

УДК 541.126:127; 536.46

**КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРЕНИЯ  
КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ С УЧАСТИЕМ ВОЗБУЖДЕННЫХ  
АТОМОВ O(<sup>1</sup>D), O(<sup>1</sup>S) И МОЛЕКУЛ O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ), O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ), OH(A<sup>2</sup>Σ).**

**Л.Б. Ибрагимова, О.П. Шаталов**

*НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова  
(li@imec.msu.ru)*

**Аннотация**

Представлена база данных, содержащая набор химических реакций и их константы скорости в кислородно-водородных смесях с участием электронно-возбужденных атомов O(<sup>1</sup>D), O(<sup>1</sup>S) и молекул O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ), O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ), OH(A<sup>2</sup>Σ). Рекомендации констант скорости реакций выданы на основе анализа обзоров и источников, в которых исследуются результаты экспериментальных работ.

**Ключевые слова:** константа скорости химической реакции, электронно-возбужденные атомы и молекулы, кислородно-водородная смесь, проблемы горения.

**RATE CONSTANTS OF CHEMICAL REACTIONS FOR THE INVESTIGATION OF  
OXYGEN-HYDROGEN MIXTURE COMBUSTION INVOLVING ELECTRONIC-  
EXCITED ATOMS O(<sup>1</sup>D), O(<sup>1</sup>S) AND MOLECULES O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ), O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ), OH(A<sup>2</sup>Σ).**

**L.B. Ibragimova, O.P. Shatalov**

The data base for the set of chemical reactions with their rate constants in oxygen-hydrogen mixtures involving electronic-excited atoms O(<sup>1</sup>D), O(<sup>1</sup>S) and molecules O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ), O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ), OH(A<sup>2</sup>Σ) is presented. Recommendations for reaction rate constants were obtained on the basis of analysis of reviews and origin works devoted to the results of experimental studies.

**Key words:** The rate constant of chemical reaction, electronic-excited atoms and molecules, oxygen-hydrogen mixture, combustion problems.

**Предисловие**

Во многих задачах горения существенную роль играют реакции с участием электронно-возбужденных частиц. В частности, это связано с проблемой сокращения времени задержки воспламенения, ускорения распространения пламени и другими актуальными прикладными задачами. Эти проблемы послужили мотивацией для выполнения работы по созданию базы данных, содержащей константы скоростей химических реакций в кислородно-водородных смесях, содержащих электронно-возбужденные атомы и молекулы.

Настоящая база данных дополняет базу данных для реакций в системе О-Н с участием молекул и атомов в основных электронном состоянии, опубликованную нами ранее ([www.chemphys.edu.ru](http://www.chemphys.edu.ru), 2009, т.8). Таблица 1 содержит реакции в системе О-Н с участием электронно-возбужденных атомов O(<sup>1</sup>D), O(<sup>1</sup>S) и молекул O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ), O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ), O<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ), OH(A<sup>2</sup>Σ). Исходными данными для ее создания послужили несколько обзорных работ, посвященных анализу экспериментальных исследований таких реакций. Это дало возможность в дальнейшем в большинстве случаев перейти к рассмотрению первоисточников, т.е. самих

оригинальных исследований. Необходимость этого связана с тем, что помимо значительного количества ошибок, содержащихся в обзорах, часто в них не указывается температурный диапазон применимости константы скорости или ее достоверность, не говоря уже о том, что многие данные оказываются устаревшими. В нескольких случаях оригинальная работа оказывалась недоступной. В этом случае в списке литературы или в комментариях указывается, из какого источника взяты данные со ссылкой на эту работу. В Таблице 1 приводится основной источник информации о константе скорости, в комментарии может содержаться более полная информация. В Таблице 1 отдельно приведены химические реакции, в которых как реагент участвует электронно-возбужденная компонента, и реакции тушения этих же компонент при столкновениях с другими частицами.

Значительное количество данных содержится в исследованиях, связанных с процессами в верхних слоях атмосферы, т.е. только при низких температурах. Возможность расширения температурного диапазона применимости константы скорости в настоящей работе не рассматривается и при необходимости решается каждым пользователем самостоятельно. Многие константы скорости имеют слабую температурную зависимость, поэтому возможность расширения температурного диапазона имеется.

Помимо материала, содержащегося в Таблице 1, существует несколько работ, в которых разными методами оцениваются константы скорости реакций, экспериментальные данные о которых отсутствуют. Оценить достоверность таких констант затруднительно, но в задачах горения оценка возможного влияния таких реакций часто является необходимой. Результаты работ [14] и [33], содержащие такие оцененные константы скорости реакций с участием электронно-возбужденных компонент, приводятся в Таблицах 2 и 3. За небольшим исключением набор реакций, представленных в Таблицах 2 и 3, не дублирует набор реакций Таблицы 1.

Авторы выражают искреннюю благодарность С.А. Лосеву, О.А. Гордееву и Н.А. Славинской за предоставленную библиографическую информацию и В.Н. Ярыгиной за полезную консультацию.

**Таблица 1.** Константы скорости реакций в системе О-Н с участием возбужденных атомов и молекул ( $k_j = A_j T^{n_j} \exp(-E/T)$ , [см, моль, с]).

№	Реакция	М	А	n	Е, К	Т, погрешн.	Библ.	Комм.
1	$O+O+M \rightarrow O_2(a^1\Delta_g)+M$	O <sub>2</sub>	$2.64 \cdot 10^{17}$	-1	0	300-5000 К $\Delta \lg k = \pm 0.4$	[1, 2]	К1
		O	$9.5 \cdot 10^{17}$	-1	0	300-5000 К $\Delta \lg k = \pm 0.3$	[1, 2]	К1
		Ar	$3.3 \cdot 10^{16}$	-1	0	300-5000 К $\Delta \lg k = \pm 0.3$	[1, 2]	К1
		H <sub>2</sub> O	$1.65 \cdot 10^{17}$	-1	0	300-5000 К $\Delta \lg k = \pm 0.3$	[1, 2]	К1
		N <sub>2</sub>	$6.6 \cdot 10^{16}$	-1	0	300-5000 К $\Delta \lg k = \pm 0.4$	[1, 2]	К1
2	$O+O+M \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+)+M$	O <sub>2</sub>	$1.36 \cdot 10^{17}$	-1	0	300-5000 К $\Delta \lg k = \pm 0.4$	[1, 2]	К1
		O	$4.9 \cdot 10^{17}$	-1	0	300-5000 К $\Delta \lg k = \pm 0.3$	[1, 2]	К1
		Ar	$1.7 \cdot 10^{16}$	-1	0	300-5000 К $\Delta \lg k = \pm 0.3$	[1, 2]	К1

		H <sub>2</sub> O	8.5·10 <sup>16</sup>	-1	0	300-5000 К Δlgk=±0.3	[1, 2]	K1
		N <sub>2</sub>	3.4·10 <sup>16</sup>	-1	0	300-5000 К Δlgk=±0.4	[1, 2]	K1
3	O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )+O( <sup>1</sup> S)→O+O+O		1.74·10 <sup>13</sup>	0	0	298 К, ±46%	[3]	K2
4	O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )+O <sub>3</sub> →O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> +O		3.1·10 <sup>13</sup>	0	2840	280-360 К Δlgk=±0.1 (при T=298 К)	[4]	K3
			2.3·10 <sup>9</sup>	0	0	298 К	[4]	K3
5	O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )+O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )→ →O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> (b <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )		4.2·10 <sup>-4</sup>	3.8	-700	259-1850 К ±25%	[5]	K4
6	O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )+O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )→O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>		5.4·10 <sup>7</sup>	0	560	250-500 К	[6]	K5
7	O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )+M→O <sub>2</sub> +M	O	≤1.2·10 <sup>8</sup>	0	0	297 К	[6]	K6
		H	≤1.2·10 <sup>8</sup>	0	0	297 К		K7
		O <sub>2</sub>	1.8·10 <sup>6</sup>	0	200	100–450 К, Δlgk=0.2 при T= 298 К	[4]	K8
		H <sub>2</sub>	1.0·10 <sup>12</sup>	0	3850	500-1000 К	[7]	K9
		H <sub>2</sub> O	3.0·10 <sup>6</sup>	0	0	298 К, Δlgk=±0.3	[4]	K10
		OH, HO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.0·10 <sup>6</sup>	0	0	T=298 К		K11
		N <sub>2</sub>	≤8.4·10 <sup>4</sup>	0	0	298 К	[4]	K12
		Ar	1.3·10 <sup>5</sup>	0	0	298 К	[12]	K13
	He	4.8·10 <sup>3</sup>	0	0	298 К, Δk=±30%	[8, 9,12]	K14	
8	O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )+O( <sup>1</sup> S)→ →O <sub>2</sub> (b <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+O( <sup>1</sup> D)		1.84·10 <sup>13</sup>	0	0	298 К ±46%	[3]	K15
9	O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )+O( <sup>1</sup> S)→ →O+O <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> , A <sup>3</sup> Δ <sub>u</sub> )		6.5·10 <sup>13</sup>	0	0	298 К, ±46%	[3]	K15
10	O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )+H→OH+O		3.9·10 <sup>13</sup>	0	2530	300-930 К Δlgk=±0.1	[7]	K16
11	O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )+H <sub>2</sub> →HO <sub>2</sub> +H		2.1·10 <sup>13</sup>	0	18118	300-800 К	[10]	K17
12	O <sub>2</sub> (b <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+O <sub>3</sub> →O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> +O		9.0·10 <sup>12</sup>	0	0	298 К, lgk=±0.1	[4]	K18
13	O <sub>2</sub> (b <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+M→ O <sub>2</sub> (a,X)+M	O <sub>2</sub>	2.6·10 <sup>2</sup>	2.4	241	650-1850 К	[12]	K19
			2.5·10 <sup>7</sup>	0	0	298 К, Δlgk=±0.3	[4]	K19
		O <sub>3</sub>	4.0·10 <sup>12</sup>	0	0	245-360 К	[4]	K20

		N <sub>2</sub>	1.26·10 <sup>9</sup>	0	0	200-350 К	[4]	K21
			6.0·10 <sup>9</sup>	0	0	1800 К	[12]	K21
		H <sub>2</sub>	3.85·10 <sup>12</sup>	0	600	200-340 К	[22]	K22
		H <sub>2</sub> O	2.8·10 <sup>12</sup>	0	0	298 К	[4]	K23
		OH, HO <sub>2</sub>	2.8·10 <sup>12</sup>	0	0	298 К		K24
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6·10 <sup>12</sup>	0	0	300 К	[12]	K25
		O	4.8·10 <sup>10</sup>	0	0	298 К	[4]	K26
		H	4.8·10 <sup>10</sup>	0	0	298 К	[14]	K27
14	O( <sup>1</sup> S)+O <sub>3</sub> →O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>		3.5·10 <sup>14</sup>	0	0	300-700 К	[6, 28]	K28
15	O( <sup>1</sup> S)+O <sub>2</sub> →O( <sup>1</sup> D, <sup>3</sup> P)+O <sub>2</sub>		2.9·10 <sup>12</sup>	0	850	200-450 К	[6]	K29
16	O( <sup>1</sup> S)+O→O( <sup>1</sup> D, <sup>3</sup> P)+O		3.0·10 <sup>13</sup>	0	300	200–370 К	[6]	K29
17	O( <sup>1</sup> D)+O <sub>3</sub> →O+O+O <sub>2</sub>		7.2·10 <sup>13</sup>	0	0	100-400 К Δlgk=±0.2	[4]	K30
18	O( <sup>1</sup> D)+O <sub>3</sub> →O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>		7.2·10 <sup>13</sup>	0	0	100-400 К Δlgk=±0.2	[4]	K30
19	O( <sup>1</sup> D)+O <sub>2</sub> →O+O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub> )		≤9.6·10 <sup>11</sup>	0	-67	200-350 К Δlgk=±0.2 (при T=298 К)	[4]	K31
20	O( <sup>1</sup> D)+O <sub>2</sub> →O+O <sub>2</sub> (b <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )		1.54·10 <sup>13</sup>	0	-67	200-350 К Δlgk=±0.1 (при T=298 К)	[4]	K31
21	O( <sup>1</sup> D)+M→O+M	O <sub>2</sub>	2.9·10 <sup>12</sup>	0	-67	200-350 К	[4]	K31
		N <sub>2</sub>	1.2·10 <sup>13</sup>	0	-130	190-500 К Δlgk=±0.05 (при T=298 К)	[4]	K32
		O	3.0·10 <sup>12</sup>	0	0	298 К	[9]	K33
		Ar	3.0·10 <sup>11</sup>	0	0	110-333 К	[9]	K33
		H <sub>2</sub> O	<3.97·10 <sup>11</sup>	0	0	298 К	[4]	K34
		H <sub>2</sub>	≤3.6·10 <sup>12</sup>	0	0	298 К, Δlgk=±0.1	[4]	K35
22	O( <sup>1</sup> D)+H <sub>2</sub> →H+OH		7.2·10 <sup>13</sup>	0	0	200-350 К Δlgk=±0.1 (при T=298 К)	[4]	K35
23	O( <sup>1</sup> D)+H <sub>2</sub> O→OH+OH		9.8·10 <sup>13</sup>	0	-60	235-370 К Δlgk=±0.1	[22]	K34
24	O( <sup>1</sup> D)+H <sub>2</sub> O→H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>		<1.32·10 <sup>12</sup>	0	0	T=298 К	[4]	K34
25	OH(A <sup>2</sup> Σ)+M→OH+M	H <sub>2</sub> O	8.85·10 <sup>12</sup>	0.5	0	500-2300 К	[15]	K36

		H <sub>2</sub>	3.3·10 <sup>12</sup>	0.5	0	800-2500 К, ±25%	[16]	K37
		O <sub>2</sub>	1.76·10 <sup>12</sup>	0.5	0	800-2500 К, ±25%	[16, 17]	K38
		N <sub>2</sub>	1.3·10 <sup>11</sup>	0.5	0	800-2500 К, ±25%	[16, 17]	K39
		Ar	<1.3·10 <sup>10</sup>	0.5	0	800-2500 К, ±25%	[17]	K40
26	OH(A <sup>2</sup> Σ, v'=0)→OH+hν <sub>0</sub>	-	τ=700ns <sup>*)</sup>	-	-		[18]	K41
	OH(A <sup>2</sup> Σ, v'=2)→OH+hν <sub>2</sub>	-	τ=90ns <sup>*)</sup>	-	-		[18]	K41

<sup>\*)</sup> Величина τ – время жизни электронного состояния.

### Комментарии к Таблице 1.

**К1.** Оценка. Константы скорости рекомбинации O+O+M в состояния O<sub>2</sub>(a) или O<sub>2</sub>(b) получены с использованием суммарной константы скорости рекомбинации в состояния O<sub>2</sub>(X, a, b) из работы [1] с учётом статистического веса q электронного состояния образующейся молекулы [2]. Для O<sub>2</sub>(X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>) q<sub>X</sub>=0.5, для O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) q<sub>a</sub>=0.33, для O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) q<sub>b</sub>=0.17.

**К2.** Константа скорости реакции O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)+O(<sup>1</sup>S)→O+O+O используется в ряде работ со ссылкой на монографию [3]. Отмечается, что константа скорости не зависит от температуры. Подробнее см. комментарий **К15** к реакциям 8, 9.

**К3.** Константа скорости реакции O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)+O<sub>3</sub>→O<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>+O рекомендована в работе [4] как осредненное значение результатов экспериментальных работ 1971-1972 гг. [37, 38], выполненных при фотолизе озона и при исследовании микроволнового разряда в кислороде в проточном и статическом реакторах. Следует иметь в виду, что в ряде работ (см., например, [3, 8, 12]) реакция O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)+O<sub>3</sub> описывается как обычная реакция тушения кислорода, без указания на распад озона в процессе тушения, причем ссылки даются на те же первоисточники [37, 38].

**К4.** Константа скорости реакции пулинга O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)+O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)→O<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) приводится в [5] для T=259–1850К по данным как низкотемпературных измерений, так и исследований на ударных трубах. Близкое значение приводится (на графике) и в работе [34]. Данные различных авторов хорошо согласуются в пределах разброса, не превышающего 25%.

**К5.** Константа скорости взаимного тушения O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)+O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)→O<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> (6) приводится в работе [11] в предположении разветвления реакции O<sub>2</sub>(a)+O<sub>2</sub>(a) на каналы O<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>(b<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) (5) и O<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> (6) в отношении 1:1. Константа скорости k<sub>6</sub> приводится в [11] со ссылкой на работу [6], где суммарная величина дается для диапазона температур T=250-500К. Идущий параллельно процесс радиационной дезактивации молекул O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) путем димольного излучения (λ=634 нм) имеет на порядки меньшую величину константы скорости (k=16±4 см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, [36]).

**К6.** Приведенная в таблице константа скорости тушения кислорода в реакции O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)+O→O<sub>2</sub>+O взята из работы [6], (k≤1.2·10<sup>8</sup>), где она даётся со ссылкой на публикацию [35]. В работе [19] приводится большее значение константы (k≤4.2·10<sup>8</sup> см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>), использовавшееся, в частности в работах [8, 12]. Все эти работы, в свою очередь, опираются на экспериментальные исследования 1968 – 1969 годов.

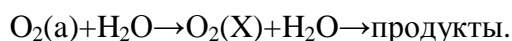
**К7.** Константа скорости тушения кислорода в реакции O<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)+H→O<sub>2</sub>+H дана по аналогии с константой скорости тушения атомом O из работы [6]. В [14] константа приводится также по

аналогии с тушением атомом O, но с использованием данных  $k=4.2 \cdot 10^8 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  из работы [19].

**K8.** Константа скорости тушения молекул кислорода в состоянии  $O_2(a^1\Delta_g)$  молекулами  $O_2(X)$  приводится из обзора [4] при  $T=100\text{--}450\text{K}$ ,  $\Delta \lg k=0.2$  при  $T=298\text{K}$ .

**K9.** Константа скорости реакции  $O_2(a^1\Delta_g)+H_2 \rightarrow O_2+H_2$  рекомендована в работе [7] на основании экспериментальных данных [20, 21],  $T=500\text{--}1000\text{K}$ .

**K10.** Константа скорости тушения дана в [4] для  $T=298\text{K}$ ,  $\Delta \lg k = \pm 0.3$ . В работе [22] то же значение константы скорости приписывается брутто-реакции:



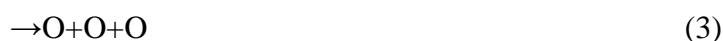
**K11.** Константа приводится по аналогии с константой скорости тушения молекул  $O_2(a)$  при столкновении с молекулами  $H_2O$ , приведенной в работе [4]. В [14] приводится близкое значение константы  $k=3.4 \cdot 10^6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**K12.** Константа скорости тушения молекул  $O_2(a)$  азотом приводится в работе [4] по результатам исследования, выполненного в 1973 г. в работе [41] по поглощению излучения с длиной волны 144 нм молекулами  $O_2(a)$ .

**K13.** Рекомендация работы [12], полученная на основании анализа пяти экспериментальных работ.

**K14.** В работах [8, 9, 12] приводится рекомендованная здесь константа, основанная на анализе трех экспериментальных работ 1971 – 1973 гг.

**K15.** В работе [3] приводятся имеющиеся в литературе значения измеренных интегральных констант скорости трёх каналов реакции  $O_2(a)+O(^1S)$  при  $T=298\text{K}$ :

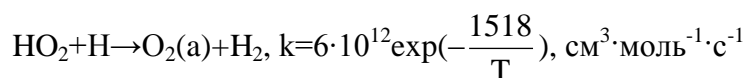


Вклад каждого из трёх каналов составляет: (1) – 18%; (2) – 65%; (3) – 17%.

Ошибка результатов измерений – порядка 40%. Близкие значения констант со ссылками на те же источники приводятся в [8]. См. также комментарий **K2** к реакции (3).

**K16.** Приведена константа скорости реакции  $O_2(a^1\Delta_g)+H \rightarrow OH+O$ , аппроксимированная в работе [7] по данным экспериментальных работ [19, 23]. В работе [10] приводится близкое (в пределах множителя 2) значение константы  $k=1.1 \cdot 10^{14} \exp(-\frac{3188}{T})$ ,  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**K17.** Константа скорости реакции  $O_2(a^1\Delta_g)+H_2 \rightarrow HO_2+H$  приводится по данным работы [10], где она представлена как максимально возможная величина. В работе [10] приводится также константа скорости обратной реакции, использованная для расчета параметров пламени в горелке при  $T=300\text{--}800 \text{ K}$ :



**K18.** Данные работы [4]. В [24] отмечается, что в диапазоне  $T = 295\text{--}360\text{K}$  константа скорости реакции  $O_2(b^1\Sigma_g^+)+O_3 \rightarrow O_2+O_2+O$  не зависит от температуры. См. также комментарий **K20** к реакции 13.

**K19.** В [12] приводятся данные экспериментальной работы [25], полученные при  $T=650\text{--}1850\text{K}$  на ударной трубе. Авторы [12] отмечают, что каналы тушения молекулы  $O_2(b)$  молекулами  $O_2$



надёжно не исследованы. Однако, согласно [12], основным каналом тушения является канал (1).

В работе [4] приводятся данные о суммарной константе скорости тушения молекул  $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$  в состоянии *a* и *X* при  $T=298\text{K}$ , основанные на результатах пяти экспериментальных работ. Эта константа в 4 раза меньше экстраполяции к  $T=300\text{K}$  данных работы [25].

**К20.** Тушение озоном молекулы  $\text{O}_2(\text{b})$  рассматривается в литературе по трём каналам:



В работах [4, 24, 27] приводится значение  $k=k_1+k_2+k_3=1.32 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $T=298\text{K}$ .

В [4, 27] отмечается, что по каналу (3) протекает  $70 \pm 20\%$  реакции. Соответствующее значение константы скорости для этого канала приводится в Таблице 1 в качестве константы скорости реакции 12. Остальные 30% отнесены к суммарной константе скорости каналов (1) и (2) (реакция 13). В работе [24] указывается, что в исследованном температурном интервале 245-362K наблюдается слабая температурная зависимость константы скорости с энергией активации менее 0.6 ккал/моль.

**К21.** В работе [4] приводятся данные о константе скорости тушения молекулы  $\text{O}_2(\text{b})$  азотом при  $T = 200 - 350 \text{ K}$ .

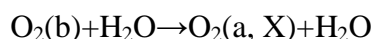


причём считается, что  $k_{\text{тушения}}=k_1+k_2$ .

В [12] отмечается, что с ростом температуры ( $T \leq 1800\text{K}$ ) константа скорости слабо возрастает до величины  $6 \cdot 10^9 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . В работе [9] авторы относят эту константу к каналу (1).

**К22.** Константа скорости тушения кислорода в состоянии  $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$  молекулами  $\text{H}_2$  приводится в работе [22]. Константа приписывается только каналу тушения в состояние  $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ . В [22] отмечается, что возможные каналы взаимодействия молекул  $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$  с водородом с образованием продуктов  $2\text{OH}$  или  $\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  имеют вероятность на несколько порядков меньшую, чем тушение по каналу в состояние  $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ .

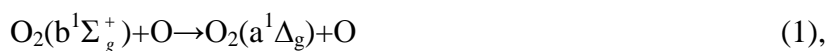
**К23.** Константа скорости тушения кислорода в состоянии  $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$  молекулами воды приводится в работе [4] как суммарная константа тушения в состоянии  $\text{O}_2(\text{a}, \text{X})$  при  $T = 298\text{K}$ :



**К24.** Экспериментальные данные в литературе найти не удалось. Константа скорости тушения молекул  $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$  на  $\text{M}=\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$  приводится по аналогии с тушением молекул  $\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$  на  $\text{M}=\text{H}_2\text{O}$  из работы [4]. В работе [14] константа скорости тушения  $\text{O}_2(\text{b})$  при столкновении с  $\text{M}=\text{OH}$  и  $\text{HO}_2$  даётся также по аналогии с тушением на  $\text{M}=\text{H}_2\text{O}$ , но со ссылкой на более старые и незначительно большие данные из [12] ( $k=(4 \pm 0.3) \cdot 10^{12} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

**К25.** Константа скорости тушения приводится в работе [12] по материалам работы [39], выполненной в струевой разрядной установке путем регистрации излучения молекул  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  в парах перекиси водорода и продуктов его распада, с последующим моделированием процессов в газе с использованием механизма из 22 реакций.

**К26.** В таблице дано суммарное значение константы скорости тушения молекул  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  атомами O:  $k = k_1 + k_2$  по каналам (1) и (2):



Эта константа приводится в работах [4, 8, 12, 27]. Во многих работах отмечается, что преобладающим каналом тушения является канал (1).

**К27.** Константа скорости тушения молекул  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  атомами водорода приводится в [14] по аналогии с константой скорости тушения атомами O.

**К28.** Константа скорости реакции (14)  $O(^1S) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$ , содержащаяся в экспериментальных работах [13,40], цитируется, в частности, в работах [6, 28]. В исследовании [32], выполненном в тлеющем разряде, получено практически такое же значение константы этой реакции  $k = (4.8 \pm 1.8) \cdot 10^{14} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ .

**К29.** Константы скорости тушения атомов  $O(^1S)$  в реакциях (15)  $O(^1S) + O_2 \rightarrow O(^1D, ^3P) + O_2$  и (16)  $O(^1S) + O \rightarrow O(^1D, ^3P) + O$  исследовалась в нескольких работах. Здесь константы приводятся по работе [40]. В работе [6] указаны каналы ветвления продуктов: 31% в состояние  $^1D$  и 69% в состояние  $^3P$ . В неучтенной в упомянутых исследованиях работе [32], выполненной в тлеющем разряде, получено близкое значение реакции (15) при  $T=300\text{K}$ :  $k = (3.0 \pm 1.8) \cdot 10^{11} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ .

**К30.** Константа скорости реакций  $O(^1D) + O_3 \rightarrow O + O + O_2$  (17) и  $O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$  (18) приводятся в работе [4] на основании анализа пяти экспериментальных работ, посвященных измерению суммарной константы скорости реакций  $O(^1D) + O_3$ , и двух исследований, содержащих анализ эффективностей этих реакций. По оценке этой же работы [4], вероятности других каналов реакции, в частности, с образованием молекул  $O_2(a)$  и  $O_2(b)$ , не превышают 10%.

**К31.** В литературе рассматриваются три канала тушения атома  $O(^1D)$  молекулой  $O_2$ :



Имеющиеся экспериментальные данные немногочисленны. Здесь приводятся константы скорости реакций из работы [4], вычисленные с учётом разветвления каналов  $q$  по данным работ [29, 30]:  $q_b = 0.8$ ,  $q_a \leq 0.05$ ,  $q_x = 0.15$ .

**К32.** Рекомендация для констант скорости тушения  $O(^1D)$  молекулами  $N_2$  дана в работе [4] на основании анализа восьми экспериментальных работ, выполненных преимущественно с использованием фотолиза озона или молекул  $N_2O$  с последующей регистрацией атомов  $O(^1D)$  по поглощению, излучению или с помощью лазерной индуцированной флюоресценции.

**К33.** Тушение атомов  $O(^1D)$  в реакции  $O(^1D) + Ar \rightarrow O(^3P) + Ar$  дано по материалам работы [9], в которой приведены результаты десяти экспериментальных исследований этого процесса.



Константа скорости тушения атомов  $O(^1D)$  атомами кислорода взята из той же работы по материалам двух исследований 1986 и 1993 годов.

**К34.** Взаимодействие атома  $O(^1D)$  с молекулами воды идет преимущественно по каналу  $O(^1D)+H_2O \rightarrow OH+OH$  (реакция 23 в таблице 1). В работе [4] на основании анализа семи экспериментальных работ рекомендуется константа скорости реакции (23)  $k = 1.29 \cdot 10^{14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $T=298\text{K}$ . В работе [22] на базе практически тех же экспериментальных данных рекомендуется близкое значение той же константы:  $k = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при  $T=298\text{K}$  и слабая температурная зависимость при  $T=235-370\text{K}$ . Другие каналы реакции



имеют константы скорости на 2–3 порядка меньше при  $T=298\text{K}$ .

**К35.** Реакция  $O(^1D)+H_2 \rightarrow O+H_2$  (тушение, реакция 21) по данным работ [4, 27] составляет менее 5% от суммарной константы скорости реакций (21) + (22). Данные работ [7, 22] по определению константы скорости реакции (22)  $O(^1D)+H_2 \rightarrow H+OH$  близки. Константа рекомендована в работе [4].

**К36.** Константа скорости тушения радикала  $OH(A^2\Sigma)$  молекулами воды  $OH(A^2\Sigma)+H_2O \rightarrow OH+H_2O$  вычислена с использованием экспериментальных данных о сечении  $\sigma$  тушения радикала  $OH$  при  $T = 500-2300\text{K}$ , приведенных в [15]:  $k = \sigma \cdot \langle v \rangle$ , где  $\langle v \rangle = (8RT/\pi\mu)^{1/2}$  – средняя скорость сталкивающихся частиц,  $\mu$  – их приведенная масса.

**К37.** Константа скорости тушения радикала  $OH(A^2\Sigma)$  молекулами водорода  $OH(A^2\Sigma)+H_2 \rightarrow OH+H_2$  приводится по результатам измерения сечения этого процесса в работе [16]. В диапазоне температур  $T = 800-1200\text{K}$  наблюдается слабая зависимость сечения тушения от температуры. На основании этих данных рассчитана константа скорости тушения, см. комментарий **К36**.

**К38.** Сечение тушения радикала  $OH(A^2\Sigma)$  молекулами кислорода в работе [16] измерено при  $T=1200\text{K}$ . Более ранние измерения [31] при  $T=1090\text{K}$  и данные работы [17], полученные при  $T=1900-2300\text{K}$ , в пределах погрешности  $\pm 25\%$  совпадают с результатами [16]. Отмечается практически постоянная величина сечения тушения при температурах выше  $800\text{K}$ . На основании этих данных рассчитана константа скорости тушения, см. комментарий **К36**.

**К39.** Сечение тушения радикалов  $OH(A^2\Sigma)$  молекулами азота приводятся в работах [17, 31]. Результаты этих работ совпадают в диапазоне  $T=1200-2300\text{K}$  и равны  $6 \cdot 10^{12}, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . В работе [16] приводятся данные при более низких температурах. Отмечается практически постоянная величина сечения тушения при температурах выше  $800\text{K}$ . На основании этих данных рассчитана константа скорости тушения, см. комментарий **К36**.

**К40.** Сечение тушения радикалов  $OH(A^2\Sigma)$  атомами аргона измерялось в работе [17] на ударной трубе методом лазерной индуцированной флюоресценции (LIF) при  $T=1900-2500\text{K}$ . На основании данных об измеренных сечениях рассчитана константа скорости тушения, см. комментарий **К36**. Температурный диапазон указан с учетом более ранних экспериментальных результатов.

**К41.** В классической работе [18] измерялось время жизни радикала  $OH(A^2\Sigma)$  на нижних колебательных уровнях  $v'=0, 1, 2$  путем регистрации эмиссионных спектров радикалов  $OH$ , возбуждаемых в парах воды электронным пучком,  $OH(A^2\Sigma, v'=0) \rightarrow OH+h\nu$ . Для  $v'=0$  состояния с вращательными квантовыми числами  $N>23$  частично преддиссоциированы; для  $v'=1$  – частично преддиссоциированы состояния с вращательными квантовыми числами  $N>14$ . Колебательный уровень  $v'=2$  преддиссоциирован полностью для всех вращательных уровней. В связи с этим время жизни  $\tau$  электронного состояния  $OH(A^2\Sigma)$  существенно зависит от его

колебательного и вращательного уровня. В работе [18] было определено время жизни  $\tau(v'=0) \approx 700$  нс и  $\tau(v'=2) \approx 90$  нс.

**Таблица 2.** Константы скорости реакций по работе [33].

№	Реакция	A	n	E, К
1	$O+H+M \rightarrow OH(A^2\Sigma)+M$ , M=O <sub>2</sub> , Ar	$2.98 \cdot 10^{18}$	-1	12000
	M=H <sub>2</sub>	$2.0 \cdot 10^{11}$	0.18	4035
	M=OH	$6.0 \cdot 10^{17}$	-1	0
2	$O(^1D)+H+M \rightarrow OH(A^2\Sigma)+M$	$2.1 \cdot 10^{18}$	-1	0
4	$OH(A^2\Sigma)+O_2 \rightarrow O_3+H$	$2.3 \cdot 10^{12}$	0.5	0
5	$OH(A^2\Sigma)+H_2O \rightarrow H_2O_2+H$	$7.5 \cdot 10^{12}$	0	276
6	$OH(A^2\Sigma)+H_2 \rightarrow H_2O+H$	$5.1 \cdot 10^{12}$	0.5	0
7	$OH(A^2\Sigma)+O_2 \rightarrow HO_2+O$	$1.16 \cdot 10^{12}$	0.5	0
8	$H_2+HO_2 \rightarrow H_2O+OH(A^2\Sigma)$	$4.8 \cdot 10^{19}$	-1.7	19000

### Комментарии к Таблице 2.

Константы скорости реакций в [33] оценены путем подгонки результатов расчетов концентрации радикалов OH за фронтом ударной волны и измеренной эволюции излучения  $OH(A^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma)$ .

**Таблица 3.** Константы скорости реакций по работе [14].

№	Реакция	A	n	E, К
1	$O_2(a)+M \rightarrow O+O+M$ , M - любое	$5.4 \cdot 10^{18}$	-1	4.82+4
2	$O_2(b^1\Sigma_g^+)+M \rightarrow M+O+O$ , M - любое	$5.4 \cdot 10^{18}$	-1	4.04+4
3	$O_3+M \rightarrow O_2(a^1\Delta_g)+O+M$ , M - любое	$4.0 \cdot 10^{14}$	0	22790
4	$O_3+M \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+)+O+M$ , M - любое	$4.0 \cdot 10^{14}$	0	30383
5	$HO_2+M \rightarrow H+O_2(a)+M$	$6.93 \cdot 10^{14}$	0	23000
-5	$O_2(a^1\Delta_g)+H+M \rightarrow HO_2+M$	$1.5 \cdot 10^{15}$	0	-500
6	$HO_2+M \rightarrow H+O_2(b)+M$	$3.6 \cdot 10^{14}$	0	23000
7	$O_2(b)+H+M \rightarrow HO_2+M$	$1.5 \cdot 10^{15}$	0	-500
8 <sup>1)</sup>	$O(^1D)+M \rightarrow O+M$ , M=H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , OH, HO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	$7.2 \cdot 10^{12}$	0	0
	M=O <sub>2</sub> , O, H, O <sub>3</sub>	$1.93 \cdot 10^{13}$	0	-67
9	$O(^1D)+O_2(a) \rightarrow O+O_2(b)$	$3.0 \cdot 10^{13}$	0	0
10	$O_2+O_2(b) \rightarrow O+O_3$	$1.2 \cdot 10^{13}$	0	32761
11	$O_2+O_2(a) \rightarrow O+O_3$	$1.2 \cdot 10^{13}$	0	39732
12	$O_2(b)+H \rightarrow OH+O$	$1.1 \cdot 10^{14}$	0	1620
13	$O_2(a)+H_2 \rightarrow OH+OH$	$1.7 \cdot 10^{15}$	0	17906
14	$O_2(b)+H_2 \rightarrow OH+OH$	$1.7 \cdot 10^{15}$	0	14657
15 <sup>2)</sup>	$O(^1D)+O_3 \rightarrow O_2+O_2(a)$	$9.1 \cdot 10^{12}$	0	0

16 <sup>2)</sup>	$O(^1D)+O_3 \rightarrow O_2+O_2(b)$	$4.6 \cdot 10^{12}$	0	0
17	$O(^1D)+HO_2 \rightarrow OH+O_2$	$1.98 \cdot 10^{13}$	0	0
18	$O(^1D)+HO_2 \rightarrow OH+O_2(a)$	$1.3 \cdot 10^{13}$	0	0
19	$O(^1D)+HO_2 \rightarrow OH+O_2(b)$	$0.67 \cdot 10^{13}$	0	0
20	$O_2(b)+H_2 \rightarrow HO_2+H$	$2.1 \cdot 10^{13}$	0	11508
21	$O_2(a)+OH \rightarrow H+O_3$	$4.4 \cdot 10^7$	1.44	27209
22	$O_2(b)+OH \rightarrow H+O_3$	$4.4 \cdot 10^7$	1.44	19616
23	$O_2(a)+OH \rightarrow O+HO_2$	$1.3 \cdot 10^{13}$	0	17132
24	$O_2(b)+OH \rightarrow O+HO_2$	$1.3 \cdot 10^{13}$	0	10111
25	$O_2(a)+H_2O \rightarrow HO_2+OH$	$1.5 \cdot 10^{15}$	0.5	25209
26	$O_2(b)+H_2O \rightarrow HO_2+OH$	$1.5 \cdot 10^{15}$	0.5	17616
27	$O_3+OH \rightarrow HO_2+O_2(a)$	$3.17 \cdot 10^{11}$	0	1000
28	$O_3+OH \rightarrow HO_2+O_2(b)$	$1.63 \cdot 10^{11}$	0	1000
29	$O_3+HO_2 \rightarrow OH+O_2+O_2(a)$	$0.66 \cdot 10^{10}$	0	1000
30	$O_3+HO_2 \rightarrow OH+O_2+O_2(b)$	$0.34 \cdot 10^{10}$	0	1000
31	$H_2O_2+O_2(a) \rightarrow HO_2+HO_2$	$3.0 \cdot 10^{13}$	0	10717
32	$H_2O_2+O_2(b) \rightarrow HO_2+HO_2$	$3.0 \cdot 10^{13}$	0	4510
33	$H_2O+O_2(a) \rightarrow H_2O_2+O$	$3.4 \cdot 10^{10}$	0.5	34079
34	$H_2O+O_2(b) \rightarrow H_2O_2+O$	$3.4 \cdot 10^{10}$	0.5	27195

**1) Примечание 1.** Приводимые здесь значения констант скорости тушения  $O(^1D)$  на  $M=H_2O_2, O, O_2$  существенно отличаются от приводимых в таблице 1, несмотря на частично совпадающие первоисточники.

**2) Примечание 2.** По поводу реакций (15, 16) см. Комментарий **К30** к таблице 1.

### Комментарии к Таблице 3.

В работе [14] при оценке констант скорости реакций 1, 2, 12-14, 20-26, 31-34 (нумерация реакций в таблице 3) энергия активации вычислялась в предположении, что форма потенциальной поверхности реакции при взаимодействии частиц с электронно-возбужденными атомами  $O(^1D)$  и молекулами  $O_2(b^1\Sigma), O_2(a^1\Delta)$  совпадает с формой потенциальной поверхности для молекул в основном состоянии.

При вычислении констант скорости безбарьерных реакций 5-7, 17-19, 27-30 с участием электронно-возбужденных молекул, продуктом которых является кислород в состояниях  $O_2(X, a, b)$ , вероятность их образования пропорциональна кратности вырождения соответствующего состояния  $q_e$ :  $q_x=0.5, q_a=0.33, q_b=0.17$ .

При оценке констант скорости диссоциации озона в реакциях 3, 4 с образованием молекул  $O_2$  в электронно-возбужденных состояниях считалось, что барьер реакции увеличивается на величину, соответствующую разнице в энергиях возбужденного состояния по сравнению с образованием невозбужденного кислорода.

### Литература

1. Konnov A.A. Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion // Combustion and flame. 2008. V. 152. P. 507–528.

2. Словецкий Д.И. Механизм химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука. 1980. 310 с.
3. Slanger T.G. Reactions of electronically excited diatomic molecules. In book: Reactions of Small Transient Species. Ed. by A. Fontijn, M.A.A. Cline. Academic Press. 1983. P. 231–310.
4. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. IUPAC Web Version. February. 2006. <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>
5. Heidner R.F. et al. Temperature dependence of  $O_2(a'\Delta_g)+O_2(a'\Delta_g)$  and  $I(2P_{3/2})+O_2(a'\Delta_g)$  energy pooling // J. Chem. Phys. 1981. V.74. № 10. P. 5618–5626.
6. Herron J.T., Green D.S. Chemical kinetics database and predictive schemes for nonthermal humid air plasma chemistry. Part II. Neutral species reaction // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2001. V. 21. P. 459–481.
7. Попов Н.А. Влияние неравновесного возбуждения на воспламенение водородно-кислородных смесей // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 2. С. 296–315.
8. Дворянкин А.Н., Ибрагимова Л.Б., Кулагин Ю.А., Шелепин Л.А. Механизм электронной релаксации в атомно-молекулярных средах. В сб.: Химия плазмы. Вып. 14. Под ред. Смирнова Б.М. М.: Энергоатомиздат. 1987. С. 102–127.
9. NIST Chemical kinetics database. Standard reference database 17-2Q98. 1998. NIST. Gaithersburg. MD. USA.
10. Басевич В.Я., Беляев А.А. Расчет увеличения скорости водородно-кислородного пламени при добавках синглетного кислорода // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 8. С. 1124–1127.
11. Stafford D.S. Modeling of singlet-delta oxygen yields in flowing electric discharges. Thesis M.S. Univ. of Illinois. Urbana. 2004. 103 p.
12. Кулагин Ю.А., Шелепин Л.А., Ярыгина В.А. Кинетика процессов в газовых средах, содержащих метастабильный кислород // Труды Физического института им. П.Н. Лебедева. РАН. 1994. Т. 218. С.166–227.
13. London G., Gilpin R., Schiff H.I., Welge K.H. Collisional deactivation of  $O(^1S)$  by  $O_3$  at room temperature // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. No. 10. P. 4512–4513.
14. 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. № 1. С. 1–12.
15. Bailey A.E., Heard D.E., Henderson D.A., Paul P.H. Collisional quenching of  $OH(A^2\Sigma^+, v' = 0)$  by  $H_2O$  between 211 and 294K and the development of a unified model for quenching // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 302. P. 132–138.
16. Smith G.P., Crosley D.R. Quenching of  $OH(A^2\Sigma^+, v' = 0)$  by  $H_2$ ,  $N_2O$  and hydrocarbons at elevated temperatures // J. Chem. Phys.. 1986. V. 85. № 7. P. 3896–3901.
17. Paul P.H., Durant G.L., Gray J.A. Collisional electronic quenching of  $OH A^2\Sigma(v'=0)$  measured at high temperature in a shock tube // J. Chem. Phys.. 1995. V. 102. № 21. P. 8378–8384.
18. Brzozowski J., Erman P., Lyyra M. Precision estimates of the predissociation rates of the  $OH A^2\Sigma$  state ( $v \leq 2$ ) // Physica scripta. 1978. V. 17. P. 507–511.
19. Cuppit L.T., Takacs G.A., Glass G.P. Reaction of hydrogen atoms and  $O_2(a'\Delta_g)$  // Int. J. Chem. Kinet. 1982. V. 14. № 5. P. 487–497.
20. Морозов И.И., Темчин С.М. Кинетика реакций синглетного кислорода в газовой фазе // Химия плазмы. Сб. статей под ред. Смирнова Б.М. Вып. 16. М.: Энергоатомиздат. 1990. С. 39–67.
21. Borrell P., Richards D.S. Quenching of singlet molecular oxygen  $O_2(a'\Delta_g)$  by  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $HCl$  and  $HBr$  // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1989. V. 85. P. 1401–1411.
22. Sander S.P. et al. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. Evaluation Number 17. JPL Publication 10–6. Jet propulsion Laboratory. Pasadena. 2011. <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>
23. Басевич В.Я., Веденев В.И. Константа скорости реакции  $H+O_2(a'\Delta_g)=OH+O$  // Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 1102–1106.
24. Choo K.W., Leu M.T. Rate constants for the quenching of metastable  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  molecules // Intern. J. Chem. Kinetics. 1985. V. 17. № 11. P. 1155–1167.

25. Borrell P., Borrell P.M., Pedley M.D., Grant K.R. High temperature studies of singlet oxygen  $O_2(a^1\Delta_g)$  and  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  with a combined discharge flow / shock tube method // Proc. Roy. Soc. London. A. 1979. V. 367. P. 395–410.
26. Clark I.D., Wayne R.P. The reactions of  $O_2(^1\Delta_g)$  with atomic nitrogen and with atomic oxygen // Chem. Phys. Lett. 1969. V. 3. No. 6. P. 405–407.
27. Baulch D.L. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement II // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. № 4 P. 1259–1380.
28. Gordiets B.F. et al. Kinetic model of a low-pressure  $N_2$ – $O_2$  flowing glow discharge // IEEE Transactions on Plasma Science. 1995. V. 23. P. 750–768.
29. Gauthier M., Snelling D.R. Mechanism of singlet molecular oxygen formation from photolysis of ozone at 2537Å // J. Chem. Phys.. 1971. V. 54. № 10. P. 4317–4325.
30. Lee L.C., Slinger T.G. Observations on  $O(^1D \rightarrow ^3P)$  and  $O_2(b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$  following  $O_2$  photodissociation // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 9. P. 4053–4060.
31. Fairchild P.W., Smith G.P., Crosley D.R. Collisional quenching of  $A^2\Sigma^+$ , OH at elevated temperatures // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 4. P. 1795–1807.
32. Королева Е.А., Хворостовская Л.Е. Коэффициенты дезактивации метастабильных атомов  $O(^1D)$  и  $O(^1S)$  в тлеющем разряде в кислороде // Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 35. № 1. С. 19–23.
33. Skrebkov O.V., Karkach S.P., Vasil'ev V.M., Smirnov A.L. Hydrogen-oxygen reactions behind shock waves assisted by  $OH^*(^2\Sigma^+)$  formation // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 375. P. 413–418.
34. Lilenfeld H.V., Carr P.A.G., ad Hovis F.E. Energy pooling reactions in the oxygen – iodine system // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. No. 12. Pt. 1. P. 5730–5736.
35. De More W.B., Sander S.P., Golden D.M. et al. Chemical kinetics and photochemical data for use I stratospheric modeling. Evaluation number 12. JPL Publication 97-4. California institute of technology, Pasadena, CA 1997.
36. Derwent R.G. and Thrush B.A. Measurements on  $O_2(^1\Delta_g)$  and  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  in discharge flow systems // Trans. Faraday Soc., 1971. V. 67. P. 2036–2043.
37. Findlay F.D., and Snelling D.R. Temperature Dependence of the Rate Constant for the Reaction  $O_2(^1\Delta_g) + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$  // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. No. 6. P. 2750–2755.
38. Becker K.H., Groth W., and Schurath U. Reactions of  $O_2(^1\Delta_g)$  with ozone // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 14. No. 4. P. 489–492.
39. Keyser L.F., Choo K.Y. and Leu M.T. Yields of  $O_2(b^1\Sigma_g^+)$  from reactions of  $HO_2$  // Int. J. Chem. Kinetics. 1985. V.17. No. 11. P. 1169–1185.
40. Schofield K. Rate constants for the gaseous interactions of  $O(2^1D_2)$  and  $O(2^1S_0)$  – a critical evaluation. // J. Photochem. 1978. V. 9. P. 55–68.
41. Collins R.J., Husain D. and Donovan R.J. Kinetic and spectroscopic studies of  $O_2(a^1\Delta_g)$  by time-resolved absorption spectroscopy in the vacuum ultra-violet // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1973. V. 69 P. 145–157.

Статья поступила в редакцию 20 февраля 2013 г.