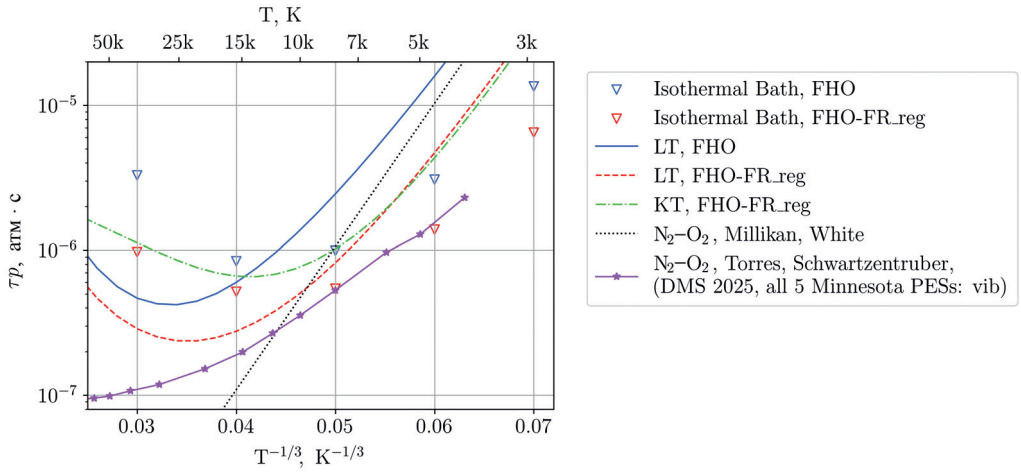


Рис. 11. Время релаксации молекулы N_2 при столкновении с молекулой O_2.

Одной из немногих пар частиц, для которой модель LT–FHO не дает лучшего согласия с результатами DMS [10], является система N_2–O_2 (рис. 11); для этого типа столкновений более близкое совпадение с прямым молекулярным моделированием наблюдается для решения изотермической задачи с коэффициентами скорости обменов по FHO-FR-reg и для комбинации LT–FHO-FR-reg. Результаты решения изотермической задачи в этой смеси также заметно отличаются от результатов расчета по формуле Ландау — Теллера с соответствующими коэффициентами скорости обменов, что подтверждает возможный вклад межмолекулярных VV-обменов. Для лучшего понимания причин различий между результатами в смесях молекул разных сортов в дальнейшем предполагается дополнительно изучить влияние многоквантовых обменов, различных начальных колебательных температур молекул (в данном исследовании рассмотрена общая колебательная температура смеси), различных концентраций молекул.

6. Заключение. Проведено систематическое исследование времени колебательной релаксации в компонентах воздуха с использованием нескольких теоретических моделей: простой аналитической формулы Ландау — Теллера, формул кинетической теории и решения задачи об изотермической релаксации. Скорости колебательных обменов рассчитывались по модели FHO и ее более сложной модификации FHO-FR, которую пришлось аппроксимировать с помощью нелинейной регрессии. Регрессионная модель FHO-FR-reg обеспечивает хорошую точность при невысоких вычислительных затратах. Результаты расчета сравнивались с доступными в литературе экспериментальными данными и результатами прямого молекулярного моделирования.

Анализ результатов показал, что, несмотря на заявленную точность модели FHO-FR, для столкновений с атомами она дает существенные отклонения от экспериментальных данных и расчетов DMS. Для всех рассмотренных столкновений оптимальным выбором модели является простая аналитическая формула Ландау — Теллера в комбинации с коэффициентом k_{10}, вычисленным по модели FHO. Интересно отметить, что использование более сложных моделей (формул КТ и решения изотермической задачи) приводит к резкому росту времени релаксации при температурах выше 15 000 K. Мы полагаем, что общим недостатком этих моделей является пренебрежение связью между колебательными и вращательными степенями свободы, которая вносит существенный вклад в скорость релаксации при высоких температурах. В таких условиях предположение о разделении колебательных и вращательных мод не выполняется, и в рамках многотемпературного приближения требуется вводить вращательно-колебательную температуру вместо отдельной температуры колебательных мод. Результаты прямого молекулярного моделирования подтверждают этот вывод, поскольку демонстрируют близкие значения времен вращательной и колебательной релаксации при высоких температурах. Дальнейшие исследования будут посвящены построению связанной модели вращательно-колебательной релаксации и более подробному анализу вклада VV-обменов в задаче изотермической релаксации.

Литература

1. 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

2. 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

3. 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

4. Park C. *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics.* New York, Wiley (1990).

5. 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).

6. Millikan R. C., White D. R. Systematics of vibrational relaxation. *J. Chem. Phys.* **39**, 3209–3213 (1963). https://doi.org/10.1063/1.1734182

7. Park C. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions. I-Earth entries. *J. of Thermophysics and Heat transfer* **7** (3), 385–398 (1993). https://doi.org/10.2514/3.431

8. 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

9. Oblapenko G. P. Calculation of vibrational relaxation times using a kinetic theory approach. *J. Phys. Chem. A* **122** (50), 9615–9625 (2018). https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b09897

10. Torres E., Schwartzentruber T. E. Characteristic vibrational and rotational relaxation times for air species from first-principles calculations. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* **39** (2), 223–249 (2025). https://doi.org/10.2514/1.T7042

11. 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

12. Adamovich I. V., Macheret S. O., Rich J. W., Treanor C. E. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model. *J. Thermophys. Heat Transfer* **12** (1), 57–65 (1998). https://doi.org/10.2514/2.6302

13. Adamovich I. V., Rich J. W. Three-dimensional nonperturbative analytic model of vibrational energy transfer in atom-molecule collisions. *J. Chem. Phys.* **109** (18), 7711–7724 (1998). https://doi.org/10.1063/1.477417

14. Adamovich I. V. Three-dimensional analytic model of vibrational energy transfer in molecule-molecule collisions. *AIAA Journal* **39** (10), 1916–1925 (2001). https://doi.org/10.2514/2.1181

15. 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

16. 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

17. Campoli L., Kustova E., Maltseva P. Assessment of machine learning methods for state-to-state approaches. *Mathematics* **10** (6), 928 (2022). https://doi.org/10.48550/arXiv.2104.01042

18. Исаков А. А., Гориховский В. И., Мельник М. Ю. Модели регрессии для расчета поуровневых коэффициентов скорости колебательных энергообменов. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **11** (69), вып. 2, 332–346 (2024). https://doi.org/10.21638/spbu01.2024.207

19. Максудова З. М., Савельев А. С., Кустова Е. В. Прогнозирование поуровневых коэффициентов скорости диссоциации при помощи алгоритмов машинного обучения. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Математика. Механика. Астрономия* **11** (69), вып. 4, 782–793 (2024). https://doi.org/10.21638/spbu01.2024.413

20. Kustova E., Mekhonoshina M. Novel approach for evaluation of CO_2 vibrational relaxation times. *Chemical Physics Letters* **764**, 138288 (2021). https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138288

21. Andrienko D. A., Boyd I. D. High fidelity modeling of thermal relaxation and dissociation of oxygen. *Phys. Fluids* **27** (11), 116101 (2015). https://doi.org/10.1063/1.4935241

22. 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

23. White D. R., Millikan R. C. Vibrational Relaxation of Oxygen. *J. Chem. Phys.* **39** (7), 1803–1806 (1963). https://doi.org/10.1063/1.1734532

24. Appleton J. P., Steinberg M. Vacuum-ultraviolet absorption of shock-heated vibrationally excited nitrogen. *J. Chem. Phys.* **46** (4), 1521–1529 (1967). https://doi.org/10.1063/1.1840883

25. Breshears W. D., Bird P. F. Effect of oxygen atoms on the vibrational relaxation of nitrogen. *J. Chem. Phys.* **48** (10), 4768–4773 (1968). https://doi.org/10.1063/1.1668060

26. Kiefer J. H., Lutz R. W. The effect of oxygen atoms on the vibrational relaxation of oxygen. *Symposium (International) on Combustion* **11** (1), 67–76 (1967). https://doi.org/10.1016/S0082-0784(67)80134-6

27. Breen J. E., Quy R. B., Glass G. P. Vibrational relaxation of O_2 in the presence of atomic oxygen. *J. Chem. Phys.* **59** (1), 556–557 (1973). https://doi.org/10.1063/1.1679846

28. 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

29. Streicher J. W., Krish A., Hanson R. K. Coupled vibration-dissociation time-histories and rate measurements in shock-heated, nondilute O_2 and O_2 — Ar mixtures from 6000 to 14000 K. *Phys. Fluids.* **33**, 056107 (2021). https://doi.org/10.1063/5.0048059

30. Esposito F., Armenise I., Capitta G., Capitelli M. O — O_2 state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations. *J. Chem. Phys.* **351** (1–3), 91–98 (2008). https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.04.004

31. Andrienko D., Boyd I. D. Master equation study of vibrational and rotational relaxation of oxygen. *45th AIAA Thermophysics Conference* 3252 (2015). https://doi.org/10.2514/1.T4769

32. Wray K. L. Shock-tube study of the vibrational relaxation of nitric oxide. *J. Chem. Phys* **36** (10), 2597–2603 (1962). https://doi.org/10.1063/1.1732339

33. Kamimoto G., Matsui H. Vibrational relaxation of nitric oxide in argon. *J. Chem. Phys* **53** (10), 3987–3989 (1970). https://doi.org/10.1063/1.1673869

34. Streicher J. W., Krish A., Hanson R. K. High-temperature vibrational relaxation and decomposition of shock-heated nitric oxide. I. Argon dilution from 2200 to 8700 K. *Physics of Fluids.* **34** (11), 116122 (2022). https://doi.org/10.1063/5.0109109

35. Andrienko D., Boyd I. D. State-resolved characterization of nitric oxide formation in shock flows. *AIAA Aerospace Sciences Meeting* 1233 (2018). https://doi.org/10.2514/6.2018-1233

36. Generalov N., Losev S. Vibration, Excitation, and Molecular Dissociation of Gaseous Oxygen and Carbon Dioxide in a Shock Wave. *J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **6** (1), 101–125 (1966). https://doi.org/10.1016/0022-4073(66)90066-5

37. Andrienko D. A., Boyd I. D. Master equation simulation of $O_2 - N_2$ collisions on an ab-initio potential energy surface. *47th AIAA Thermophysics Conference* 3163 (2017). https://doi.org/10.2514/6.2017-3163

Статья поступила в редакцию 3 октября 2025 г.;
доработана 20 ноября 2025 г.;
рекомендована к печати 20 ноября 2025 г.

Контактная информация:

Исаков Андрей Алексеевич — аспирант;
https://orcid.org/0009-0004-6005-8340, st076147@student.spbu.ru
Летова Анна Юрьевна — студент;
https://orcid.org/0009-0000-1807-4735, st107958@student.spbu.ru
Кустова Елена Владимировна — д-р физ.-мат. наук, проф.;
https://orcid.org/0000-0001-5192-0390, e.kustova@spbu.ru

Evaluation of the vibrational relaxation time for air components based on the FHO and FHO-FR models*

A. A. Isakov[1,2], *A. Yu. Letova*[1], *E. V. Kustova*[1,2]

[1] St. Petersburg State University,
7–9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation
[2] Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
4/1, ul. Institutskaya, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

For citation: Isakov A. A., Letova A. Yu., Kustova E. V. Evaluation of the vibrational relaxation time for air components based on the FHO and FHO-FR models. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2026, vol. 13 (71), issue 2, pp. 267–284. https://doi.org/10.21638/spbu01.2026.209 EDN UJZIID (In Russian)

Various theoretical methods for calculating the vibrational relaxation time of air components are proposed. An accurate forced harmonic oscillator (FHO) model, as well as its advanced modification taking into free molecular rotations (FHO-FR) are implemented to calculate the state-to-state vibrational energy transition rate coefficients. Due to the high computational complexity of the FHO-FR model, its direct use in nonequilibrium gas dynamic problems is prohibitively expensive. Therefore, an effective regression model, FHO-FR-reg, is proposed. It accurately approximates the energy exchange rate coefficients calculated using the original FHO-FR model, with a maximum error of less than 2 %. The

*This study was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 25-79-30031).

high computational efficiency of the FHO-FR-reg regression model is demonstrated. For N_2–N, N_2–O, N_2–N_2, O_2–N, O_2–O, O_2–O_2, NO–N, NO–O, NO–NO, O_2–N_2, and N_2–O_2 collisions, the relaxation times are calculated using three methods: the Landau — Teller formula; formulas of the kinetic theory of gases, based on averaging of the vibrational transition energy excess with the cross sections of the corresponding vibrational energy exchanges; and by solving the zero-dimensional isothermal bath relaxation problem. The results are compared with the available experimental data and the results of direct molecular simulations (DMS). Analysis of the results shows that the optimal model for all considered collision types is a simple analytical Landau — Teller formula in combination with the deactivation rate coefficient calculated using the FHO model. The necessity of taking into account the coupled vibrational-rotational relaxation at high temperatures is discussed.

Keywords: vibrational relaxation time, state-to-state kinetics, forced harmonic oscillator model, optimization of numerical calculations, nonlinear regression.

References

1. 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

2. 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

3. 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

4. Park C. *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics.* New York, Wiley (1990).

5. Nagnibeda E. A., Kustova E. V. *Kineticheskaja teorija processov perenosa i relaksacii v potokah neravnovesnyh reagirujushih gazov.* St. Petersburg, St. Petersburg University Press (2003). (In Russian) [Eng. transl.: Nagnibeda E., Kustova E. *Nonequilibrium Reacting Gas Flows. Kinetic Theory of Transport and Relaxation Processes.* In Ser.: Heat and Mass Transfer. Berlin; Heidelberg, Springer-Verlag (2009)].

6. Millikan R. C., White D. R. Systematics of vibrational relaxation. *J. Chem. Phys.* **39**, 3209–3213 (1963). https://doi.org/10.1063/1.1734182

7. Park C. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions. I-Earth entries. *Journal of Thermophysics and Heat transfer* **7** (3), 385–398 (1993). https://doi.org/10.2514/3.431

8. 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

9. Oblapenko G. P. Calculation of vibrational relaxation times using a kinetic theory approach. *J. Phys. Chem. A* **122** (50), 9615–9625 (2018). https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b09897

10. Torres E., Schwartzentruber T. E. Characteristic vibrational and rotational relaxation times for air species from first-principles calculations. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* **39** (2), 223–249 (2025). https://doi.org/10.2514/1.T7042

11. 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

12. Adamovich I. V., Macheret S. O., Rich J. W., Treanor C. E. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model. *J. Thermophys. Heat Transfer* **12** (1), 57–65 (1998). https://doi.org/10.2514/2.6302

13. Adamovich I. V., Rich J. W. Three-dimensional nonperturbative analytic model of vibrational energy transfer in atom-molecule collisions. *J. Chem. Phys.* **109** (18), 7711–7724 (1998). https://doi.org/10.1063/1.477417

14. Adamovich I. V. Three-dimensional analytic model of vibrational energy transfer in molecule-molecule collisions. *AIAA Journal* **39** (10), 1916–1925 (2001). https://doi.org/10.2514/2.1181

15. Bushmakova M. A., Kustova E. V. Modeling the 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**, iss. 1, 87–95 (2022). https://doi.org/10.1134/S1063454122010022].

16. Gorikhovskii V. I., Kustova E. Neural-network-based approach to the description of 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**, iss. 4, 434–442 (2022). https://doi.org/10.1134/S1063454122040070].

17. Campoli L., Kustova E., Maltseva P. Assessment of machine learning methods for state-to-state approaches. *Mathematics* **10** (6), 928 (2022). https://doi.org/10.48550/arXiv.2104.01042

18. Isakov A. A., Gorikhovskii V. I., Melnik M. Yu. Regression models for calculating state-to-state coefficients of the rate of vibrational energy exchanges. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **11** (69), iss. 2, 332–346 (2024). https://doi.org/10.21638/spbu01.2024.207 (In Russian) [Eng. transl.: *Vestnik St. Petersburg University. Mathematics* **57**, iss. 2, 226–235 (2024). https://doi.org/10.1134/S1063454124700079].

19. Maksudova Z. M., Savelev A. S., Kustova E. V. Prediction of state-to-state dissociation rate coefficients using machine-learning algorithms. *Vestnik of Saint Petersburg University. Mathematics. Mechanics. Astronomy* **11** (69), iss. 4, 782–793 (2024). https://doi.org/10.21638/spbu01.2024.413 (In Russian) [Engl. transl.: *Vestnik St. Petersburg University. Mathematics* **57**, iss. 4, 584–592 (2024). https://doi.org/10.1134/S1063454124700390].

20. Kustova E., Mekhonoshina M. Novel approach for evaluation of CO_2 vibrational relaxation times. *Chemical Physics Letters* **764**, 138288 (2021). https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138288

21. Andrienko D. A., Boyd I. D. High fidelity modeling of thermal relaxation and dissociation of oxygen. *Phys. Fluids* **27** (11), 116101 (2015). https://doi.org/10.1063/1.4935241

22. 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

23. White D. R., Millikan R. C. Vibrational Relaxation of Oxygen. *J. Chem. Phys.* **39** (7), 1803–1806 (1963). https://doi.org/10.1063/1.1734532

24. Appleton J. P., Steinberg M. Vacuum-ultraviolet absorption of shock-heated vibrationally excited nitrogen. *J. Chem. Phys.* **46** (4), 1521–1529 (1967). https://doi.org/10.1063/1.1840883

25. Breshears W. D., Bird P. F. Effect of oxygen atoms on the vibrational relaxation of nitrogen. *J. Chem. Phys.* **48** (10), 4768–4773 (1968). https://doi.org/10.1063/1.1668060

26. Kiefer J. H., Lutz R. W. The effect of oxygen atoms on the vibrational relaxation of oxygen. *Symposium (International) on Combustion* **11** (1), 67–76 (1967). https://doi.org/10.1016/S0082-0784(67)80134-6

27. Breen J. E., Quy R. B., Glass G. P. Vibrational relaxation of O_2 in the presence of atomic oxygen. *J. Chem. Phys.* **59** (1), 556–557 (1973). https://doi.org/10.1063/1.1679846

28. 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

29. Streicher J. W., Krish A., Hanson R. K. Coupled vibration-dissociation time-histories and rate measurements in shock-heated, nondilute O_2 and O_2 — Ar mixtures from 6000 to 14000 K. *Phys. Fluids.* **33**, 056107 (2021). https://doi.org/10.1063/5.0048059

30. Esposito F., Armenise I., Capitta G., Capitelli M. O — O_2 state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations. *J. Chem. Phys.* **351** (1–3), 91–98 (2008). https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.04.004

31. Andrienko D., Boyd I. D. Master equation study of vibrational and rotational relaxation of oxygen. *45th AIAA Thermophysics Conference* 3252 (2015). https://doi.org/10.2514/1.T4769

32. Wray K. L. Shock-tube study of the vibrational relaxation of nitric oxide. *J. Chem. Phys* **36** (10), 2597–2603 (1962). https://doi.org/10.1063/1.1732339

33. Kamimoto G., Matsui H. Vibrational relaxation of nitric oxide in argon. *J. Chem. Phys* **53** (10), 3987–3989 (1970). https://doi.org/10.1063/1.1673869

34. Streicher J. W., Krish A., Hanson R. K. High-temperature vibrational relaxation and decomposition of shock-heated nitric oxide. I. Argon dilution from 2200 to 8700 K. *Physics of Fluids.* **34** (11), 116122 (2022). https://doi.org/10.1063/5.0109109

35. Andrienko D., Boyd I. D. State-resolved characterization of nitric oxide formation in shock flows. *AIAA Aerospace Sciences Meeting* 1233 (2018). https://doi.org/10.2514/6.2018-1233

36. Generalov N., Losev S. Vibration, Excitation, and Molecular Dissociation of Gaseous Oxygen and Carbon Dioxide in a Shock Wave. *J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **6** (1), 101–125 (1966). https://doi.org/10.1016/0022-4073(66)90066-5

37. Andrienko D. A., Boyd I. D. Master equation simulation of $O_2 - N_2$ collisions on an ab-initio potential energy surface. *47th AIAA Thermophysics Conference* 3163 (2017). https://doi.org/10.2514/6.2017-3163

Received: October 3, 2025
Revised: November 20, 2025
Accepted: November 20, 2025

Authors' information:

Andrey A. Isakov — https://orcid.org/0009-0004-6005-8340, st076147@student.spbu.ru
Anna Yu. Letova — https://orcid.org/0009-0000-1807-4735, st107958@student.spbu.ru
Elena V. Kustova — https://orcid.org/0000-0001-5192-0390, e.kustova@spbu.ru

ХРОНИКА

29 октября 2025 г. на заседании секции теоретической и прикладной механики им. проф. Н. Н. Поляхова в Доме ученых им. М. Горького РАН (Санкт-Петербург) выступил старший преподаватель А. В. Орехов (Санкт-Петербургский государственный университет) с докладом на тему «Примеры применения аппроксимационно-оценочных критериев в механике твердого тела».

Краткое содержание доклада:

В прикладных научных исследованиях возможен случай, когда график монотонно возрастающей решетчатой функции напоминает руку, согнутую в локтевом суставе. Эвристический «метод локтя» заключается в визуальном определении резкого изгиба такого графика, т. е. точки, соответствующей «мнимому локтю», в которой почти линейное возрастание решетчатой функции становится явно нелинейным. Аппроксимационно-оценочные критерии — аналитическое обобщение эвристического «метода локтя», они являются инструментом машинного обучения без учителя. Их практическое применение относится к частному случаю выявления аномалий. Эти критерии позволяют, например, аналитически определить значение предела текучести при одноосном нагружении или определить особые точки классической кривой ползучести.