

## ПРЕДЕЛЫ ПРИМЕНИМОСТИ МОДЕЛИ ТРИНОРА—МАРРОНА ДЛЯ ПОУРОВНЕВЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ СКОРОСТИ ДИССОЦИАЦИИ $N_2$ И $O_2$ \*

*А. С. Савельев, Е. В. Кустова*

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

Современные задачи науки и техники ставят ученых перед необходимостью изучения сильнонеравновесных течений. Для моделирования неравновесной колебательно-химической кинетики необходима информация о коэффициентах скорости диссоциации. Существуют разные типы моделей скорости диссоциации, отличающиеся вычислительной сложностью и точностью получаемых результатов: теоретические, экспериментальные, основанные на методах квантовой химии. Данная работа посвящена уточнению моделей коэффициентов скорости диссоциации для задач поуровневой кинетики. Проведено исследование поведения коэффициентов скорости диссоциации в двухкомпонентных смесях ( $N_2$ , N) и ( $O_2$ , O). Проводится сравнение двух основных подходов для определения коэффициентов скорости диссоциации: использование полупырической модели Тринора—Маррона и траекторных расчетов методами квантовой химии. Параметрическая теоретическая модель отличается достаточной вычислительной простотой, а методы квантовой химии — точностью результатов. По результатам сравнения коэффициентов скорости диссоциации изучается вопрос о существовании параметра модели Тринора—Маррона, позволяющего получить результаты, эквивалентные результатам траекторных расчетов. Даются рекомендации по оптимальному выбору параметра как функции температуры и колебательной энергии. Библиогр. 14 назв. Ил. 6.

*Ключевые слова:* неравновесная колебательно-химическая кинетика, поуровневый коэффициент скорости диссоциации.

**1. Введение.** История исследования течений разреженных газов насчитывает не одно десятилетие. Современные задачи науки и техники, в частности развитие лазеров, космические исследования, сверхзвуковые полеты, поставили науку перед необходимостью изучения сильных отклонений от состояния равновесия. Для описания неравновесных течений реагирующих газов необходимы сведения о коэффициентах скорости обменов внутренней энергией и химических реакций. При детальном поуровневом описании течения коэффициенты скорости неравновесных процессов зависят от уровней колебательной энергии сталкивающихся частиц [1].

Исследованию коэффициентов скорости диссоциации посвящено большое число работ как экспериментальных, так и теоретических (см. обзор литературы в [1]). В случае слабых отклонений от термического равновесия обычно применяется закон Аррениуса, параметры которого определяются экспериментально [2–5]. В условиях сильного колебательного возбуждения закон Аррениуса, основанный на равновесном больцмановском распределении по внутренней энергии, не применим. До недавнего времени в таких условиях использовались простейшая лестничная модель диссоциации [6–8] и модель Тринора—Маррона [9], предполагающая диссоциацию с любого уровня. Эти модели получили широкое распространение в инженерных расчетах в силу своей простоты, тем не менее их точность далеко не всегда удовлетворительна. Более точные данные могут быть получены методами молекулярной динамики, однако применение этих методов требует мощных вычислительных ресурсов.

Бурное развитие компьютерных технологий позволило заметно увеличить возможности вычислений. Логичным следствием такого положения дел стали новые

---

\*Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ (проект НИР 6.37.163.2014).

результаты траекторных расчетов коэффициентов скорости неравновесных процессов [10–12]. Одним из самых существенных результатов последнего времени является создание открытой электронной базы данных коэффициентов физико-химических процессов для разных атмосфер, опубликованной специалистами группы Капителли (Университет Бари, Италия) в конце 2013 года [13].

Целью данной работы является определение пределов применимости модели Тринора–Маррона на основе сравнения коэффициентов скорости диссоциации с результатами расчетов группы Капителли, а также выработка рекомендаций по оптимальному выбору параметра модели Тринора–Маррона в зависимости от температуры и энергетического уровня. Такая оптимизация простой и широко известной модели была бы полезной для инженерных приложений.

**2. Модели коэффициентов скорости диссоциации.** В работе изучается течение неравновесной смеси в приближении поуровневой кинетики. Рассматривается два случая бинарных смесей: смесь молекул  $N_2$  и атомов  $N$ , а также молекул  $O_2$  и атомов  $O$ , в каждой из которых происходят диссоциация, рекомбинация, VV- и VT-переходы колебательной энергии. Запишем общую систему уравнений для неравновесного течения двухкомпонентной реагирующей смеси газов в приближении невязкого нетеплопроводного газа [1]:

$$\frac{dn_i}{dt} + n_i \nabla \cdot \mathbf{v} = R_i, \quad i = 0, 1, \dots, L, \quad (1)$$

$$\frac{dn_a}{dt} + n_a \nabla \cdot \mathbf{v} = R_a, \quad (2)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \nabla p = 0, \quad (3)$$

$$\rho \frac{du}{dt} + p \nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (4)$$

Через  $L$  обозначено число колебательных уровней в молекуле,  $n_i$  — заселенности  $i$ -го колебательного уровня молекулы,  $n_a$  — числовая плотность атомов,  $\mathbf{v}$  — макроскопическая скорость газа,  $u$  — полная энергия единицы массы,  $\rho$  — массовая плотность смеси,  $p$  — гидростатическое давление.  $R_i$  и  $R_a$  описывают изменение числовых плотностей молекул и числа атомов в результате VV- и VT-обменов, диссоциации, рекомбинации и химических реакций и задаются следующими соотношениями:

$$R_i = R_i^{\text{vibr}} + R_i^{\text{diss-rec}} = R_i^{\text{VV}} + R_i^{\text{VT}} + R_i^{\text{diss-rec}}, \quad (5)$$

$$R_a = -2 \sum_i R_i^{\text{diss-rec}}. \quad (6)$$

Для вычисления релаксационных составляющих мы имеем выражения, зависящие от соответствующих коэффициентов скорости переходов энергии и реакций:

$$R_i^{\text{VV}} = \sum_k \sum_{k' \neq k} \sum_{i' \neq i} (k_{i'i}^{k'k} n_{i'} n_{k'} - k_{ii'}^{kk'} n_i n_k), \quad (7)$$

$$R_i^{\text{VT}} = \sum_{d=a,m} n_d \sum_{i' \neq i} (k_{i'i}^d n_{i'} - k_{ii'}^d n_i), \quad (8)$$

$$R_i^{\text{diss-rec}} = \sum_{d=a,m} n_d (k_{\text{rec},i}^d n_a^2 - k_{i,\text{diss}}^d n_i), \quad (9)$$

где  $k_{ii'}^{k'k}$  и  $k_{ii'}^{kk'}$  — коэффициенты скорости VV-обмена,  $k_{i'i}^d$  и  $k_{ii'}^d$  — коэффициенты скорости VT-обмена,  $k_{\text{rec},i}^d$  — коэффициенты скорости рекомбинации и  $k_{i,\text{diss}}^d$  — коэффициенты скорости диссоциации,  $d$  — партнер по столкновению.

При численных расчетах чаще всего применяется две простые модели коэффициентов скорости диссоциации: лестничная модель (предполагает диссоциацию только с последнего энергетического уровня) [6–8], и модель Тринора–Маррона (теоретическая, описывающая диссоциацию с любого уровня) [9]. Более точные значения коэффициентов скорости диссоциации получают с помощью траекторных расчетов, основанных на методах молекулярной динамики и квантовой химии [10, 11, 13]. Эти методы требуют больших вычислительных затрат и в настоящее время не могут применяться в инженерных задачах.

Независимо от того, рассматриваем ли мы модель Тринора–Маррона или траекторные расчеты, коэффициенты скорости рекомбинации и диссоциации связаны соотношением детального баланса [1]:

$$k_{\text{rec},i}^d = k_{i,\text{diss}}^d K_i(T), \quad (10)$$

$$K_i(T) = \left(\frac{m_m}{m_a^2}\right)^{3/2} h^3 (2\pi kT)^{-3/2} Z^{\text{rot}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i - D}{kT}\right). \quad (11)$$

Здесь  $m_m$  — масса молекулы,  $m_a$  — масса атома,  $h = 6.6261 \cdot 10^{-34}$  Дж·с — постоянная Планка,  $k = 1.3806 \cdot 10^{-23}$  Дж/К — постоянная Больцмана,  $Z^{\text{rot}}$  — вращательная статистическая сумма,  $\varepsilon_i$  — энергия  $i$ -го колебательного уровня,  $D$  — энергия диссоциации,  $T$  — температура газа. Благодаря последнему соотношению практический интерес представляет изучение лишь коэффициента скорости диссоциации.

Для скорости диссоциации молекулы с  $i$ -го колебательного уровня можно записать следующее выражение:

$$k_{i,\text{diss}}^d = Z_i^d(T) k_{\text{diss,eq}}^d(T), \quad (12)$$

где  $k_{\text{diss,eq}}^d(T)$  — равновесный коэффициент скорости диссоциации, а  $Z_i^d$  — множитель, отвечающий за колебательное возбуждение (неравновесный фактор). Равновесный коэффициент скорости диссоциации может быть определен из закона Аррениуса:

$$k_{\text{diss,eq}}^d = AT^n \exp\left(-\frac{D}{kT}\right). \quad (13)$$

Значения параметров  $A$ ,  $n$ , входящих в формулу Аррениуса, обычно получают из экспериментальных данных, и их можно найти в [2–5].

Для вычисления неравновесного фактора по модели Тринора–Маррона используется выражение [1, 9]

$$Z_i^d(T) = Z_i(T, U) = \frac{Z^{\text{vibr}}(T)}{Z^{\text{vibr}}(-U)} \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{k} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{U}\right)\right), \quad (14)$$

где  $Z^{\text{vibr}}$  — равновесная колебательная статистическая сумма:

$$Z_c^{\text{vibr}} = Z_c^{\text{vibr}}(T) = \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^c}{kT}\right), \quad (15)$$

$U$  — параметр модели Тринора—Маррона, имеющий размерность температуры. Данный параметр характеризует убывание скорости диссоциации при уменьшении колебательного уровня. В частности, при  $U = \infty$  имеем равную вероятность диссоциации из любого колебательного состояния.

С помощью аккуратного выбора параметра  $U$  можно получить хорошее совпадение коэффициентов скорости диссоциации (12) с данными современных траекторных расчетов. В литературе для величины  $U$  чаще всего используются значения  $U = \infty$ ,  $U = D/(6k)$ ,  $U = 3T$ . Однако, как показано в работе [14], такой выбор параметра не может обеспечить удовлетворительной точности для всего диапазона колебательных уровней  $N_2$ . Целью данной работы является попытка найти параметрическую зависимость  $U$  от  $T$ ,  $i$ , обеспечивающую приемлемую точность вычислений для всех колебательных уровней и широкого диапазона температур (от 1000 до 20000 К).

**3. Результаты.** При анализе формул для коэффициентов скорости диссоциации несложно заметить, что результат вычислений зависит от трех элементов, определяемых выбором параметров. Это равновесный коэффициент скорости диссоциации, зависящий от двух констант, и два члена в выражении для неравновесного фактора, зависящие от параметра  $U$ . При этом только величина  $U$  является параметром, варьируемым в модели Тринора—Маррона. Данные же для равновесного коэффициента берутся на основе исследований других авторов и предполагаются неизменными при анализе модели. Таким образом, мы можем сказать, что равновесный коэффициент является масштабирующим параметром, а выбор  $U$  определяет ширину коридора, в котором может оказаться коэффициент скорости диссоциации. Поскольку параметр, определяющий вероятность, не может быть отрицательным, естественно выбирать значения  $U$  из интервала  $(0; \infty)$ . При этом граница  $U = \infty$  соответствует модели равновероятной диссоциации с любого уровня. На этой границе неравновесный фактор вычисляется по формуле

$$Z_i(T) = \frac{Z^{\text{vibr}}(T)}{L} \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{kT}\right). \quad (16)$$

При достаточно малых значениях  $U$  модель диссоциации должна становиться близкой к лестничной модели. Очевидно, однако, что  $U$  не может принимать сколь угодно малые значения, так как при  $U \rightarrow 0$  величина  $Z_i$  в формуле (14) становится неопределенной.

Интересным представляется определение нижней границы значений параметра  $U$ . В литературе обычно используются следующие значения:  $U = \infty$ ,  $U = D/(6k)$ ,  $U = 3T$ . Рассмотрим эти значения и несколько дополнительных:  $U = 50000$  К,  $25000$  К,  $10000$  К,  $100$  К,  $0.1T$ ,  $0.5T$ . Выбор параметра обусловлен результатами предварительных исследований: в итоговое рассмотрение включены значения, позволяющие описать различные интервалы всего рассматриваемого диапазона условий. Результаты расчетов будем сравнивать с наиболее достоверными данными, полученными в результате траекторных расчетов [13]. Рассмотрим сначала реакцию диссоциации молекулы азота при столкновении с атомом,  $N_2(i) + N = 3N$ . Результаты приведены на рисунках 1–2.

Из анализа рисунков видно, что низкие значения  $U < T$  дают неадекватные результаты практически во всем диапазоне энергий, кроме двух-трех самых верхних уровней. При низких и средних температурах лучше всего работают постоянные значения параметра (кроме  $U = 100$  К); так, при  $T = 2000$  К результаты для всех постоянных  $U > 10000$  К практически совпадают; при  $T = 8000$  К оптимальное значение

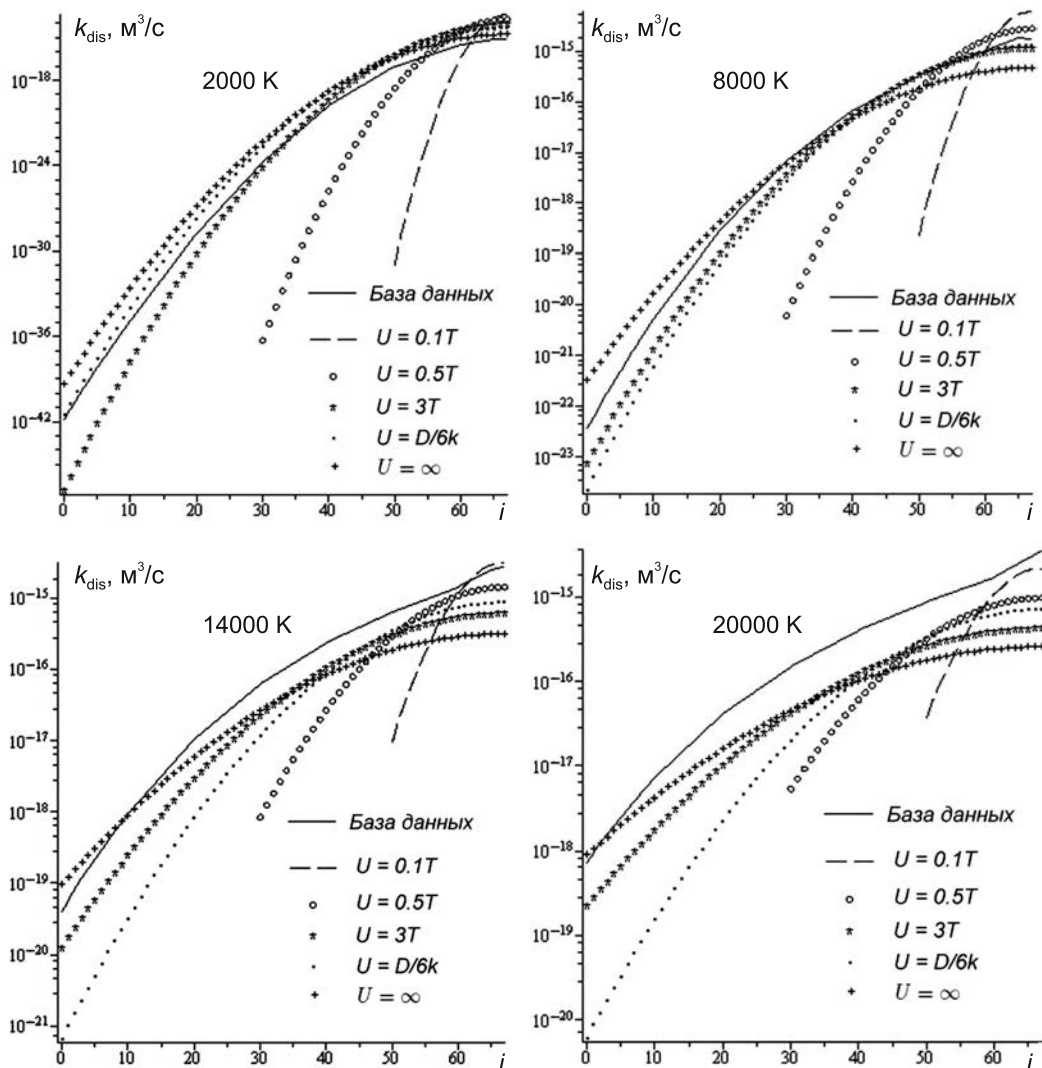


Рис. 1. Зависимость коэффициентов скорости диссоциации азота от уровня при фиксированной температуре для разных значений  $U$ .

параметра — 50000 К; переменные значения  $U(T)$  дают больший разброс результатов. При высоких температурах ситуация ухудшается, и ни одно из рассмотренных значений  $U$  не дает удовлетворительной точности для уровней выше 10-го.

Интересно отметить: для нижних энергетических уровней почти во всем диапазоне температур результаты траекторных расчетов оказываются внутри коридора, ограниченного сверху  $U = \infty$ , а снизу  $U = 3T$ . Данный факт дает нам основание утверждать, что для этого диапазона параметров существуют конечные значения  $U(T, i)$ , при которых результаты вычислений по модели Тринора—Маррона совпадают с заданной точностью с результатами траекторных расчетов. Для нахождения такой зависимости  $U$  от  $T, i$  можно использовать, например, метод деления отрезка пополам с последующим построением аппроксимации полученных значений. Одна-

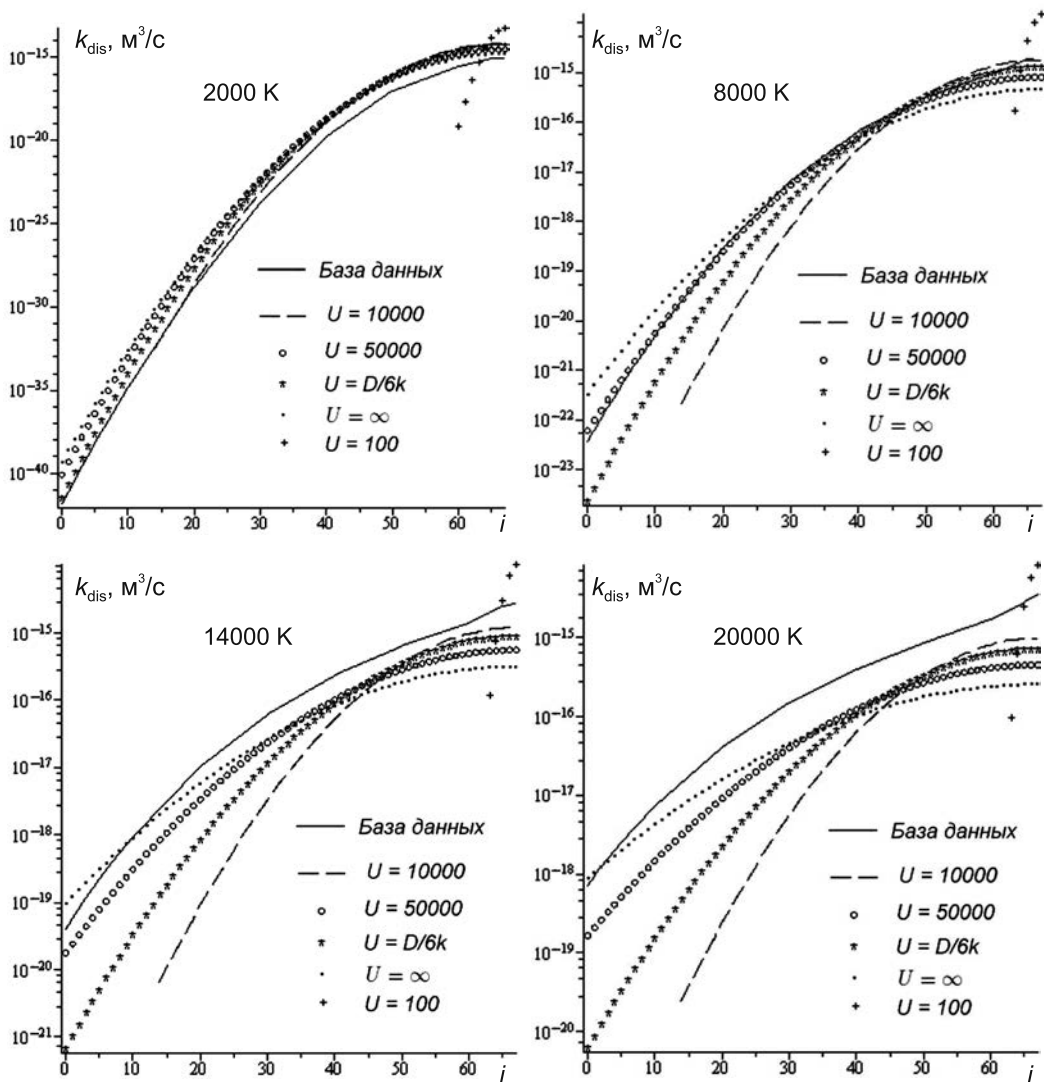


Рис. 2. Зависимость коэффициентов скорости диссоциации азота от уровня при фиксированной температуре для разных значений  $U$ .

ко с ростом уровня метод перестает работать, и выражение (14) для неравновесного фактора не может дать удовлетворительной точности, поскольку данные траекторных расчетов выходят из диапазона значений, ограниченного  $U = \infty$ . Это значит, что модель Тринора—Маррона становится неприменимой.

Оценим теперь точность приближенной формулы, предложенной группой Капителли для аппроксимации результатов траекторного расчета. В соответствии с этой формулой, выражение для коэффициента скорости диссоциации молекулы азота при столкновении с атомом имеет вид [13]

$$K_d(T, v_i) = \exp(a_1(v_i) + \frac{a_2(v_i)}{T} + \frac{a_3(v_i)}{T^2} + \frac{a_4(v_i)}{T^3} + a_5(v_i) \cdot \ln(T)), \quad (17)$$

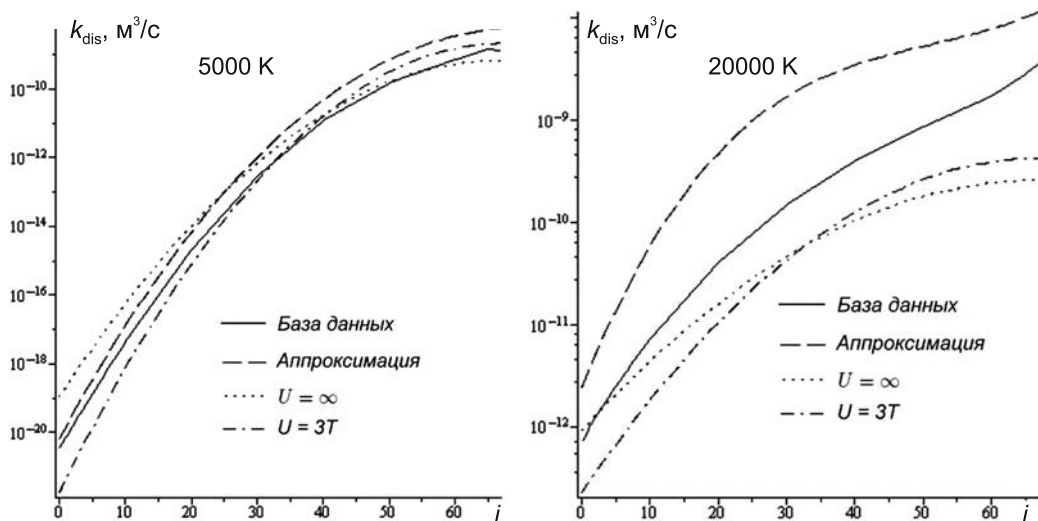


Рис. 3. Зависимость коэффициентов скорости диссоциации азота от температуры. Сравнение результатов по базе данных и по аппроксимационной формуле.

$$a_j = b_{j,0} + b_{j,1}v_i + b_{j,2}v_i^2 + b_{j,3}v_i^3, \quad (18)$$

где коэффициенты  $b_{j,i}$  образуют матрицу

$$\begin{bmatrix} -4.10228E+01 & -3.95249E-01 & 2.81093E-02 & -2.72751E-04 \\ -1.13203E+05 & 3.50212E+03 & -3.10477E+01 & 6.02403E-02 \\ -5.08188E+05 & 1.61607E+04 & 2.81276E+01 & -2.41386E+00 \\ 6.58482E+07 & -3.36049E+06 & 5.28915E+04 & -2.57497E+02 \\ 2.0093E+00 & 6.08003E-02 & -3.36294E-03 & 3.16653E-05 \end{bmatrix}. \quad (19)$$

Результаты сравнения представлены на рис. 3. Следует признать, что при высоких температурах приближенная формула имеет низкую точность, завышая результаты в сравнении с данными из базы на полтора-два порядка. При умеренных температурах формула (17) имеет приемлемую точность. Таким образом, для диссоциации азота можно сделать вывод, что при высоких температурах для верхних и средних колебательных уровней ни модель Тринора—Маррона, ни аппроксимация, предложенная в [13], не дают удовлетворительной точности.

Рассмотрим теперь диссоциацию молекул кислорода. Для этой реакции проведем дополнительный анализ, варьируя не только  $U$ , но также используя различные значения параметров в формуле Аррениуса (13). Рассмотрим два набора параметров: параметры из широко известной работы Парка [5]:

$$A = 1.66044 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{моль}/\text{с}, \quad n = -1.5, \quad D/k = 59500\text{K}, \quad (20)$$

и из недавнего исследования [11]:

$$A = 6.1953 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}/\text{с}, \quad n = -0.55724, \quad D/k = 60496\text{K}. \quad (21)$$

В этой работе уточнение параметров в формуле Аррениуса проводилось группой Капителли на основании анализа полученных ими результатов траекторных расчетов коэффициентов скорости диссоциации.

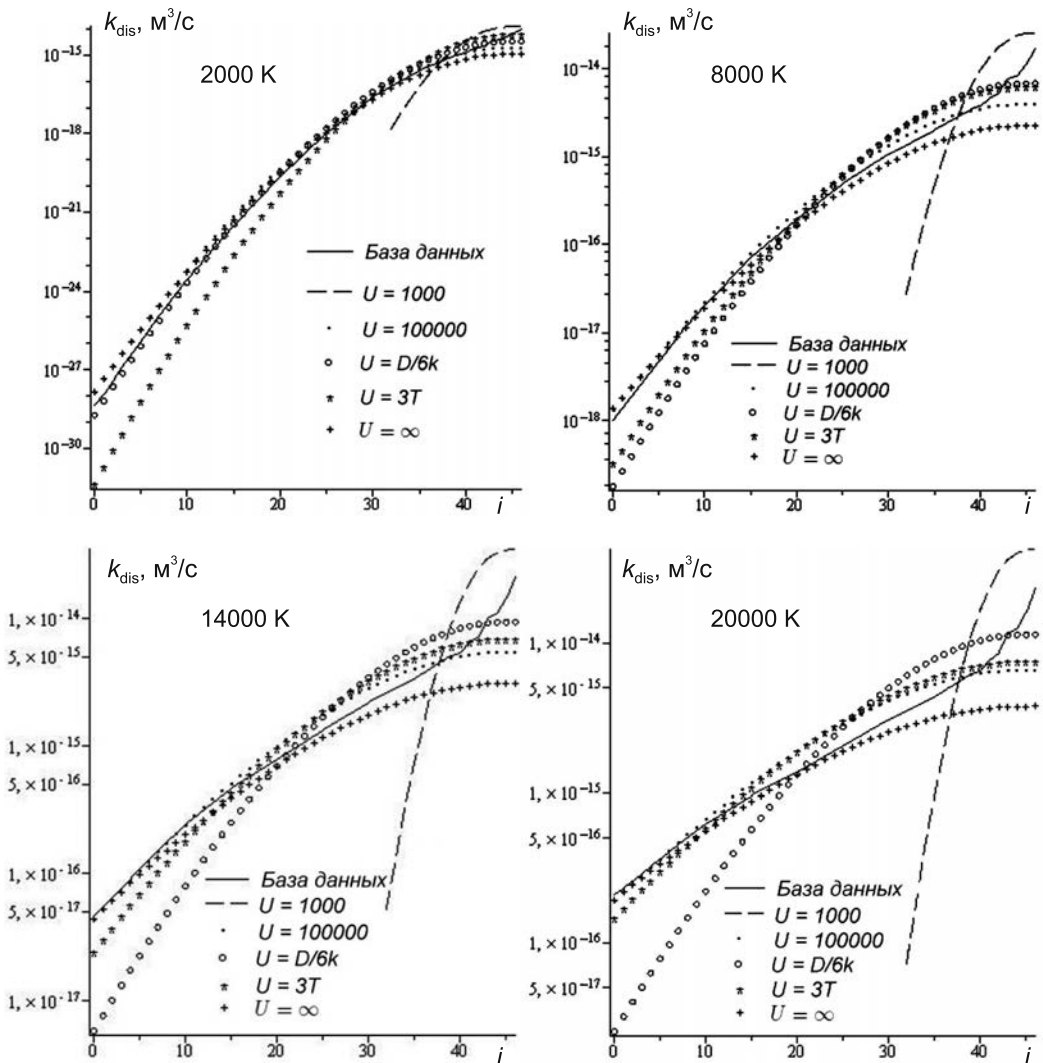


Рис. 4. Зависимость коэффициентов скорости диссоциации кислорода от уровня при фиксированной температуре для разных значений  $U$ .

Рассмотрим сначала параметры (21). Результаты для разных  $U$  представлены на рис. 4. Видим, что при температурах вплоть до 15000 К результаты траекторных расчетов лежат внутри коридора, ограниченного результатами вычислений по модели Тринора—Маррона с параметрами  $U$ , равными  $\infty$  и  $3T$  для нижних и верхних энергетических уровней, и  $U$ , равным 100000 К и  $3T$  для средних, что означает, что для этих температур мы для каждого энергетического уровня можем подобрать оптимальный параметр  $U$  и задать тем самым функцию  $U(i, T)$ , позволяющую максимально точно вычислять коэффициенты скорости диссоциации. Исключением из этого правила служат только уровни выше 40-го, для которых величина коэффициента  $U$  резко уменьшается. При температурах свыше 15000 К для нижних энергетических уровней мы видим, что коэффициент скорости диссоциации выходит из диапазона, ограни-



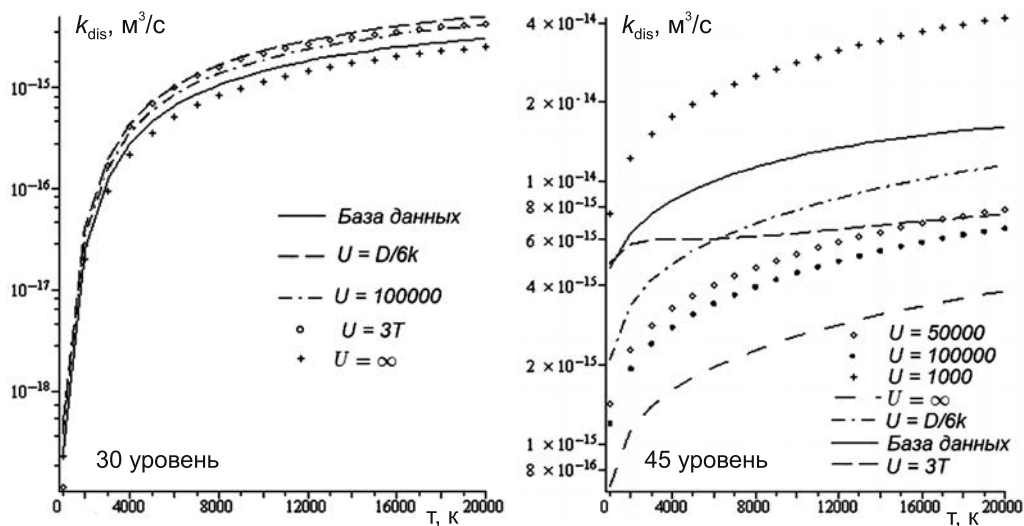


Рис. 5. Зависимость коэффициентов скорости диссоциации кислорода от температуры при фиксированном уровне для разных значений  $U$ .

ченного сверху предельным значением  $U = \infty$ , что не позволяет нам обеспечить оптимальный подбор параметра. Однако в отличие от азота расхождение результатов невелико. Таким образом, для реакции диссоциации кислорода можно сделать вывод, что в среднем по всему диапазону температур и энергетических уровней оптимальными являются три значения параметра:  $U = \infty$ ,  $U = D/(6k)$  и  $U = 100000$  К.

На рис. 5 представлено сравнение зависимости коэффициентов скорости диссоциации от температуры при разных вариантах выбора параметра  $U$  для фиксированного уровня  $i$ . Следует отметить, что результаты для низких энергетических уровней мало отличаются для разных приближений, по этой причине интерес представляют именно результаты для высоких энергетических уровней. Здесь наблюдается следующая закономерность: все варианты параметра  $U$ , используемые при расчетах, дают значительное занижение значений коэффициентов (в 2–10 раз). Результаты, близкие к траекторным расчетам, получаются при достаточно малых значениях параметра  $U$ . В случае с 45-м энергетическим уровнем это значение чуть меньше 10000 К.

Теперь оценим влияние параметров в законе Аррениуса на поуровневые коэффициенты скорости диссоциации кислорода. Результаты сравнения расчетов с использованием параметров (21) и (20) представлены на рис. 6. Видим, что если для низких и умеренных температур изменение параметров в законе Аррениуса не сильно сказывается на результатах, то в случае высоких температур результаты траекторных расчетов практически оказываются вне коридора, определяемого расчетами по модели Тринора–Маррона с использованием параметров Парка. При этом получаются значения коэффициентов скорости диссоциации, заниженные примерно в 5 раз. Из этого следует, что, уточняя параметры в закона Аррениуса, мы можем существенно расширить пределы применимости модели Тринора–Маррона. Для этого необходимо по аналогии с исследованием, проведенным для кислорода в [11], вывести значения параметров  $A$ ,  $n$ , обеспечивающие наилучшее совпадение с результатами траекторных расчетов.

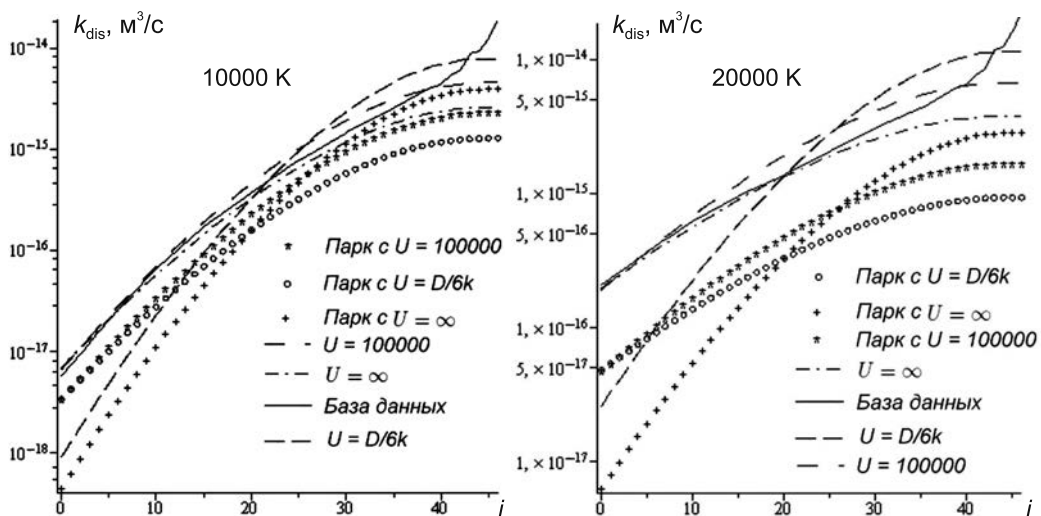


Рис. 6. Коэффициенты скорости диссоциации кислорода для разных значений  $U$  и разных параметров закона Аррениуса.

Также следует отметить, что использование малых значений для параметра  $U$  не влияет на результаты вычислений для нижних и средних энергетических уровней, где вполне приемлемым оказывается рассмотрение параметра  $U$  из интервала  $U \in [10000, \infty]$ . В то же время малые значения параметра  $U$  (от 0 до 5000 К) могут служить для получения корректных коэффициентов скорости диссоциации для самых высоких уровней. Общая тенденция состоит в том, что с ростом температуры и энергетического уровня оптимальное значение для параметра  $U$ , согласующееся с траекторными расчетами, уменьшается.

**4. Выводы.** Показано, что существенное влияние на точность расчета поуровневых коэффициентов скорости диссоциации оказывают выбор параметра  $U$  в модели Тринора–Маррона и параметров в законе Аррениуса для расчета равновесного коэффициента скорости диссоциации. Установлено, что уточнение параметров закона Аррениуса, подобное тому, которое было проведено для кислорода, позволит увеличить точность расчетов и, вероятно, установить универсальную зависимость параметра  $U$  от температуры и энергетического уровня, что, в свою очередь, позволит существенно улучшить точность расчета неравновесных течений с минимальными изменениями в используемых рабочих кодах. К сожалению, на данный момент подобная универсальная зависимость  $U(i, T)$  может быть представлена только для первых 5–20 энергетических уровней (число уровней уменьшается с ростом температуры). Наибольшие расхождения и сложности наблюдаются в среднем диапазоне уровней (с 20 по 60 в случае азота).

#### Литература

1. Нагибеда Е. А., Кустова Е. В. Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2003. 272 с.
2. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
3. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965. 484 с.

4. Физико-химические процессы в газовой динамике / под ред. Г. Г. Черного, С. А. Лосева. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1995. 350 с.
5. *Park C.* Nonequilibrium hypersonic aerothermodynamics. New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: J. Wiley and Sons, 1990. 359 p.
6. *Осипов А. И.* Термическая диссоциация двухатомных молекул при высоких температурах // Теор. и эксп. химия. 1966. Т. 2. Вып 11. С. 649.
7. *Armenise I., Capitelli M., Colonna G. e.a.* Nonequilibrium vibrational kinetics in the boundary layer of re-entering bodies // J. Thermophys. Heat Transfer. 1996. Vol. 10, N 3. P. 397–405.
8. *Capitelli M., Armenise I., Gorse C.* State-to-state approach in the kinetics of air components under re-entry conditions // J. Thermophys. Heat Transfer. 1997. Vol. 11, N 4. P. 570–578.
9. *Marrone P. V., Treanor C. E.* Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels // Phys. Fluids. 1963. Vol. 6, N 9. P. 1215–1221.
10. *Armenise I., Esposito F.* Dissociation-recombination models in hypersonic boundary layer O<sub>2</sub>/O flows // Chemical Physics. 398. 2012. P. 104–110.
11. *Armenise I., Esposito F., Capitta G., Capitelli M.* O-O<sub>2</sub> state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations // Chemical Physics. 351. 2008. P. 91–98.
12. *Armenise I., Esposito F., Capitelli M.* Dissociation-recombination models in hypersonic boundary layer flows // Chemical Physics. 336. 2007. P. 83–90.
13. Planetary Entry Integrated models. [Электронный ресурс]: <http://phys4entrydb.ba.imip.cnr.it/Phys4EntryDB/>
14. *Esposito F., Capitelli M., Kustova E. V. e.a.* Rate coefficients for the reaction N<sub>2</sub>(*i*) + N = 3N: A comparison of trajectory calculations and the Treanor–Marrone model // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 330. P. 207–211.

Статья поступила в редакцию 23 октября 2014 г.

#### Сведения об авторах

*Кустова Елена Владимировна* — профессор; e.kustova@spbu.ru

*Савельев Алексей Сергеевич* — аспирант; aleksey.schumacher@gmail.com

### LIMITS OF APPLICABILITY OF THE TREANOR—MARRONE MODEL FOR N<sub>2</sub> AND O<sub>2</sub> STATE-TO-STATE DISSOCIATION RATE COEFFICIENTS

*Elena V. Kustova, Alexei S. Savelev*

St.Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7-9, St.Petersburg, 199034, Russian Federation; e.kustova@spbu.ru, aleksey.schumacher@gmail.com

Modern scientific and technology challenges reveal the necessity for studying strongly non-equilibrium flows. For the modelling of non-equilibrium chemical-vibrational kinetics, data on the dissociation rate coefficients are required. Several types of models for dissociation rates exist in the literature: theoretical, experimental models as well of those based on the quantum chemistry methods. These approaches differ by computational complexity and accuracy of the results. The present paper is devoted to the improvement of the state-to-state dissociation rate coefficients. We study behavior of the dissociation rate coefficients in binary mixtures (N<sub>2</sub>, N) and (O<sub>2</sub>, O). A comparison of two main approaches to determine the dissociation rate coefficients is carried out: the semi-empirical theoretical Treanor–Marrone model and trajectory calculations based on the quantum chemistry methods. While the theoretical model provides sufficient computational simplicity the methods of quantum chemistry give more accurate results. Based on the comparison of dissociation rate coefficients obtained by different approaches, we study the existence of the Treanor–Marrone model parameter, yielding the results equivalent to the results of trajectory calculations. Recommendations for the optimal choice of the parameter are given. Refs 14. Figs 6.

*Keywords:* non-equilibrium vibrational and chemical kinetics, state-to-state dissociation rate coefficients.

#### References

1. Nagnibeda E. A., Kustova E. V., *Kinetic theory of transport and relaxation processes in non-equilibrium reacting gas flows* (Saint-Petersburg University Press, SPb, 2003) [in Russian].
2. Kondratiev V. N., Nikitin E. E., *Kinetics and mechanism of gas-phase reactions* (Nauka, Moscow, 1974) [in Russian].

3. Stupochenko E. V., Losev S. A., Osipov A. I., *Relaxation in shock waves* (Nauka, Moscow, 1965) [in Russian].
4. Chernyi G. G., Losev S. A. (eds), *Physical-chemical processes in gas dynamics* (Moscow State University Press, Moscow, 1995) [in Russian].
5. Park C., *Nonequilibrium hypersonic aerothermodynamics* (J. Wiley and Sons; New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1990).
6. Osipov A. I., "Thermal dissociation of diatomic molecules at high temperatures", *Theor Exp Khim.* **2**(11), 649 (1966).
7. Armenise I., Capitelli M., Colonna G. e.a., "Nonequilibrium vibrational kinetics in the boundary layer of re-entering bodies", *J. Thermophys. Heat Transfer.* **10**(3), 397–405 (1996).
8. Capitelli M., Armenise I., Gorse C., "State-to-state approach in the kinetics of air components under re-entry conditions", *J. Thermophys. Heat Transfer.* **11**(4), 570–578 (1997).
9. Marrone P. V., Treanor C. E., "Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels", *Phys. Fluids.* **6**(9), 1215–1221 (1963).
10. Armenise I., Esposito F., "Dissociation-recombination models in hypersonic boundary layer O<sub>2</sub>/O flows", *Chemical Physics.* **398**, 104–110 (2012).
11. Armenise I., Esposito F., Capitta G., Capitelli M., "O-O<sub>2</sub> state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations", *Chemical Physics.* **351**, 91–98 (2008).
12. Armenise I., Esposito F., Capitelli M., "Dissociation-recombination models in hypersonic boundary layer flows", *Chemical Physics.* **336**, 83–90 (2007).
13. Planetary Entry Integrated models. URL: <http://phys4entrydb.ba.imip.cnr.it/Phys4EntryDB/>
14. Esposito F., Capitelli M., Kustova E. V. e.a., "Rate coefficients for the reaction N<sub>2</sub>(*i*) + N = 3N: A comparison of trajectory calculations and the Treanor–Marrone model", *Chem. Phys. Lett.* **330**, 207–211 (2000).