

JOURNAL INTERNATIONAL DE TECHNOLOGIE, DE L'INNOVATION,  
DE LA PHYSIQUE, DE L'ENERGIE ET DE L'ENVIRONNEMENT

# **Compositions chimiques et propriétés thermodynamiques à l'ETL d'un mélange air-CH<sub>4</sub>**

A. Harry Solo, P. Freton, J.-J. Gonzalez



**ISSN : 2428-8500**

**DOI : 10.18145/jitipee.v5i2.221**

*Le sujet de cet article a été présenté lors du colloque sur les arcs électriques (CAE XIV) les 19 et 20 mars 2019 à Bourges.*

*L'article publié a fait l'objet d'une expertise indépendante par deux spécialistes du domaine.*

## Compositions chimiques et propriétés thermodynamiques à l'ETL d'un mélange air-CH<sub>4</sub>

Andriniaina Harry Solo <sup>(1)</sup>, Pierre Freton <sup>(1)</sup>, Jean-Jacques Gonzalez <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse cedex 9, France  
[harry@laplace.univ-tlse.fr](mailto:harry@laplace.univ-tlse.fr)

**Résumé** – Cet article présente nos travaux relatifs à la détermination de la composition chimique et des propriétés thermodynamiques d'un mélange air-CH<sub>4</sub> à l'équilibre thermodynamique local. Le calcul est réalisé dans un intervalle de température de 300 K à 60 kK, et une gamme de pression comprise entre 1 bar et 300 bars. Les corrections de la pression au premier ordre de Debye-Hückel et au second ordre du viriel sont prises en compte pour assimiler le gaz au comportement d'un fluide réel. Les résultats sont confrontés avec ceux de l'air pur. Les différences importantes sur l'enthalpie et la chaleur spécifique à pression constante de ces deux gaz sont mises en évidence.

**Mots clés** : composition chimique, propriétés thermodynamiques, haute pression, air pur, air-CH<sub>4</sub>

DOI : 10.18145/jitipee.v5i2.221

### Introduction

Afin de décrire le comportement du plasma ainsi que l'évolution du front de flamme dans un moteur à combustion interne, la connaissance préalable des différentes données nécessaires à la description du fluide sont indispensables. Lors de la phase d'étincelage, la pression peut atteindre une cinquantaine de bars, et la température plusieurs milliers de kelvins. La connaissance de la composition chimique, des coefficients de transport, des propriétés thermodynamiques et radiatives est donc indispensable pour décrire le comportement du milieu. Cependant, à défaut de données disponibles, certains travaux de la littérature [1,2] font l'hypothèse que le comportement du milieu air-CH<sub>4</sub> peut être assimilé à celui de l'air pur. Afin de combler ce manque, et d'établir une base de données correspondante au mélange air-CH<sub>4</sub> à la combustion complète pour l'étude d'une cinétique chimique, nous présentons dans ce papier, les bases du développement d'un outil de calcul de composition chimique et des propriétés thermodynamiques sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local (ETL). La gamme de température considérée est comprise entre 300 K < T < 60 kK pour des pressions allant de 1 bar à 300 bars. La première partie de ce travail porte sur la présentation de la méthode de calcul de la composition chimique, accompagnée des résultats du mélange air-CH<sub>4</sub> à la combustion complète, et sur l'influence des termes correctifs de la pression. En seconde partie, les équations pour la détermination des propriétés thermodynamiques sont

présentées. L'outil a été appliqué/validé à une variété de mélanges, cependant seuls les résultats relatifs à l'air pur et au mélange air-CH<sub>4</sub> sont présentés.

## 1. Composition chimique

Le calcul de la composition est basé sur la loi d'action de masse et utilise le concept de base chimique [3] qui permet de généraliser les équations pour différents types de gaz et mélanges de gaz. Les données essentielles pour la détermination des fonctions de partition interne des espèces sont récupérées automatiquement sur le site du NIST [4] et de la JANAF [5], à partir d'un outil que nous avons développé.

### 1.1. Equations

La formulation des fonctions de partition interne ainsi que les principales équations nécessaires au calcul de la composition chimique sont données ci-dessous :

- Fonction de partition interne des espèces monoatomiques :

$$Q_{int}(T) = \sum_i^{i_{max}} g_i \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B \cdot T}} \quad (1)$$

avec  $g_i$  la dégénérescence du niveau électronique  $i$ , donnée par la relation  $g_i = 2J + 1$ , où  $J$  est le nombre quantique de moment angulaire,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $E_i$  l'énergie du niveau électronique  $i$ , et  $i_{max}$  la limite de la sommation telle que :  $E_{imax} \leq E_{ion} - \Delta E$ .  $E_{ion}$  est l'énergie d'ionisation et  $\Delta E$  l'abaissement du potentiel d'ionisation [6]. En utilisant la formulation donnée par l'équation 1, un bon accord est observé avec les travaux de J. Aubreton et al [7] sur la composition chimique d'un mélange constitué de 25% d'argon et 75% de cuivre. Cette confrontation n'est pas présentée dans ce travail, mais nos résultats se trouvent systématiquement proches des deux méthodes de calcul des fonctions de partition interne des espèces monoatomiques (neutres et chargées) que les auteurs qualifient de correctes et qui sont présentées dans leur papier [7]. Quelques différences existent à haute température ( $T > 15kK$ ) mais seulement pour des espèces minoritaires. Une différence maximale de l'ordre de 60% est trouvée pour l'atome d'argon à une température de 30kK.

- Fonction de partition interne des espèces moléculaires :

$$Q_{int}(T) = \frac{P_r}{k_B \cdot T} \left( \frac{h^2}{2\pi m \cdot k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[ \frac{1}{N_a \cdot k_B} \left( \frac{[H(0) - H(T_r)]_{JANAF}}{T} - \left[ \frac{G - H(T_r)}{T} \right]_{JANAF} \right) \right] \quad (2)$$

avec  $P_r$  et  $T_r$  respectivement la pression et la température de référence dans la table de la JANAF,  $h$  la constante de Planck,  $m$  la masse de l'espèce,  $N_a$  le nombre d'Avogadro,  $H(0) - H(T_r)$  l'enthalpie évaluée à zéro kelvin, et  $[G - H(T_r)]/T$  l'énergie de Gibbs qui doit être connue pour toutes les valeurs de la température.

- Loi d'action de masse :

$$\prod_{i=1}^N (n_i)^{v_i} = \prod_{i=1}^N (Q_{tot,i}^{vol})^{v_i} \quad (3)$$

avec  $N$  le nombre d'espèces chimiques,  $n_i$  la densité de l'espèce  $i$ ,  $v_i$  les coefficients stœchiométriques de la réaction et  $Q_{tot,i}^{vol}$  la fonction de partition totale volumique [6].

- Conservation des noyaux atomiques :

$$\varepsilon_j \sum_{i=1}^N n_i \cdot C_{i,k} = \varepsilon_k \sum_{i=1}^N n_i \cdot C_{i,j} \quad (4)$$

où,  $\varepsilon$  est la proportion atomique de l'espèce  $j$  ou  $k$ ,  $C_{i,k}$  et  $C_{i,j}$  les éléments de la matrice de composition [6].

- Neutralité de la charge électrique :

$$\sum_{i=1}^N n_i \cdot Z_i = 0 \quad (5)$$

avec  $Z_i$  la charge de l'espèce  $i$ .

- Conservation de la pression :

$$P = \sum_{i=1}^N n_i \cdot k_B \cdot T + \Delta P_{Debye} + \Delta P_{viriel} \quad (6)$$

avec les deux corrections de la pression  $\Delta P_{Debye}$  de Debye-Hückel et  $\Delta P_{viriel}$  du viriel [6].

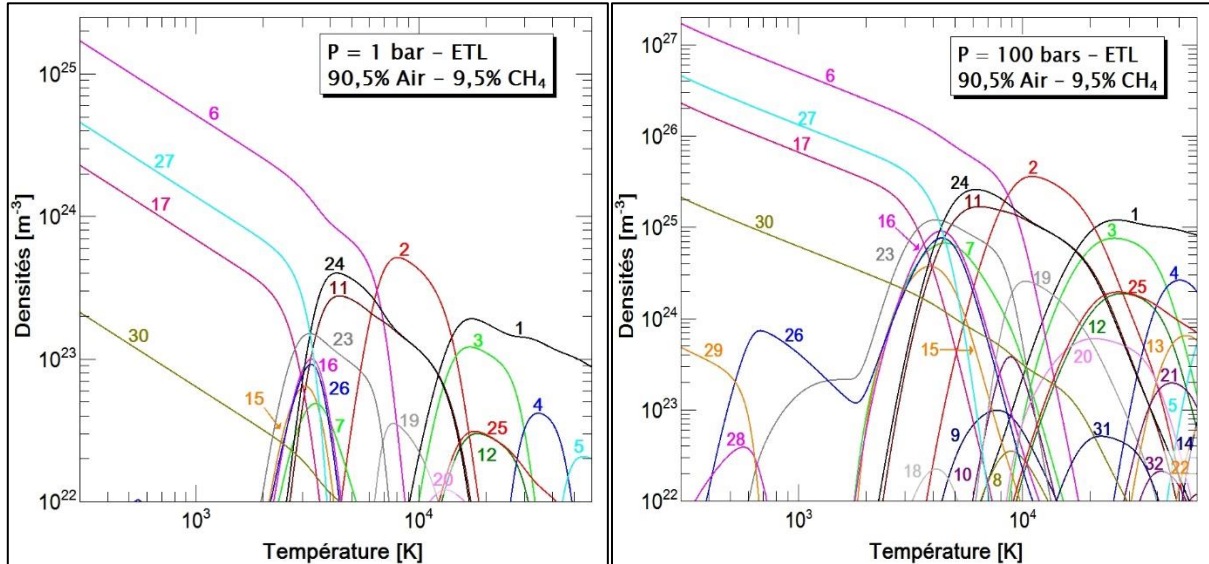
## 1.2. Résultats

Pour le calcul de la composition du mélange air-CH<sub>4</sub> à la combustion complète, 93 espèces sont considérées pour un intervalle de température de 300 K à 60 kK : N, N<sup>+</sup>, N<sup>+2</sup>, N<sup>+3</sup>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>3</sub>, NO, NO<sup>+</sup>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, NH, NH<sup>+</sup>, NCN, CN, CN<sup>+</sup>, CN<sup>-</sup>, CN<sub>2</sub>, CNO, O, O<sup>+</sup>, O<sup>+2</sup>, O<sup>+3</sup>, O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>3</sub>, OH, OH<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>2Cis</sub>, HNO<sub>2Trans</sub>, HNO<sub>3</sub>, C, C<sup>+</sup>, C<sup>+2</sup>, C<sup>+3</sup>, C<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub><sup>-</sup>, C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>4</sub>, CO, CO<sup>+</sup>, CH, CH<sup>+</sup>, CH<sup>-</sup>, CHN, CHO, CHO<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>N, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, H, H<sup>+</sup>, H<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, HNO, NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>O, CHON, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, Ar, Ar<sup>+</sup>, Ar<sup>+2</sup>, Ar<sup>+3</sup>, e<sup>-</sup>. Pour le cas de l'air pur dans ce travail, le choix des espèces à basse température est identique aux travaux de la littérature [8]. Des espèces atomiques jusqu'à trois fois ionisées ont été ajoutées pour les hautes températures. Les résultats du mélange air-CH<sub>4</sub> à la combustion complète pour une pression de 1 bar et 100 bars sont illustrés sur la Figure 1.

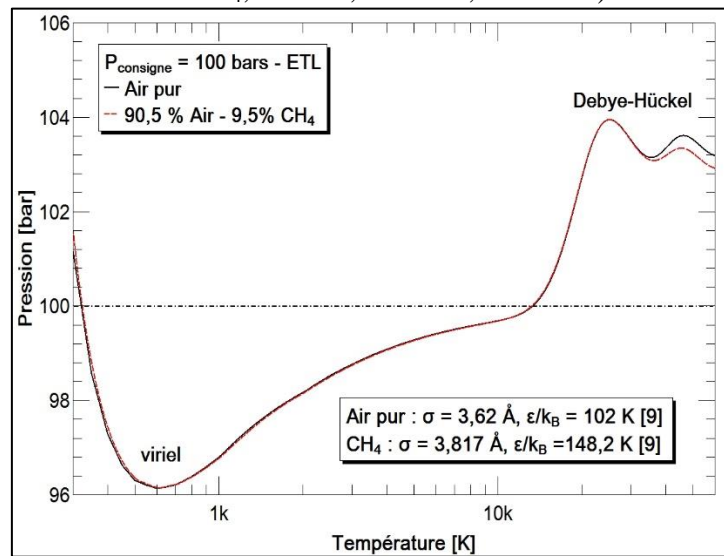
Nous observons qu'à basse température, les espèces neutres dominent le milieu. La densité du diazote N<sub>2</sub> est la plus prépondérante, suivie des produits de la réaction du méthane avec le dioxygène contenu dans l'air, dont le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> et la vapeur d'eau H<sub>2</sub>O. Avec l'augmentation de la température, on assiste aux différents processus de dissociation, recombinaison, formation des électrons et ionisation des espèces. Par rapport à la différence de pression, les densités des espèces à 100 bars sont plus importantes que celles à 1 bar. Une pression supérieure induit la présence d'espèces moléculaires à plus hautes températures, d'où un décalage des processus de transformation des espèces.

Pour une pression de 100 bars, les effets des termes correctifs de la pression sont présentés sur la Figure 2 pour le cas de l'air pur et du mélange air-CH<sub>4</sub> à la combustion complète. Nous observons que la correction de Debye-Hückel ne se fait ressentir qu'à haute température en présence des interactions coulombiennes entre particules chargées, et la correction du viriel à plus basse température avec la prédominance des interactions moléculaires. Dans notre cas, l'évaluation des coefficients du viriel fait intervenir le potentiel de Lennard-Jones (12-6), utilisant le paramètre  $\sigma$  qui représente la distance entre molécules, et  $\varepsilon$  l'énergie maximale d'attraction, le plus souvent représenté par  $\varepsilon/k_B$ . Selon le type de gaz, ces paramètres sont

disponibles dans la littérature [9,10], mais ne sont donnés que pour une valeur de la pression et de la température [6]. Cependant, pour les gaz tels que l'air pur et le mélange air-CH<sub>4</sub>, dont la température critique est inférieure à 300 K, les paramètres de Lennard-Jones (12-6) de la littérature peuvent être utilisés, car leur dépendance en pression et en température n'est importante qu'à très haute pression ( $P > 300$  bars). La correction maximale dégagée par les termes correctifs est alors ici d'environ 4% pour ces deux gaz pour une pression de 100 bars. Certes, ces corrections de la pression modifient les valeurs des densités des espèces, mais les variations sont très faibles, d'où une influence marginale sur les propriétés thermodynamiques.



**Figure 1.** : Compositions chimiques du mélange air/méthane à la combustion complète pour deux valeurs de la pression. (1 : e<sup>-</sup>, 2 : N, 3 : N<sup>+</sup>, 4 : N<sup>+2</sup>, 5 : N<sup>+3</sup>, 6 : N<sub>2</sub>, 7 : NO, 8 : NO<sup>+</sup>, 9 : NH, 10 : CN, 11 : O, 12 : O<sup>+</sup>, 13 : O<sup>+2</sup>, 14 : O<sup>+3</sup>, 15 : O<sub>2</sub>, 16 : OH, 17 : CO<sub>2</sub>, 18 : HO<sub>2</sub>, 19 : C, 20 : C<sup>+</sup>, 21 : C<sup>+2</sup>, 22 : C<sup>+3</sup>, 23 : CO, 24 : H, 25 : H<sup>+</sup>, 26 : H<sub>2</sub>, 27 : H<sub>2</sub>O, 28 : NH<sub>3</sub>, 29 : CH<sub>4</sub>, 30 : Ar, 31 : Ar<sup>+</sup>, 32 : Ar<sup>+2</sup>).



**Figure 2.** : Effets des termes correctifs de la pression.

## 2. Propriétés thermodynamiques

A partir de la connaissance des densités et des fonctions de partition interne de chacune des espèces, différents types de propriétés thermodynamiques peuvent être déduites. Dans cet article nous nous limiterons à la densité de masse  $\rho$ , l'enthalpie  $H$  et la chaleur spécifique à pression constante  $C_p$ .

### 2.1. Equations

- Densité de masse :

La densité de masse est une grandeur donnant la quantité de masse contenue dans 1 m<sup>3</sup> de plasma. Elle s'exprime par la somme des produits des densités des espèces  $n_i$ , par leur masse  $m_i$ .

$$\rho = \sum_{i=1}^N n_i \cdot m_i \quad (7)$$

- Enthalpie :

L'enthalpie est une fonction thermodynamique permettant d'exprimer la quantité de chaleur échangée entre un système et le milieu extérieur à pression constante. Elle s'écrit comme la somme de trois termes dont l'énergie due à la translation, l'énergie interne du milieu et l'énergie emmagasinée par les particules à travers les réactions chimiques.

$$H = \frac{5}{2} \cdot k_B \cdot T \cdot \sum_{i=1}^N N_i + k_B \cdot T^2 \cdot \sum_{i=1}^N N_i \cdot \frac{\partial Q_i^{int}}{\partial T} + \sum_{i=1}^N N_i \cdot E_i^{ref} \quad (8)$$

Avec  $N_i$  la densité de la particule  $i$ ,  $Q_i^{int}$  la fonction de partition interne de l'espèce  $i$  et  $E_i^{ref}$  son énergie de référence.

- Chaleur spécifique à pression constante :

La chaleur spécifique à pression constante est une propriété donnant la capacité du milieu à stocker l'énergie à pression constante.

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (9)$$

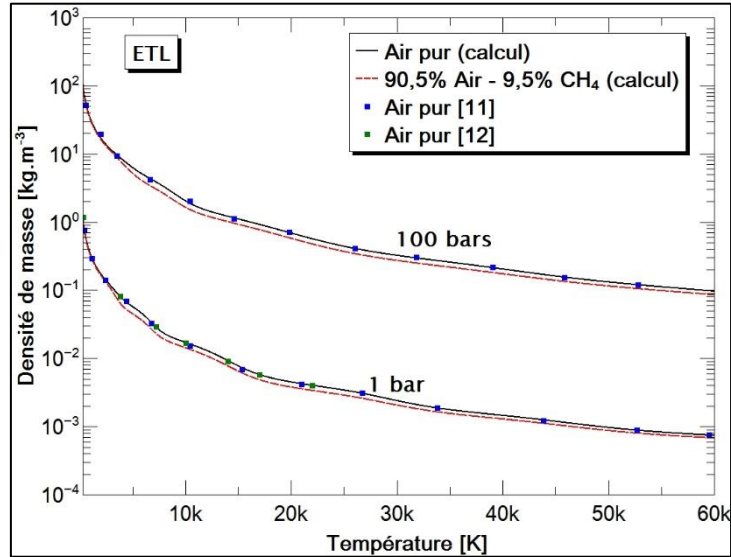
### 2.2. Résultats

Pour chacune des propriétés thermodynamiques présentées ci-dessus, les résultats pour l'air pur sont confrontés sur les Figures 3, 4 et 5 avec les travaux de la littérature pour les deux valeurs de la pression de 1 bar et 100 bars. Les résultats du mélange air-CH<sub>4</sub> à la combustion complète sont aussi comparés avec ceux de l'air pur afin d'étudier les différences.

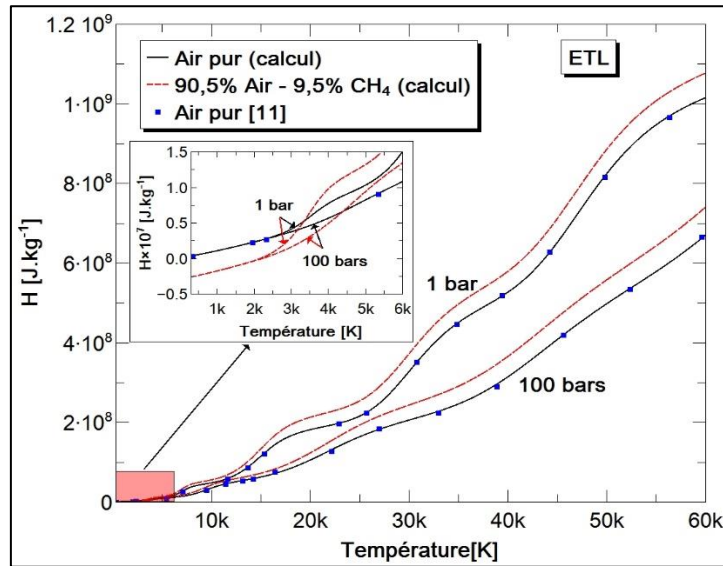
Sur la Figure 3, nous remarquons que la densité de masse de l'air pur est supérieure à celle du mélange air-CH<sub>4</sub>. Cependant, la différence n'est que de 0,01%.

Pour l'enthalpie, nous observons sur la Figure 4 qu'à partir de 6 kK, les enthalpies du mélange air-CH<sub>4</sub> deviennent prépondérantes pour les deux valeurs de la pression. Cela s'explique par le produit de la réaction du méthane dans l'air qui libère plus d'énergie. En dessous de 5 kK, les enthalpies du mélange tendent vers des valeurs négatives causées par la prédominance du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau à ces températures, dont les enthalpies de formation sont négatives. Dans l'évaluation de l'enthalpie, une attention

particulière est portée sur le traitement de la dérivée des fonctions de partition interne. L'obtention de cette grandeur présente parfois des difficultés d'ordre numérique, produisant des oscillations qui impactent directement le résultat, notamment la chaleur spécifique à pression constante qui fait intervenir la dérivée de l'enthalpie. Afin d'éviter ces oscillations, les fonctions de partition interne sont calculées avec un pas de 1K. Ces fonctions sont ensuite lissées à partir d'une moyenne glissante sur 5 points sur toute la gamme de température de calcul avant de les dériver.



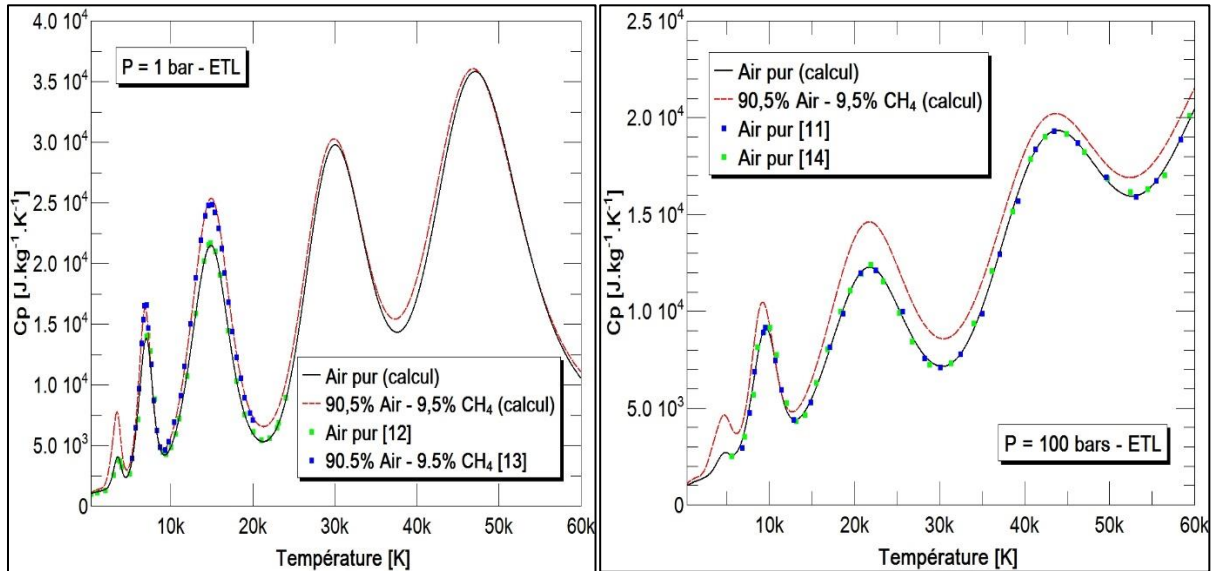
**Figure 3. :** Densité de masse de l'air pur et du mélange air-CH<sub>4</sub> à la combustion complète pour une pression de 1 bar et 100 bars.



**Figure 4. :** Enthalpie de l'air pur et du mélange air-CH<sub>4</sub> à la combustion complète pour une pression de 1 bar et 100 bars.

Pour la chaleur spécifique (Figure 5), nous observons la présence marquée de différents pics. Ces pics correspondent à la succession des processus de dissociation du dioxygène, du diazote, puis de l'ionisation successif de l'azote qui est toujours prépondérant. Comme nous l'avons vu pour la composition chimique du mélange air-CH<sub>4</sub> (Figure 1), ces processus se déplacent d'autant plus vers les hautes températures que la pression augmente. Cependant, les

valeurs du  $C_p$  deviennent plus faibles. Ces résultats montrent que même pour une faible proportion, la présence du méthane dans l'air permet au mélange d'emmagasiner plus de chaleur que l'air pur. Une différence maximale d'environ 50% est alors observée à basse température pour une pression de 1 bar, contre 40% pour une pression à 100 bars. Par rapport aux résultats accessibles dans la littérature pour le mélange air-CH<sub>4</sub> à la combustion complète, notre résultat pour une pression de 1 bar présente un bon accord.



**Figure 5. :** Chaleur spécifique de l'air pur et du mélange air-CH<sub>4</sub> à la combustion complète pour une pression de 1 bar et 100 bars.

## Conclusion

Un outil de calcul de composition chimique et des propriétés thermodynamiques pour un intervalle de température de 300 K à 60 kK, et une pression entre 1 bar et 300 bars a été développé. Un des objectifs de l'étude menée était de compenser le manque de données air-CH<sub>4</sub> pour la modélisation, mais aussi d'établir un jeu de données cohérent pour l'étude de la cinétique chimique durant la phase de combustion des moteurs. Différents types de gaz purs et mélanges de gaz pour plusieurs valeurs de la pression ont été testés sur cet outil validant nos développements [6]. Pour l'air pur et le mélange air-CH<sub>4</sub>, nous avons montré que la correction du viriel et les paramètres de Lennard-Jones (12-6) ne présentaient que peu d'influence sur les résultats. Ceci vient du fait que leur point critique n'est atteint qu'à basse température ( $T < 300$  K). Les propriétés thermodynamiques de l'air pur et du mélange composé de 90,5% d'air et de 9,5% de CH<sub>4</sub> présentent des différences non négligeables. Il serait alors intéressant de poursuivre nos travaux en étudiant les écarts qui pourraient exister sur les coefficients de transport. Une meilleure prédiction du comportement du fluide serait alors obtenue en utilisant les données correspondantes au mélange air-CH<sub>4</sub>.

## Note

Les auteurs peuvent être contactés ([harry@laplace.univ-tlse.fr](mailto:harry@laplace.univ-tlse.fr)) pour l'obtention des compositions chimiques et des propriétés thermodynamiques présentées dans cet article.

## Références

- [1] T. Kravchik and E. Sher (1994), *Numerical modeling of spark ignition and flame initiation in a quiescent methane-air mixture*, Combustion and flame, vol. 99, p.635-643.  
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90057-4)
- [2] C. Zaepffel (2008), *Etude expérimentale et numérique d'une décharge électrique appliquée à l'allumage d'un milieu réactif*, Thèse de Doctorat en Physique des gaz et des Plasmas, Université d'Orléans, Orléans.
- [3] D. Godin and J. Y. Trépanier (2004), *A robust and efficient method for the computation of equilibrium composition in gaseous mixtures*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol. 24, n° 3, p. 447-473.  
<https://doi.org/10.1007/s11090-004-2279-8>
- [4] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team (2018), *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1)*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.  
<https://physics.nist.gov/asd>
- [5] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud (1985), *NIST-JANAF thermochemical tables (ver. 1.0)*, Standard Reference Data Program National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899.  
Doi: 10.18434/T42S31
- [6] A. Harry Solo, P. Freton, J.J. Gonzalez (2019), *The virial effect – Application for SF<sub>6</sub> and CH<sub>4</sub> thermal plasmas*, Appl. Sci., vol. 9, issue 5, 929.  
Doi: 10.3390/app9050929
- [7] J. Aubreton, M. F. Elchinger, and P. André (2013), *Influence of partition function and interaction potential on transport properties of thermal plasmas*, Plasma Chem. Plasma Process, vol. 33, p.367–399.  
Doi: 10.1007/s11090-012-9427-3
- [8] P. André (1995), *Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas thermiques à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique*, Thèse de Doctorat en Physique des Plasmas, Université Blaise Pascal, 123p.
- [9] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss and R. B. Bird (1954), *Molecular theory of gases and liquids*, J. Wiley and sons Chapman and Hal, inc., New York, 1249p.
- [10] L. I. Stiel and G. Thodos (1962), *Lennard-Jones force constants predicted from critical properties*, Journal of Chemical and Engineering Data, vol. 7, n° 2, p.234 - 236.  
Doi: 10.1021/je60013a023
- [11] W. Chulin, W. Yi, C. Zhexin, Y. Fei, F. Ying, R. Mingzhe, Z. Hantian (2016), *Thermodynamic and transport properties of real air plasma in wide range of temperature and pressure*, Plasma Science and Technology, vol. 18, n° 7.  
Doi: 10.1088/1009-0630/18/7/06
- [12] M. I. Boulos, P. Fauchais and E. Pfender (1994), *Thermal plasmas: Fundamentals and applications*, vol. 1, New-York, 452p.  
Doi: 10.1007/978-1-4899-1337-1

- [13] B. Sourd, J. Aubreton, M-F. Elchinger, M. Labrot and U. Michon (2006), *High temperature transport coefficients in e/C/H/N/O mixtures*, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 39, p.1105-1119.  
Doi:10.1088/0022-3727/39/6/016
- [14] A. D'Angola, G. Colonna, C. Gorse, and M. Capitelli (2008), *Thermodynamic and transport properties in equilibrium air plasmas in a wide pressure and temperature range*, Eur. Phys. J. D., vol. 46, p.129-150.  
Doi: 10.1140/epjd/e2007-00305-4