

БАЗА ДАННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫМИ АТОМАМИ И МОЛЕКУЛАМИ В ВОЗДУХЕ

С.А. Лосев¹, В.Н. Ярыгина²

¹ *Институт механики Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, 119192, Москва, Мичуринский проспект, 1*

² *Федеральное государственное унитарное предприятие «ГНПП «Базальт», 105318, Москва, Вельяминовская ул., 32*

Аннотация

Выполнен анализ кинетических процессов с участием электронных состояний атомов и молекул в воздухе за фронтом ударной волны. В воздухе образование электронных состояний атомов и молекул происходит в результате диссоциации и рекомбинации, при электронном обмене энергией при столкновениях частиц и в химических реакциях обмена. Наиболее быстрым является процесс образования возбужденных электронных состояний при рекомбинации атомов и при изоэнергетическом переходе колебательной энергии в электронную с высоковозбужденных колебательных уровней. Тушение метастабильных частиц происходит при столкновениях частиц, при диссоциации и рекомбинации и в химических реакциях обмена. Демонстрируется база данных по константам скорости реакций электронного энергообмена в воздухе.

DATABASE ON CHEMICAL REACTIONS WITH EXCITED ELECTRONIC ATOMS AND MOLECULES IN AIR

The analysis of kinetic processes involving the excited electronic atoms and molecules in air behind shock wave front is realized. The formation of the excited electronic states in atoms and molecules is the result of dissociation and recombination processes, electronic energy-exchange by particles collisions, and chemical exchange reactions. The most rapid processes of the excited electronic states formation are taking place in atoms recombination and isoenergetic transfer of vibrational energy to electronic one from high-excited vibrational levels. The quenching of metastable particles is due particles collisions, in dissociation and recombination, and also in chemical exchange reactions. The created database on rate constants of electronic-chemical reactions in air is demonstrated.

1. ВВЕДЕНИЕ

При моделировании термически неравновесных процессов в газах весьма актуально рассмотрение химических реакций с участием молекул и атомов в возбужденных электронных состояниях – образование и тушение этих состояний в химических реакциях диссоциации, рекомбинации и обмена, а также электронный энергообмен с участием молекул и атомов в возбужденных электронных состояниях: образование и тушение этих состояний в химических реакциях диссоциации, рекомбинации и обмена, а также электронный энергообмен при столкновениях частиц. Протекающий электронный энергообмен, связанный с химическими превращениями, определяется здесь далее как электронно-химические реакции. Конкретное рассмотрение электронно-химических реакций в данной работе проводится для процессов в воздухе – в среде атомов и молекул кислорода, азота, а также молекул окиси азота. Участвующие в этих реакциях электронно-возбужденные молекулы целесообразно рассматривать как отдельные компоненты смеси для каждого электронного состояния.

Целевой функцией описываемых процессов, как обычно, являются коэффициенты в уравнениях кинетики – константы скорости реакций. Значения этих констант в электронно-химических реакциях получены в результатах в основном экспериментальных работ, поскольку в теории получение количественных данных об этих процессах весьма затруднительно.

База данных по константам скорости электронно-химических реакций в высокотемпературном воздухе,

для температур значительно выше 500 К, представлены нами в [1, 2] (39 реакций). В данной работе подготовлена база данных, которая содержит информацию о 185 константах скорости электронно-химических реакций в широком диапазоне температур – от близких к комнатным до существенно высоких.

При высоких температурах в воздухе происходит ионизация, и протекают процессы с участием заряженных частиц – электронов и ионов. Эти процессы здесь не рассматриваются, они составляют другую часть общего механизма высокотемпературных процессов и представлены во многих публикациях.

2. ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛ И АТОМОВ ВОЗДУХА В ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Основным процессом образования возбужденных электронных состояний молекул является рекомбинация; этот процесс намного более эффективен, чем образование молекул в основном электронном состоянии. Такой результат установлен авторами [4] на примере образования молекул СО: константа скорости рекомбинации в состоянии СО($A^1\Pi$) на два порядка превышает эту величину при рекомбинации в основное состояние СО($X^1\Sigma$). При столкновении молекул в различных возбужденных колебательных и электронных состояниях наиболее быстро происходит колебательно-электронный энергообмен между молекулами, близкими друг к другу по запасу колебательной и электронной энергии – изоэнергетическим состояниям.

Механизмы электронно-химических реакций с участием возбужденных электронных атомов и молекул включают процессы образования и тушения этих состояний как при столкновительном энергообмене, так и при диссоциации и рекомбинации. При этом наиболее эффективно образование молекул на верхних колебательных уровнях различных электронных состояний.

Рассматриваемые далее возбужденные состояния атомов и молекул в воздухе являются в основном метастабильными, квантовые переходы из которых в состояния с более низкой энергией имеют большие излучательные времена жизни. Основным каналом тушения метастабильных частиц является передача энергии другим атомам и молекулам при столкновениях (электронно-электронный EE и электронно-колебательный EV энергообмен).

3. АНАЛИЗ ОПУБЛИКОВАННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты теоретических и экспериментальных исследований электронно-химических реакций представлены в различных публикациях.

Теоретическое рассмотрение величин констант скорости электронно-химических реакций проводится по методу переходного состояния для потенциальных поверхностей в комплексах сталкивающихся частиц на основе решения уравнений квантовой механики. При рассмотрении высокотемпературного воздуха эти величины получены только в двух статьях (Gonzales et al. [4], Jully [5]). Результаты экспериментальных исследований основаны на изучении процессов в ударных волнах, при импульсном фотолизе, в электроразрядных и других установках в достаточно большом объеме. Каждый из применяемых методов имеет свои особенности и применяется для измерения констант скорости определенного вида реакций. Для получения наиболее достоверных данных был проведен обзор имеющихся публикаций по измерениям скоростей перечисленных процессов, проанализированы методы измерения скоростей реакций, указана точность этих измерений. На основании детального анализа методик измерения констант скорости реакций выбраны наиболее достоверные значения, которые рекомендуется использовать при подготовке базы данных. Результаты анализа многих экспериментальных и расчетных работ рассмотрены и рекомендованы к применению в обзорах и итоговых публикациях (примеры – в [6–11]). Так, авторы [7] использовали и апробировали данные по электронно-химическим реакциям с участием молекул N_2 и NO при описании процессов за фронтом ударной волны при движении космических аппаратов в атмосфере Земли. В работе [12] демонстрируются результаты применения данных с учетом электронно-возбужденных молекул O_2 для решения кинетических уравнений при рассмотрении детонации в сверхзвуковых потоках. Рекомендуемые данные по результатам анализа отдельных конкретных работ приведены в базе данных.

4. БАЗА ДАННЫХ ПО КОНСТАНТАМ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ВОЗДУХЕ

4.1. Описание базы данных

Рассматриваемый далее воздух включает компоненты N_2 , N , O_2 , O , NO в основных и возбужденных электронных состояниях в соответствии с классификацией $N_2(X,A,B)$, $N(^4S,^2D)$, $O_2(X,a,b,c,C)$, $O(^3P,^1D,^1S)$, $NO(X,A,B,C)$; M – обобщенное обозначение всех компонентов в основных электронных состояниях; компоненты, в которых не указаны состояния, также относятся к основным электронным состояниям.

База данных включает описание следующих процессов в воздухе:

- образование возбужденных электронных состояний при рекомбинации атомов (табл. 1) и при столкновениях частиц (табл. 2);
- электронный энергообмен при столкновениях частиц (табл. 3) и при рекомбинации атомов (табл. 4);
- тушение возбужденных электронных состояний атомов и молекул при столкновениях (табл. 5) и при диссоциации (табл. 6);
- электронно-химические реакции обмена (табл. 7).

Константы скорости этих процессов представлены формулой Аррениуса $k(T) = AT^N \exp(-E_a/RT)$, кроме обозначенной * в табл.5.

Указанные данные определяют константы скорости реакций в величинах cm^3/c – для реакций второго порядка, cm^6/c – для реакций третьего порядка. Значения E_a – представлены в величинах ккал/моль, $R = 1.987 \times 10^{-3}$ ккал/моль·К.

Указанные в этой базе константы скорости, не зависящие от температуры, описывают газ в узком диапазоне температур, либо высокотемпературный газ при безбарьерных реакциях и реакциях с запрещенными переходами (см. примеры в [13]), а также тогда, когда константа скорости реакции достаточно велика и близка к газокинетической константе скорости.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданная база данных по константам скорости электронно-химических реакций в воздухе способствует решению задач кинетики.

Отсутствие учета возбужденных электронных состояний при рассмотрении термически неравновесных процессов приводит к заметным погрешностям в величинах параметров газа за фронтом ударной волны, а также предполагаемых значений констант скорости реакций в основном электронном состоянии.

Актуальность и востребованность моделирования процессов электронно-химической кинетики приводит к необходимости дальнейших экспериментальных и теоретических исследований в этой области.

Детальный учет процессов с участием атомов и молекул в возбужденных электронных состояниях наряду с рассмотрением колебательного возбуждения молекул делает моделирование релаксирующего и реагирующего газа за фронтом сильной ударной волны более приближенным к действительности.

4.2. Таблицы констант скорости

Таблица 1. Образование возбужденных электронных состояний при рекомбинации атомов

Реакции	T _{min}	T _{max}	LogA	N	E _a	Ссылки
N + N + N ₂ → N ₂ (A) + N ₂	300	30000	-30.68	-0.8	0	[7]
N + N + N ₂ → N ₂ (A) + N ₂	250	500	-32.77	0	0	[14]
N + N + N → N ₂ (A) + N	300	500	-33.68	0	0	[14]
N + N + O ₂ → N ₂ (A) + O ₂	250	500	-32.77	0	0	[14]
N + N + O → N ₂ (A) + O	300	500	-33.68	0	0	[14]
N + N + NO → N ₂ (A) + NO	250	500	-32.77	0	0	[14]
N + N + N ₂ → N ₂ (B) + N ₂	300	500	-32.60	0	0	[14]
N + N + N → N ₂ (B) + N	300	500	-31.85	0	0	[14]
N + N + O ₂ → N ₂ (B) + O ₂	300	500	-32.60	0	0	[14]
N + N + O → N ₂ (B) + O	300	500	-31.85	0	0	[14]
N + N + NO → N ₂ (B) + NO	300	500	-32.60	0	0	[14]
N + O + N ₂ → NO(A) + N ₂	300	30000	-30.60	-1.24	0	[7]
N + O + N ₂ → NO(B) + N ₂	300	30000	-30.82	-1.4	0	[7]
O(³ P) + O(³ P) + O ₂ → O ₂ (X,a,b) + O ₂	300	2000	-31.57	-0.41	0	[8]
O(³ P) + O(³ P) + O → O ₂ (X,a,b) + O	300	2000	-31.1	-0.41	0	[8]
O + O + O ₂ → O ₂ (a) + O ₂	300	350	-34.7	-0.63	0	[15]
O + O + O → O ₂ (a) + O	300	350	-34.15	-0.63	0	[15]
O(³ P) + N(⁴ S) + N ₂ → NO(B) + N ₂	300	500	-44.30	0.5	0	[16]
O(³ P) + O(³ P) + O(³ P) → O(¹ S) + O ₂	200	1000	-29.85	0	1.3	[17]

Таблица 2. Образование возбужденных электронных состояний при столкновениях частиц

Реакции	T _{min}	T _{max}	LogA	N	E _a	Ссылки
N ₂ (X) + N ₂ → N ₂ (A) + N ₂	300	30000	-11.74	-0.5	142.2	[7]
N ₂ (X) + N → N ₂ (A) + N	300	30000	-6.7	-1.5	142.2	[7]
N ₂ (X) + O ₂ → N ₂ (A) + O ₂	300	30000	-8.0	-1.5	142.2	[7]
N ₂ (X) + O → N ₂ (A) + O	300	30000	-6.92	-1.5	142.2	[7]
N ₂ (X) + NO → N ₂ (A) + NO	300	30000	-11.77	-0.5	142.2	[7]
NO(X) + M → NO(A) + M	300	30000	-10.8	-0.5	126.1	[7]
N ₂ (X) + N → N ₂ (A) + N	300	20000	-10.77	0.5	142.1	[18]
N ₂ (X) + O → N ₂ (A) + O	300	20000	-10.77	0.5	142.1	[18]
NO(X) + O → NO(A) + O	300	20000	-10.77	0.5	142.1	[18]

Таблица 3. Электронный энергообмен при столкновениях частиц

Реакции	T _{min}	T _{max}	LogA	N	E _a	Ссылки
N ₂ (A) + M → N ₂ (B) + M	300	30000	-10.7	0	26.8	[7]
N ₂ (A) + NO(X) → NO(A,v) + N ₂ (X)	300	30000	-10.0	0	0	[7]
N ₂ (A) + NO(X) → NO(C,v) + N ₂ (X)	300	30000	-9.01	0	0	[7]
N ₂ (A) + N ₂ (A) → N ₂ (B) + N ₂ (X,v)	300	30000	-8.91	0	0	[7]
N ₂ (A) + N → N ₂ + N(² P)	200	300	-10.36	0	0	[19]
N ₂ (A) + N(⁴ S) → N ₂ (X) + N(² P)	300	500	-8.74	0.67	0	[19]
N ₂ (A) + O ₂ (X) → N ₂ (X) + O ₂ (a)	300	500	-12.91	0.55	0	[14]
N ₂ (A) + O ₂ (X) → N ₂ (X) + O ₂ (b)	300	500	-12.91	0.55	0	[14]
N ₂ (A) + O ₂ (X) → N ₂ (X) + O ₂ (B)	300	500	-13.18	0.55	0	[14]
N ₂ (A) + O(³ P) → N ₂ (X) + O(¹ S)	300	500	-10.7	0	0	[14]
N ₂ (A) + NO → N ₂ (X) + NO(A)	300	500	-10.16	0	0	[14]
N ₂ (A) + NO(X) → N ₂ (X) + NO(A)	300	20000	-10.77	0.5	0	[18]
N ₂ (A) + NO → N ₂ + NO(A)	200	300	-10.19	0	0	[19]
N ₂ (A) + N ₂ (A) → N ₂ (X) + N ₂ (B)	300	500	-9.52	0	0	[14]
N ₂ (A) + N ₂ (A) → N ₂ + N ₂ (B)	200	300	-9.40	0	0	[19]

$N_2(A)+N_2(A) \rightarrow N_2+N_2(B)$	300	500	-9.82	0	0	[14]
$N_2(A)+O(^3P) \rightarrow N_2(X)+O(^1S)$	300	300	-10.68	0	0	[20]
$N_2(B)+NO \rightarrow N_2(A)+NO$	300	500	-9.62	0	0	[14]
$N_2(C)+N_2(X) \rightarrow N_2(a')+N_2(X)$	300	500	-11.0	0	0	[14]
$N_2(C)+O_2(X) \rightarrow N_2(X)+O(^3P)+O(^1S)$	300	500	-9.52	0	0	[14]
$N_2(a')+N_2(X) \rightarrow N_2(B)+N_2(X)$	300	500	-12.72	0	0	[14]
$N(^2D)+O \rightarrow N+O(^1D)$	300	400	-11.48	0	0.516	[19]
$N(^2P)+O \rightarrow N(^2D)+O(^1D)$	200	300	-10.57	0	0	[19]
$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + O_2(X)$	300	300	-16.7	0	0	[6]
$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + O_2(X)$	300	3000	-27.15	3.8	-1.39	[9,12,25]
$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + O_2(X)$	300	300	-16.04	0	1.11	[15]
$O_2(a) + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + O_2(X)$	300	400	-16.7	0	0	[26]
$O_2(b) + O_2(X) \rightarrow O_2(a) + O_2(X)$	300	500	-21.37	2.4	0.558	[14]
$O_2(b) + O_2(X) \rightarrow O_2(a) + O_2(X)$	300	350	-16.44	0.5	0	[15]
$O_2(b) + O_2(X) \rightarrow O_2(a) + O_2(X)$	300	350	-16.42	0	0	[27]
$O_2(b) + N_2(X) \rightarrow O_2(a) + N_2(X)$	200	350	-14.68	0	0	[11]
$O_2(b) + O_2(a) \rightarrow O_2(b) + O_2(X)$	300	300	-16.7	0	0	[6]
$O_2(b) + O_2(b) \rightarrow O_2(a) + O_2(X)$	300	350	-16.44	0.5	0	[15]
$O_2(b) + O(^3P) \rightarrow O_2(a) + O(^3P)$	300	3000	-13.09	0	0	[12]
$O_2(b) + O(^3P) \rightarrow O_2(a) + O(^3P)$	300	350	-12.92	0.5	0	[15]
$O_2(b) + O_2 \rightarrow O_2(a) + O_2$	300	300	-16.3	0	0	[6]
$O_2(b) + O_2 \rightarrow O_2(a) + O_2$	100	600	-16.43	0	0	[21]
$O_2(b)+N(^4S) \rightarrow O_2(a)+N(^4S)$	300	3000	-13.09	0	0	[12]
$O_2(c)+O_2(X) \rightarrow O_2(b)+O_2(X,a,b)$	300	2000	-15.0	0	0	[8]
$O_2(C)+O_2(X) \rightarrow O_2(X,a,b)+O_2(X,a,b)$	300	2000	-12.0	0	0	[8]
$O(^1S)+O_2(X) \rightarrow O_2(X,a,b) + O(^3P)$	300	2000	-11.4	0	1.727	[8]
$O(^1D)+O_2(X) \rightarrow O(^3P)+O_2(a)$	300	3000	-11.20	0	-0.133	[12]
$O(^1D)+O_2(X) \rightarrow O(^3P)+O_2(a)$	300	350	-11.80	0	-0.133	[15]
$O(^1D)+O_2(X) \rightarrow O(^3P)+O_2(b)$	300	3000	-10.59	0	-0.133	[12]
$O(^1D)+O_2(X) \rightarrow O(^3P)+O_2(b)$	300	2000	-10.3	0	0	[8]
$O(^3P)+O_2(b) \rightarrow O(^1D)+O_2(X)$	300	500	-10.22	-0.1	8.33	[27]
$O(^1D)+O_2 \rightarrow O+O_2(b)$	104	354	-10.49	0	0	[22]
$O(^1D) + O_2(a) \rightarrow O(^3P) + O_2(b)$	300	3000	-10.3	0	0	[12]
$O(^1S) + O_2(X) \rightarrow O(^1D) + O_2(b)$	300	2000	-15.8	0	0	[8]
$O(^1S)+O(^3P) \rightarrow O(^1D)+O(^1D)$	200	500	-10.3	0	0.61	[23]
$O(^1S)+O \rightarrow O(^1D)+O$	200	370	-11.3	0	0.596	[24]
$O(^1S)+O_2 \rightarrow O(^1D)+O_2$	200	450	-11.32	0	1.688	[24]
$O(^1S)+NO \rightarrow O(^1D)+NO$	200	300	-9.08	0	0.218	[24]

Таблица 4. Электронный энергообмен при рекомбинации атомов

Реакции	T_{\min}	T_{\max}	LogA	N	E_a	Ссылки
$N+N+N_2 \rightarrow N_2(A)+ N_2$	300	500	-32.77	0	0	[14]
$N+N+N \rightarrow N_2(A)+ N$	300	500	-32.0	0	0	[14]
$N+N+O_2 \rightarrow N_2(A)+ O_2$	300	500	-32.77	0	0	[14]
$N+N+O \rightarrow N_2(A)+ O$	300	500	-32.0	0	0	[14]
$N+N+NO \rightarrow N_2(A)+ NO$	300	500	-32.77	0	0	[14]
$N+N+N_2 \rightarrow N_2(B)+ N_2$	300	500	-32.6	0	0	[14]
$N+N+N \rightarrow N_2(B)+ N$	300	500	-31.85	0	0	[14]
$N+N+O_2 \rightarrow N_2(B)+ O_2$	300	500	-32.6	0	0	[14]
$N+N+O \rightarrow N_2(B)+ O$	300	500	-31.85	0	0	[14]
$N+N+NO \rightarrow N_2(B)+ NO$	300	500	-32.6	0	0	[14]
$O(^3P)+O(^1D)+O_2 \rightarrow O_2(c)+O_2$	300	2000	-32.4	-0.41	0	[8]

$O(^3P)+O(^1D)+O \rightarrow O_2(c)+O$	300	2000	-33.0	-0.41	0	[8]
$O(^1D)+O(^1D)+O_2 \rightarrow O_2(C)+O_2$	300	2000	-32.6	-0.41	0	[8]
$O(^1D)+O(^1D)+O \rightarrow O_2(C)+O$	300	2000	-32.1	-0.41	0	[8]

Таблица 5. Тушение возбужденных электронных состояний атомов и молекул при столкновениях

Реакции	T_{\min}	T_{\max}	LogA	N	E_a	Ссылки
$N_2(A)+N_2(X) \rightarrow N_2(X)+N_2(X)$	300	500	-15.5	0	0	[14]
$N_2(A)+N_2 \rightarrow N_2+N_2$	200	400	-17.7	0	0	[19]
$N_2(A)+N(^4S) \rightarrow N_2(X)+N(^4S)$	6000	14000	-2.3	-2.23	0	[28]
$N_2(A)+N(^4S) \rightarrow N_2(X)+N(^4S)$	300	500	-11.7	0	0	[14]
$N_2(A)+O \rightarrow N_2+O$	200	400	-10.6	0	0	[19]
$NO(A) + M \rightarrow NO(X) + M$	300	30000	-11.1	0.5	0	[7]
$N_2(B)+N_2(X) \rightarrow N_2(X)+N_2(X)$	300	500	-11.7	0	0	[14]
$NO(B) + M \rightarrow NO(X) + M$	300	30000	-10.97	0.5	0	[7]
$NO(C) + M \rightarrow NO(X) + M$	300	30000	-10.90	0.5	0	[7]
$N(^2D)+N_2 \rightarrow N+N_2$	200	400	-13.77	0	0	[19]
$N(^2D)+N_2 \rightarrow N(^4S)+N_2$	300	500	-14.2	0	0	[14]
$N(^2D)+O \rightarrow N+O(^3P)$	300	400	-11.48	0	0.516	[19]
$N(^3P)+N_2(X) \rightarrow N(^4S)+N_2(X)$	300	500	-17.7	0	0	[14]
$O_2(a)+N_2 \rightarrow O_2+N_2$	200	380	-18.9	0	0	[24]
$O_2(a)+N_2 \rightarrow O_2(X)+N_2$	300	500	-20.5	0	0	[28]
$O_2(a)+N_2 \rightarrow O_2(X)+N_2$	300	400	-18.8	0	0	[29]
$O_2(a)+NO \rightarrow O_2(X)+NO$	300	1100	-13.5	0	4.031	[30]
$O_2(a)+NO \rightarrow O_2(X)+NO$	300	500	-10.6	0	0	[14]
$O_2(a)+NO \rightarrow O_2(X)+NO$	300	300	-16.3	0	0	[31]
$O_2(a)+O_2 \rightarrow O_2(X)+O_2$	300	3000	-17.8	0	0	[9,12]
$O_2(a)+O_2 \rightarrow O_2(X)+O_2$	100	450	-17.5	0	0.397	[11,15]
$O_2(a)+O_2 \rightarrow O_2+O_2$	100	600	-18.09	0	0	[21]
$O_2(a)+O_2 \rightarrow O_2+O_2$	200	380	-17.5	0	0.397	[24]
$O_2(a)+O_2(X) \rightarrow O_2(X)+O_2(X)$	300	500	-17.4	0	0.407	[14]
$O_2(a)+O \rightarrow O_2(X)+O$	300	3000	-15.15	0	0	[9,12]
$O_2(a)+O \rightarrow O_2(X)+O$	300	400	-15.7	0	0	[15]
$O_2(a)+O \rightarrow O_2(X)+O$	300	400	-17.8	0	0	[26]
$O_2(a)+O \rightarrow O_2(X)+O$	300	300	-15.1	0	0	[6]
$O_2(a)+O \rightarrow O_2+O$	200	380	-15.8	0	0	[24]
$O_2(a)+O_2(a) \rightarrow O_2(X)+O_2(X)$	300	400	-16.0	0	1.11	[15]
$O_2(a)+O_2(a) \rightarrow O_2(X)+O_2(X)$	300	400	-16.74	0	0	[29]
$O_2(a)+O_2(a) \rightarrow O_2+O_2$	200	380	-15.7	0	1.11	[24]
$O_2(b)+N_2 \rightarrow O_2(X)+N_2$	300	2000	-19.2	1.6	-0.85	[9]
$O_2(b)+N_2 \rightarrow O_2(X)+N_2$	200	380	-14.7	0	0	[24]
$O_2(b)+O_2 \rightarrow O_2(X)+O_2$	300	1000	-21.4	2.4	0.478	[10]
$O_2(b)+O_2 \rightarrow O_2(X)+O_2$	300	400	-17.4	0.5	0	[15]
$O_2(b)+O_2 \rightarrow O_2(X)+O_2$	300	400	-16.4	0	0	[26]
$O_2(b)+O_2 \rightarrow O_2(X)+O_2$	200	380	-16.4	0	0	[24]
$O_2(b)+O \rightarrow O_2(X)+O$	200	380	-13.1	0	0	[24]
$O_2(b)+O \rightarrow O_2(X)+O$	300	400	-14.1	0.5	0	[15]
$O_2(A)+N_2 \rightarrow O_2+N_2$	300	300	-14.03	0	0	[33]
$O_2(A)+O_2 \rightarrow O_2+O_2$	300	300	-12.53	0	0	[33]
$O_2(C)+N_2 \rightarrow O_2+N_2$	300	300	-11.49	0	0	[33]
$O_2(C)+O_2 \rightarrow O_2+O_2$	300	300	-11.28	0	0	[33]
$O(^1D)+N_2 \rightarrow O(^3P)+N_2$	104	354	-10.68	0	0.228	[35]
$O(^1D)+N_2 \rightarrow O(^3P)+N_2$	100	350	-10.74	0	0.212	[24]

$O(^1D)+N_2 \rightarrow O(^3P)+N_2$	400	2100	* $(-0.0014 \cdot T + 8.28) \cdot 10^{-11}$			[4]
$O(^1D)+N_2(X) \rightarrow O(^3P)+N_2(X)$	300	500	-10.6	0	0	[14]
$O(^1D)+O_2(X) \rightarrow O(^3P)+O_2(X)$	300	3000	-10.5	0	-0.133	[11]
$O(^1D)+O_2(X) \rightarrow O(^3P)+O_2(X)$	300	2500	-12.5	0	0	[34]
$O(^1D)+O_2(X) \rightarrow O(^3P)+O_2(X)$	300	400	-11.3	0	-0.133	[15]
$O(^1D)+O_2(a) \rightarrow O+O_2$	300	300	-11.0	0	0	[43]
$O(^1D)+O(^3P) \rightarrow O(^3P)+O(^3P)$	300	3000	-10.5	0	-0.133	[12]
$O(^1D)+O(^3P) \rightarrow O(^3P)+O(^3P)$	300	400	-11.1	0	0	[14,15]
$O(^1D)+O(^3P) \rightarrow O(^3P)+O(^3P)$	1000	1000	-11.0	0	0	[32]
$O(^1S)+N_2(X) \rightarrow O(^3P)+N_2(X)$	300	500	-17.0	0	0	[14]
$O(^1S)+N_2 \rightarrow O+N_2$	200	380	-16.4	0	0	[24]
$O(^1S)+N(^4S) \rightarrow O(^3P)+N$	300	500	-12.0	0	0	[14]
$O(^1S)+NO \rightarrow O(^3P)+NO$	300	500	-9.54	0	0	[14]
$O(^1S)+NO \rightarrow O(^3P)+NO$	200	300	-9.08	0	0.218	[24]
$O(^1S)+O_2(X) \rightarrow O(^3P)+O_2(X)$	300	500	-11.9	0	1.688	[14]
$O(^1S)+O_2 \rightarrow O(^3P)+O_2$	200	450	-11.32	0	1.688	[24]
$O(^1S)+O_2(b) \rightarrow O(^3P)+O_2(X)$	300	400	-9.96	0	0	[15]
$O(^1S)+O(^3P) \rightarrow O(^3P)+O(^3P)$	300	400	-10.5	0	0.596	[15]
$O(^1S)+O \rightarrow O(^3P)+O$	200	370	-10.3	0	0.596	[24]

Таблица 6. Тушение возбужденных электронных состояний атомов и молекул при диссоциации

Реакции	T_{\min}	T_{\max}	LogA	N	E_a	Ссылки
$N_2(A)+M \rightarrow N+N+M$	300	30000	-6.44	-0.871	82.6	[7]
$N_2(A)+O_2 \rightarrow N_2+O+O$	300	500	-11.3	0	0.417	[24]
$N_2(A)+O_2 \rightarrow N_2+O+O$	300	500	-11.3	0	0.42	[24]
$N_2(A)+O_2(a) \rightarrow N_2+O+O$	200	300	-10.8	0	0	[19]
$N_2(B)+M \rightarrow N+N+M$	300	30000	-7.55	-0.9	55.3	[7]
$N_2(B)+O_2 \rightarrow N_2+O+O$	300	500	-9.22	0	0	[35]
$N_2(a') + O_2 \rightarrow N_2 + O + O$	300	500	-10.64	0	0	[37]
$N_2(a) + O_2 \rightarrow N_2 + O + O$	300	500	-9.37	0	0	[38]
$N_2(C) + O_2 \rightarrow N_2 + O + O$	300	500	-9.52	0	0	[36]
$NO(A) + M \rightarrow N + O + M$	300	30000	-8.14	-0.74	23.8	[7]
$O_2(a) + M \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + M$	300	3000	-5.04	-1	95.3	[12]
$O_2(b) + M \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + M$	300	3000	-5.04	-1	80.4	[12]
$O_2(a) + O(^1S) \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + O(^3P)$	300	400	-10.5	0	0	[15]

Таблица 7. Электронно-химические реакции обмена

Реакции	T_{\min}	T_{\max}	LogA	N	E_a	Ссылки
$N_2(A) + O(^3P) \rightarrow NO + N(^2D)$	300	400	-11.15	0	0	[39]
$N(^4S) + O_2 \rightarrow NO + O$	300	400	-16.0	0	0	[42]
$N(^2D) + NO \rightarrow N_2 + O$	300	400	-9.74	0	0	[41]
$N(^2D) + NO \rightarrow N_2 + O(^3P, ^1D, ^1S)$	200	500	-10.22	0	0	[19]
$N(^2D) + O_2(X) \rightarrow NO(X) + O(^3P)$	295	5000	-10.9	0	0.63	[5]
$N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O$	300	400	-11.28	0	0	[40]
$N(^2P) + O_2(X) \rightarrow NO + O$	300	400	-14.6	0	0	[40]
$N(^2P) + O_2(X) \rightarrow NO + O$	300	400	-11.5	0	0.12	[19]
$N(^2P) + NO \rightarrow N_2 + O$	300	400	-10.5	0	0	[27]
$N(^2D) + O_2(X) \rightarrow NO(X) + O(^3P)$	200	500	-11.0	0	0.37	[19]
$O_2(a) + N(^4S) \rightarrow O + O$	300	400	-13.7	0	1.19	[27]
$O(^1D) + NO \rightarrow O_2(X) + N(^4S)$	300	400	-9.77	0	0	[27]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лосев С.А., Ярыгина В.Н. Электронный энергообмен в термически неравновесных химических реакциях // Избр. Труды Всероссийского семинара по аэрогидродинамике посвященного 90-летию С.В. Валландера, СПб, Санкт-Петербургский гос. 2008, С. 70–73.
2. Лосев С.А., Ярыгина В.Н. Процессы в высокотемпературном воздухе с участием молекул и атомов в возбужденных электронных состояниях // Материалы VII Международной конференции по неравновесным процессам в соплах и струях NPNJ, 2008, Алушта, С. 228–291.
3. Aliat A., Kustova E.V., Chikhaoui A. State-to-state reaction rates in gases with vibration-electronic-dissociation coupling: the influence on a radiative shock heated CO flow // *Chemical Physics*, 2005, Vol.314, pp.37–47.
4. Tully J.C. Collision complex model for spin forbidden reactions: Quenching of $O(^1D)$ by N_2 // *Journ. Chem. Phys.*, 1974. Vol. 61, N 1, P.61.
5. Gonzalez M., Miquel I., Sayos R. VTST kinetics study of the $N(^2D)+O_2(X)\rightarrow O(^3P, ^1D)$ reactions based on CASSCF and CASPT2 ab-initio calculations including excited potential energy surfaces // *Chem. Phys. Letters*, 2001. Vol. 335, P.339.
6. Кулагин Ю.А., Шелепин Л.А., Ярыгина В.Н. Кинетика активных сред. Кислородно-йодный лазер // Труды ФИАН, 1991, Т. 212, С.123–143.
7. Gorelov V.A., etc. Experimental and Numerical Study of Nonequilibrium Ultraviolet NO and N_2^+ Emission in Shock-Layer // *Journ. Thermophysics and Heat Transfer*, 1998, Vol.12, N 2, pp. 172–179.
8. Бирюков А.С., Решетняк С.А., Шелепин Л.А. Об электронной кинетике молекул // Труды ФИАН, 1979, Т. 107, С.179.
9. Кулагин Ю.А., Шелепин Л.А., Ярыгина В.Н. Кинетика процессов в газовых средах, содержащих метастабильный кислород //Труды ФИАН, 1994, Т. 218, С. 166.
10. Дворянkin А.Н., Ибрагимова Л.Б., Кулагин Ю.А., Шелепин Л.А. Механизмы электронной релаксации в атомно-молекулярных средах //Химия плазмы, 1987, Вып. 14, С.102.
11. R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox et al. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1997, Vol.26, pp.1329–1499.
12. Старик А.М., Титова Н.С. О кинетике инициирования детонации в сверхзвуковом потоке смеси H_2+O_2 (воздух) при возбуждении молекул O_2 резонансным лазерным излучением // *Кинетика и катализ*, 2003, Т. 43. N 1. С.1.
13. Старик А.М., Титова Н.С. Инициирование горения и детонации в горючих смесях при возбуждении молекулярного кислорода в состоянии $O_2(a)$ // *Химическая физика*, 2001, Т. 20, N 5, С.17.
14. Capitelli M., Ferreira C.M., Gordiets B.F., Osipov A.I. *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*. Springer. 2000, 301p.
15. Stafford D.S. Modeling of Singlet-Delta Oxygen Yields in Flowing Electric Discharges. Thesis. 2004, 97 p.
16. Kutasi K. et al. Active species in a large volume N_2-O_2 post-discharge reactor // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, Vol.40, pp.1990–2001.
17. Slinger T.G., Black G. $O(^1S)$ production from oxygen atom recombination // *Journ. Chem. Phys.*, 1976, Vol.64, N9, pp.3767–3773.
18. Adamovich I.J. NO UV/visible emission modeling behind strong shock waves (private information). 2008.
19. Herron J.T. Evaluated Chemical Kinetics Data for Reaction of $N(^2D)$, $N(^2P)$, and $N_2(A)$ in the Gas Phase // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1999, Vol.28, N 5, pp.1453–1483.
20. Carty G., Magne L., Cernogora G. Experimental study and modelling of a low-pressure N_2-O_2 time afterglow // *J. Phys. D: Appl.Phys.*, 1999, Vol.32, pp.1894–1907.
21. Han J., Komissarov A.V., Tinney S.P. Heaven M.C. *Proc.SPIE*, 2003, Vol. 4971, pp.45–56.
22. Streit G.E. et al. Temperature dependence of $O(^1D)$ rate constants for reactions with O_2 , N_2 , CO_2 , O_3 , and H_2O // *J. Chem. Phys.*, 1976, Vol.65, pp.4761–4764.
23. Slinger T.G., Black G. $O(^1S)$ quenching by $O(^3P)$ // *Journ. Chem. Phys.*, 1976, Vol.64, N9, pp.3763–3766.
24. Herron J.T., Green D.S. Chemical Kinetics Database and Predictive Schemes for Non-thermal Humid Air Plasma Chemistry. Part II. Neutral Species Reactions // *Plasma Chem. Plasma Processing*, 2001, Vol.21, N3, pp.459–481.
25. Borrel P., Borrel P.M., Pedley M.D., Grant K.R. *Proc. R. Soc. London*, 1979, Ser. A367, p.395.
26. Kolts J.H., Setser D.W. *Reactive Intermediates in the Gas Phase*. Acad. Press, 1979, pp.151–231.
27. Kossiy I.A., Kostinsky Yu.A., Matveyev A.A., Silakov V. Kinetic Scheme of the Non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixture // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1992, Vol.1, pp.207–220.
28. Flagan R.C., Appleton J.P. Excitation Mechanisms of the Nitrogen First-Positive and First-Negative radiation at High temperature // *Journ. Chem. Phys.*, 1972, Vol.56, N3, pp.1163–1173.
29. Carrol D.L. *AIAA Journal*, 1995, Vol.33, N8, pp.1454–1462.
30. Кустарев В.Г. Рекомендуемые данные по константам скорости дезактивации синглетного кислорода $O_2(a)$ в газовой фазе // ВИНИТИ. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. 1991. Т.24. С.71.
31. Singh J.P., Bachar J., Setser D.W., Rosenwaks S. Electronic-to-Vibrational Energy-Transfer Studies of Singlet Molecular Oxygen // *J. Phys. Chem.* 1985, Vol.89, pp.5347–5353.
32. Yee J.H., Guberman S.L., Dalgarno A. *Planetary and Space Science*, 1990, Vol.38, N.5, pp.647–652.
33. Gui-Bing Zhao S.V.B. et al. Effect of Oxygen on Non-thermal Plasma Reactions of Nitrogen Oxides in Nitrogen // *Environmental and Energy Eng. AIChE Journal*. 2005, Vol.51, N6, pp.1800–1812.
34. Скребков О.В., Каркач С.П. Колебательная неравновесность и электронное возбуждение в реакции водорода с кислородом за ударной волной // *Электронный журнал «Физико-химическая кинетика в газовой динамике»*. 2004. Том 2. <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2004-12-30-001.pdf>
35. Piper L.G. *J.Chem.Phys.* 1992, Vol.97, pp.270–275.
36. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В., Титов В.А. Моделирование процессов образования и гибели нейтральных частиц в плазме воздуха // *Теплофизика высоких температур*. 2002, Т.40, N 2, С.189–193.
37. Piper L.G. // *J.Chem.Phys.* 1987, Vol.87, pp.1625–1629.
38. Marinelli W.J., Kessler W.J., Green B.D., Blumberg W.A. // *J.Chem.Phys.* 1989, Vol.90, pp.2167–2173.
39. De Souza A.R., Gousset G., Touzeau M., Tu Khet. // *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1985, Vol.18, L.661.
40. Husain D., Mitra S.K., Young A.N. // *J. Chem. SocFarad. Trans.* 1974, Vol.70, p.1721.
41. Donovan R., Hisain D. // *Chem. Rev.* 1970, Vol.70, p.489.
42. Fernandez A., Goumri A., Fontijn A. // *J.Phys.Chem.A.* 1998, Vol.102, p.168–172.
43. Karkach S.P., Osherov V.I. Ab-initio analysis of the transition states on the lowest triplet H_2O_2 potential surface // *J. Chem. Phys.* 1999, Vol.110, pp.11918–11927.