

УДК 533.6

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ, АТОМОВ И РАДИКАЛОВ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ, СОДЕРЖАЩИХ АЗОТ, МЕТАН И ПРОДУКТЫ ИХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

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

Проведен анализ кинетических процессов с участием электронно-возбужденных компонентов в газовых средах, содержащих азот и метан, за фронтом ударной волны. Определен набор электронно-возбужденных компонентов, которые следует учитывать при моделировании процессов вхождения летательных аппаратов в атмосферу Титана. Демонстрируется база данных констант скоростей реакций с участием электронно-возбужденных частиц в высокотемпературных метано-азотных смесях.

Ключевые слова: электронно-возбужденные компоненты, константы скоростей реакций, метан, азот, термическое разложение

CHEMICAL REACTIONS INVOLVING ELECTRONICALLY EXCITED MOLECULES, ATOMS, AND RADICALS IN GAS MIXTURES CONTAINING NITROGEN, METHANE, AND THE PRODUCTS OF THEIR THERMAL DECOMPOSITION

An analysis of the kinetic processes involving electronically excited components in gas media containing nitrogen and methane behind the shock wave front is carried out. A set of electronically excited components to be taken into account in modeling the processes of the entry of flying vehicles into the atmosphere of Titan has been determined. A data base on the rate constants of reactions with the participation of electronically excited particles in high-temperature methane-nitrogen mixtures is demonstrated.

1. ВВЕДЕНИЕ

При моделировании физико-химических процессов гиперзвукового обтекания космических аппаратов в верхних слоях атмосферы большое значение имеет учет химических реакций в высокотемпературном газе. Распространение ударных волн приводит к значительному нарушению химического и термического равновесия. Возбуждение колебательных степеней свободы молекул и электронных состояний атомов и молекул протекает в существенно неравновесных условиях. Необходимо учитывать не только основные, но и электронно-возбужденные состояния атомов и молекул.

Участвующие в этих реакциях электронно-возбужденные молекулы целесообразно рассматривать как отдельные компоненты смеси для каждого электронного состояния с соответствующими колебательными уровнями, как это обычно представляется для молекул в основных электронных состояниях.

В настоящее время активно ведутся работы по численному моделированию процессов гиперзвукового обтекания летательных аппаратов в атмосфере Титана [1,2]. В рамках кинетических моделей, принятых в большинстве таких работ не рассматриваются процессы колебательной и электронной кинетики. Отсутствие учета возбужденных электронных состояний при рассмотрении термически неравновесных процессов приводит к значительным погрешностям в величинах параметров газа за фронтом ударной волны и предполагаемых значениях констант скорости диссоциации и рекомбинации в основном электронном состоянии. Для построения более точных моделей гиперзвукового обтекания летательных аппаратов в атмосфере Титана необходимы систематизированные данные о скоростях реакций в высокотемпературных метано-азотных смесях с участием электронно-возбужденных компонентов.

Протекание процессов с участием электронно-возбужденных молекул рассматривается в ряде опубликованных работ: в высокотемпературном воздухе за фронтом ударной волны [3-4], при описании движения космических аппаратов в атмосфере Марса [5-6] и др.

2. ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛ И АТОМОВ 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. 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 высокотемпературных газовых средах, содержащих метан и азот, являются в основном метастабильными, квантовые переходы из которых в состояния с более низкой энергией запрещены и имеют большие излучательные времена жизни. Основным каналом тушения метастабильных частиц служит передача энергии другим атомам и молекулам

при столкновениях, а именно электронно-электронный и электронно-колебательный энергообмены.

Для численного моделирования описываемых процессов необходимы достоверные значения коэффициентов в уравнениях кинетики – констант скорости реакций. Величины этих констант в электронно-химических реакциях получены преимущественно в результатах экспериментальных работ, поскольку в теории получение количественных данных об этих процессах не обладает достаточно высокой степенью достоверности.

3. БАЗА ДАННЫХ ПО КОНСТАНТАМ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОННО-ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СМЕСИ МЕТАНА И АЗОТА

Рассматриваемая далее высокотемпературная газовая смесь включает компоненты N_2 , N , CN , C_2 , C , CH_4 , H_2 , H , C_2H_2 , C_2H_4 , CH , HCN в основных и возбужденных электронных состояниях в соответствии с классификацией $N_2(X, A, B, a', C)$, $N(^4S, ^2D, ^3P)$, $CN(X, A, B)$, $CH(a, A, B)$, $NH(a)$, 1CH_2 , $C_2(a, d)$, $C(^1P, ^1D)$, а так же 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 высокотемпературной смеси метана и азота:

- образование возбужденных электронных состояний при рекомбинации атомов (таблица 1), диссоциации молекул (таблица 2), при столкновениях частиц (таблица 3) и в химических реакциях (таблица 4);
- электронный энергообмен при столкновениях частиц (таблица 5);
- тушение возбужденных электронных состояний атомов и молекул при столкновениях (таблица 6), при диссоциации и рекомбинации (таблица 7) и в реакциях обмена (таблица 8).

Указанные данные определяют константы скорости реакций в величинах $см^3/с$ для реакций второго порядка, $см^6/с$ для реакций третьего порядка.

При моделировании процессов с участием молекул в возбужденных электронных состояниях необходимо учитывать колебательное неравновесие молекул в этих состояниях. Процессы колебательного возбуждения и релаксации электронно-возбужденных молекул и радикалов в настоящее время изучены только для низкотемпературных газов. Когда рассматривают процессы тушения верхних

колебательных уровней электронно-возбужденных частиц, возникают проблемы идентификации конечных продуктов реакции (таблица 9).

Возбуждение электронных состояний приводит к интенсивному излучению атомов и молекул в различных спектральных диапазонах (ультрафиолетовые, видимые и ближние инфракрасные области) в результате радиационных переходов (таблица 10).

Неравновесное излучение существенно влияет на заселенность электронных состояний атомов и молекул, что необходимо учитывать при решении задач физико-химической кинетики. Обстоятельное рассмотрение моделей радиационного переноса в газе представлено в монографиях С.Т. Суржикова [40-42] и, в частности – при описании физико-химической кинетики и излучения в сильных ударных волнах [43].

Для точного описания кинетических процессов в более сильных ударных волнах в атмосфере Титана существующая база данных должна быть дополнена следующими плазмохимическими процессами с участием положительных ионов и электронов:

- возбуждение электронных состояний атомов и молекул электронным ударом,
- диссоциация молекул электронным ударом,
- ассоциативная ионизация,
- рекомбинация электронов и положительных ионов,
- конверсия ионов.

В настоящее время ведется расширение базы данных электронно-химических реакций с учетом перечисленных плазмохимических процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При рассмотрении реакций с участием электронно-возбужденных молекул целесообразно учитывать их как отдельные компоненты смеси для каждого электронного состояния с соответствующими колебательными уровнями – так, как это обычно представляется для молекул в основных электронных состояниях.

Созданная база данных по константам скорости электронно-химических реакций в высокотемпературных метаново-азотных смесях 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gökçen T. N_2 - CH_4 -Ar chemical kinetic model for simulations of atmospheric entry to Titan// AIAA Paper 2004-2469. 2004.
2. Olejniczak J., Wright M., Prabhu D., et al. An analysis of the radiative heating environment for aerocapture at Titan, AIAA Paper 2003-4953, 2003.
3. Лосев С.А., Ярыгина В.Н. Процессы электронного энергообмена в высокотемпературном воздухе//Химическая физика. Т. 28. №7. 2009. С.70-74
4. Лосев С.А., Ярыгина В.Н. Процессы в высокотемпературном воздухе с участием молекул и атомов в возбужденных электронных состояниях// ТВТ. Т. 48 №.1 2010. С. 44-51.
5. Черный Г.Г., Лосев С.А. Разработка теплозащитных систем для межпланетных полетов//Итоговый научно-технический отчет по проекту МНТЦ №036-96. 1999.
6. Залогин Г.Н., Козлов П.В., Л.А. Кузнецов и др. Излучение смеси CO_2 - N_2 -Ar в ударных волнах:эксперимент и теория// ЖТФ.Т.71.№6. 2001. С.10-16.
7. Gorelov V.A., Gladyshev M.R., Kireev F.N. et al. Computational and Experimental Investigations of Ionization near Hypersonic Vehicles //J. Thermophysics and Heat Transfer. V. 12. № 2. 1998. P. 172-180.
8. Dilecce G., Ambrico P. F., Scarduelli G. et al. $CN(B^2\Sigma^+)$ formation and emission in a N_2 - CH_4 atmospheric pressure dielectric barrier discharge // Plasma Sources Sci. Technol. 18. 2009. 015010
9. Pintassilgo C. D., Cernogora G., Loureiro J. Spectroscopy study and modelling of an afterglow created by a low-pressure pulsed discharge in N_2 - CH_4 // Plasma Sources Sci. Technol. V.10. 2001. P. 147-161.
10. Horvath G., Skalny J. D., Mason N. J. et al. Corona discharge experiments in admixtures of N_2 and CH_4 : a laboratory simulation of Titan's atmosphere// Plasma Sources Sci. Technol. V.18. 2009. 034016.
11. Herron, J. T., Evaluated Chemical Kinetics Data for Reactions of $N(^2D)$, $N(^2P)$, and $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ in the Gas Phase. J. Phys. Chem. Ref. Data. V. 28. N 5. 1999. P. 1453-1483; Herron J.T., Green D.S. Chemical Kinetics Database and Predictive Schemes for Nonthermal Humid Air Plasma Chemistry // Plasma Chemistry and Plasma Processing. V.31. N.3. 2001.P.459-481.
12. Magin T.E., Caillaunt L., Bourdon A., Laux C.O. Nonequilibrium radiation modeling for Huygens entry// Pros 3d Int. Workshop Planetary Probe, Anavysson, Greece, 2006 (ESA.SP-607).

13. Donovan R. J., Husain D. Recent advances in the chemistry of electronically excited atoms//Chemical Reviews. V. 70, N. 4. 1970. P.489-516.
14. Gordiets B. F., Ferreira C. M., Guerra V. L. et al. Kinetic model of a low-pressure N₂-O₂ flowing glow discharge//IEEE Trans. Plasma. Sci. V.23. 1995. P.750-768.
15. Starik A.M., Titova N.S., Arsentiev I.V. Comprehensive analysis of the effect of atomic and molecular metastable state excitation on air plasma composition behind strong shock waves//Plasma Sources Sci. Technol. Vol. 19. 2010.015007.
16. Starikovskaia S. M., Starikovskii A. Yu., Zatspein D. V. Hydrogen oxidation in stoichiometric hydrogen-air mixture in highspeed ionization wave// Combust. Theory Modelling V.5. 2001. P.97-129.
17. Шахатов В.А., Лебедев Ю.А. Исследование кинетики возбуждения N₂(A), N₂(C), N₂(B) в азотной плазме газовых разрядов методами эмиссионной спектроскопии и численного моделирования//Химия высоких энергий. Т. 42. №3. 2008. С. 207-241.
18. Takayanagi T., Kurosaki Yu., Kei Sato et al Kinetic Studies on the N(²D, ²P) + CH₄ and CD₄ Reactions: The Role of Nonadiabatic Transitions on Thermal Rate Constants // J. Phys. Chem. A. V.103. 1999. P.250-255.
19. Kei Sato, K. Misawa, Ya. Kobayashi, et al Measurements of Thermal Rate Constants for the Reactions of N(²D, ²P) with C₂H₄ and C₂D₄ between 225 and 292 K// J. Phys. Chem. A, V. 103. 1999. P.8650-8656
20. Levaton J., Amarin J. and Franco D. Experimental and calculated N(⁴S) temporal density profile in the N₂ flowing post-discharge// J. Phys. D6 Appl. Phys. V.38. 2005. P.2204-2210.
21. Halpern J.B., Huang Yu., Titarchuk N. Radiative and collisional processes in CN A²Π// Astrophys. Space Science. V.236. 1996. P.11-17.
22. Smith G. P., Park C., Schneiderman J., Luque J. C₂ Swan band laser-induced fluorescence and chemiluminescence in low-pressure hydrocarbon flames//Combustion and Flame V.141. 2005. P. 66-77.
23. Baulch D. L., Bowman C. T., Cobos C. J. et al. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II//J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 34, No. 3, 2005 P.757-1397
24. Richmond G., Costen M. L., McKendrick K. G. Collision-Partner Dependence of Energy Transfer between the CH A²Δ and B²Σ⁻ States. // J. Phys. Chem. A 2005. V. 109. P. 542-553
25. Adam L., Hack W., McBane G. C. et al. Exploring Renner-Teller induced quenching in the reaction H(²S)+NH(a¹Δ):A combined experimental and theoretical study// J. Chem. Phys. 2007. V.126, 034304
26. K. Schofield The enigmatic mechanism of the flame ionization detector: Its overlooked implications for fossil fuel combustion modeling// Progress in Energy and Combustion Science 2008. V.34 P. 330-350
27. Cooper J.L., Whitehead J.C. Collisional removal rates for electronically excited CH radicals B²Σ⁻ and C²Σ⁺//J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V.88, № 16. P. 2323-2327

28. Nelson H. H., McDonald J. R., Alexander M. H. Temperature Dependence of the Collisional Quenching of $\text{NH}(a^1\Delta)$ by N_2 , O_2 , CO , and Xe // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94, P. 3291-3294
29. Hack W., Rathmann K. Laser Induced Fluorescence Studies of the Reactions of $\text{NH}(a^1\Delta)$ with NO and HCN // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94, No. 10. P.4155- 4160
30. Adam L., Hack W., McBane G. C., Zhu H., Qu Z.-W. et al. Exploring Renner-Teller induced quenching in the reaction $\text{H}(2S)+\text{NH}(a1)$: A combined experimental and theoretical study// *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126, 034304
31. Huang C., Li Z., Zhao D., Xin Y., Pei L., Chen C., Chen Y. Kinetics of $\text{C}_2(a^3\Pi_u)$ radical reactions with NO , N_2O , O_2 , H_2 and NH_3 // *Chinese Science Bulletin* 2004 Vol. 49 No. 5 438-442
32. Tezaki A., Okada S., Matsui H. Examination of the product channels in the reactions of $\text{NH}(a^1\Delta)$ with H_2 and D_2 // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98, No5. P. 3876- 3883
33. L. Adam, W. Hack, M. Olzmann The rates of the elementary reactions of $\text{NH}(a^1\Delta)$ with $\text{NH}_3(\bar{X})$ and $\text{HN}_3(\bar{X})$ // *Z. Phys. Chem.* 2005. V. 219, P. 197-211
34. Taherian M. R., Slinger T. G. Quenching of $\text{CN}(A^2\Pi, v=0,1)$ by O_2 , H_2 , N_2 , NO and CO_2 // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82, No. 5. P. 2511-2512
35. Hack W., Rathmann K. Collision-Induced Intersystem Crossing of $\text{NH}(a^1\Delta, v''=0,1)$ by N , and Xe : Temperature Dependence (N_2) and Product States (N_2 , Xe)// *J. Phys. Chem.* 1992. V. 96, P. 47-52
36. Bohn B., Stuhl F. Quenching and Relaxation of Vibrational Levels of $\text{NH}/\text{ND}(a^1\Delta, v)$ // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97, P. 7234-7238
37. Defazio P., Petrongolo C., McBane G. C., Adam L., et al. Relaxation of $\text{NH}(a^1\Delta, v=1)$ in Collisions with $\text{H}(2S)$: An Experimental and Theoretical Study// *J. Phys. Chem. A* 2009. V. 113, P. 14458–14464
38. Schofield K. Critically Evaluated Rate Constants for Gaseous Reactions of Several Electronically Excited Species// *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1979. V. 8, No. 3. P. 723-798
39. K.H. Becker, B. Donner, C.M. Freitas, et al. Kinetics of the $\text{C}_2(a^3\Pi_u)$ Radical Reacting with Selected Molecules and Atoms// *Z. Phys. Chem.* 2000. V.214, No. 4. P. 503-510
40. Суржиков С.Т. Тепловое излучение газов и плазмы. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана. 2004. 544 с.
41. Суржиков С.Т. Оптические свойства газов и плазмы. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана. 2004. 576 с.
42. Суржиков С.Т. Физическая механика газовых разрядов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана. 2006. 522 с.
43. Surzhikov S.T. Physico-chemical kinetics and spectral radiation of strong shock waves. Proceeding of Intern. Conf. on Combustion and Detonation, Zeldovich Memorial II, PC-Publication. Moscow. 2004.

Статья поступила в редакцию 12.09.2012 г.

Таблица 1. Образование возбужденных электронных состояний при рекомбинации

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
$N+N+M \rightarrow N_2(A)+N_2(X)$	$1 \cdot 10^{-26} T^{-1.6} \exp(-41620/T)$	14
$N+N+M \rightarrow N_2(B)+M$	$8.3 \cdot 10^{-34} \exp(500/T)$	20
$C+N+N_2 \rightarrow CN(B)+N_2$	$9,4 \cdot 10^{-33}$	9
$C+N+M \rightarrow CN(B)+M$	$9,4 \cdot 10^{-33}$	8

Таблица 2. Электронный энергообмен при диссоциации

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
$N_2(B)+M \rightarrow N+N(^2D)+M$	$1 \cdot 10^{-26} T^{-1.6} \exp(-55600/T)$	15
$N_2(C)+M \rightarrow N+N(^2D)+M$	$1 \cdot 10^{-26} T^{-1.6} \exp(-12900/T)$	16
$N_2(a') + M \rightarrow N(^2D) + N(^2D) + M$	$1 \cdot 10^{-26} T^{-1.6} \exp(-71000/T)$	15

Таблица 3. Образование возбужденных электронных состояний при столкновениях частиц

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
$CN+N_2(X) \rightarrow CN(A)+N_2$	$2.5 \cdot 10^{-13} T^{0.5} \exp(-13300/T)$	13
$CN+N_2(X) \rightarrow CN(B)+N_2$	$3 \cdot 10^{-13} T^{0.5} \exp(-37000/T)$	12
$C_2+M \rightarrow C_2(d)+M$	$4,8 \cdot 10^{-13} T^{0.15} \exp(-28800/T)$	7
$CN+N_2 \rightarrow CN(A)+N_2$	$2.5 \cdot 10^{-13} T^{0.5} \exp(-13300/T)$	12
$CH_2+C_2H_2 \rightarrow$ $^1CH_2+C_2H_2$	$5.5 \cdot 10^{-9} \exp(-4570/T)$	23
$CH_2+C_2H_4 \rightarrow$ $^1CH_2+C_2H_4$	$9.4 \cdot 10^{-12} \exp(-4290/T)$	23

Таблица 4. Образование возбужденных электронных состояний в химических реакциях

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
$N+CH \rightarrow CN(B)+H$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	9
$C+CH_2 \rightarrow C_2(d)+H_2$	$4 \cdot 10^{-12}$	22

$\text{CH}+\text{CH}\rightarrow\text{C}_2(\text{d})+\text{H}_2$	$2,6\cdot 10^{-11}$	22
-----------------------------------------------------------------	---------------------	----

Таблица 5. Электронный энергообмен при столкновениях частиц

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
$\text{N}_2(\text{B})+\text{CH}_4\rightarrow\text{N}_2(\text{A})+\text{CH}_4$	$2,85\cdot 10^{-10}$	10
$\text{N}_2(\text{B})+\text{H}_2\rightarrow\text{N}_2(\text{A})+\text{H}_2$	$2,4\cdot 10^{-11}$	10
$\text{N}_2(\text{A})+\text{N}\rightarrow\text{N}_2(\text{X})+\text{N}(^2\text{P})$	$4,4\cdot 10^{-11}$	11
$\text{CN}+\text{N}_2(\text{A})\rightarrow\text{CN}(\text{B})+\text{N}_2$	$1,2\cdot 10^{-10}$	9
$\text{CN}+\text{N}_2(\text{X}, v=4)\rightarrow\text{CN}(\text{A})+\text{N}_2$	10^{-10}	12
$\text{CN}+\text{N}_2(\text{X}, v=11)\rightarrow\text{CN}(\text{B})+\text{N}_2$	10^{-10}	12
$\text{N}_2(\text{A})+\text{CN}(\text{X})\rightarrow\text{CN}(\text{B})+\text{H}$	$7\cdot 10^{-12}\text{T}^{0.5}$	12
$\text{CH}(\text{A}, v=1)+\text{N}_2\rightarrow\text{CH}(\text{B})+\text{N}_2$	$5,6\cdot 10^{-12}$	24
$\text{CH}(\text{B})+\text{N}_2\rightarrow\text{CH}(\text{A}, v=1)+\text{N}_2$	$3\cdot 10^{-12}$	24
$\text{CH}(\text{B})+\text{N}_2\rightarrow\text{CH}(\text{A})+\text{N}_2$	$2\cdot 10^{-13}$	24
$\text{CH}(\text{A}, v=1)+\text{H}_2\rightarrow\text{CH}(\text{B})+\text{H}_2$	$5\cdot 10^{-12}$	24
$\text{CH}(\text{B})+\text{H}_2\rightarrow\text{CH}(\text{A}, v=1)+\text{H}_2$	$3\cdot 10^{-12}$	24
$\text{CH}(\text{B})+\text{H}_2\rightarrow\text{CH}(\text{A})+\text{H}_2$	$1,3\cdot 10^{-12}$	24
$\text{NH}(\text{A})+\text{H}\rightarrow\text{H}_2+\text{N}(^2\text{D})$	$7,5\cdot 10^{-13}$	25

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

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
$\text{N}_2(\text{A})+\text{CH}_4\rightarrow\text{N}_2(\text{X})+\text{CH}_4$	$1,3\cdot 10^{-10}\exp(-3170/\text{T})$	11
$\text{N}_2(\text{B})+\text{CH}_4\rightarrow\text{N}_2(\text{X})+\text{CH}_4$	$1,5\cdot 10^{-11}$	10
$\text{N}_2(\text{a}')+\text{CH}_4\rightarrow\text{N}_2(\text{X})+\text{CH}_4$	$3\cdot 10^{-10}$	10
$\text{N}_2(\text{a})+\text{CH}_4\rightarrow\text{N}_2(\text{X})+\text{CH}_4$	$5,2\cdot 10^{-10}$	10
$\text{N}_2(\text{A})+\text{H}\rightarrow\text{N}_2(\text{X})+\text{H}$	$2,1\cdot 10^{-10}$	10
$\text{N}_2(\text{a}')+\text{H}\rightarrow\text{N}_2(\text{X})+\text{H}$	$2,1\cdot 10^{-10}$	10

$N(^2D)+N_2 \rightarrow N+N_2$	$1.0 \cdot 10^{-13} \exp(-510/T)$	11
$N(^2P)+H_2 \rightarrow N+H_2$	$3,5 \cdot 10^{-13} \exp(-950/T)$	11
$N(^2P)+N_2 \rightarrow N+N_2$	$5,0 \cdot 10^{-17}$	11
$N(^2P)+CH_4 \rightarrow CH_4+N$	$5,0 \cdot 10^{-13} \exp(-490/T)$	11
$C_2(a)+CH_4 \rightarrow C_2+CH_4$	$3,5 \cdot 10^{-13} \exp(-2805/T)$	23
$C_2(a)+C_2H_2 \rightarrow C_2+C_2H_2$	$9,6 \cdot 10^{-11}$	23
$C_2(a)+C_2H_4 \rightarrow C_2+C_2H_4$	$9,5 \cdot 10^{-11}$	23
$C_2(a)+N_2 \rightarrow C_2+N_2$	$3 \cdot 10^{-14}$	23
$C_2(a)+N \rightarrow C_2+N$	$6 \cdot 10^{-14}$	39
$C(^1D)+CH_4 \rightarrow C+CH_4$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	13
$C(^1D)+C_2H_4 \rightarrow C+C_2H_4$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	13
$CN(A)+N_2 \rightarrow CN+N_2$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	21
$CN(A)+H_2 \rightarrow CN+H_2$	$8,7 \cdot 10^{-12}$	21
$CN(B)+N_2 \rightarrow CN+N_2$	$2 \cdot 10^{-11}$	9
$CN(B)+CH_4 \rightarrow CN+CH_4$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9
$CH(A)+N_2 \rightarrow CH+N_2$	$7,5 \cdot 10^{-17} T^{1.7} \exp(-520/T)$	26
$CH(A)+H_2 \rightarrow CH+H_2$	$6,7 \cdot 10^{-12} T^{0.5} \exp(-686/T)$	26
$CH(A)+H \rightarrow CH+H$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	26
$CH(A)+CH_4 \rightarrow CH+CH_4$	$3 \cdot 10^{-11}$	26
$CH(A)+C_2H_2 \rightarrow CH+C_2H_2$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	32
$CH(A)+C_2H_4 \rightarrow CH+C_2H_4$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	27
$CH(B)+H_2 \rightarrow CH(A)+H_2$	$2.1 \cdot 10^{-11}$	27
$CH(B)+CH_4 \rightarrow CH(A)+CH_4$	$6.8 \cdot 10^{-11}$	27
$CH(B)+C_2H_4 \rightarrow CH(A)+C_2H_4$	$8 \cdot 10^{-10}$	27
$NH(a)+N_2 \rightarrow NH+N_2$	$6,5 \cdot 10^{-13} \exp(-650/T)$	28
$NH(a)+HCN \rightarrow NH+HCN$	$1,4 \cdot 10^{-12}$	29

$\text{NH(a)}+\text{H}\rightarrow\text{NH}+\text{H}$	$1,7\cdot 10^{-12}$	30
${}^1\text{CH}_2+\text{N}_2\rightarrow\text{CH}_2+\text{N}_2$	$2,0\cdot 10^{-11} \exp(-2370/T)$	23
${}^1\text{CH}_2+\text{H}_2\rightarrow\text{CH}_2+\text{H}_2$	$1\cdot 10^{-11}$	23
${}^1\text{CH}_2+\text{CH}_4\rightarrow\text{CH}_2+\text{CH}_4$	$3,1\cdot 10^{-12} \exp(250/T)$	23
${}^1\text{CH}_2+\text{C}_2\text{H}_2\rightarrow\text{CH}_2+\text{C}_2\text{H}_2$	$1,1\cdot 10^{-8} T^{-0.9}$	23
${}^1\text{CH}_2+\text{C}_2\text{H}_4\rightarrow\text{CH}_2+\text{C}_2\text{H}_4$	$1,9\cdot 10^{-11} \exp(280/T)$	23

Таблица 7. Тушение возбужденных электронных состояний атомов и молекул при диссоциации и рекомбинации

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
$\text{N}_2(\text{A})+\text{CH}_4\rightarrow\text{N}_2(\text{X})+\text{CH}_3+\text{H}$	$1,35\cdot 10^{-13}$	9
$\text{N}_2(\text{A})+\text{CH}_4\rightarrow\text{N}_2(\text{X})+\text{CH}_2+\text{H}_2$	$1\cdot 10^{-13}$	9
$\text{N}_2(\text{a}')+\text{CH}_4\rightarrow\text{N}_2(\text{X})+\text{C}+\text{H}_2+\text{H}_2$	$3\cdot 10^{-10}$	9
$\text{N}_2(\text{A})+\text{H}_2\rightarrow\text{N}_2(\text{X})+\text{H}+\text{H}$	$3,8\cdot 10^{-10} \exp(-3500/T)$	11
$\text{N}_2(\text{a}')+\text{H}_2\rightarrow\text{N}_2(\text{X})+\text{H}+\text{H}$	$2,6\cdot 10^{-11}$	9

Таблица 8. Тушение возбужденных электронных состояний атомов и молекул в реакциях обмена

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
$\text{C}({}^1\text{D})+\text{H}_2\rightarrow\text{CH}+\text{H}$	$4,15\cdot 10^{-11}$	13
$\text{C}({}^1\text{D})+\text{N}_2\rightarrow\text{CN}+\text{N}$	$2,5\cdot 10^{-12}$	13
$\text{C}({}^1\text{D})+\text{CH}_4\rightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_2$	$2,1\cdot 10^{-10}$	38
$\text{N}({}^1\text{D})+\text{H}_2\rightarrow\text{NH}+\text{H}$	$4,2\cdot 10^{-11} \exp(-880/T)$	11
$\text{N}({}^1\text{D})+\text{CH}_4\rightarrow\text{CH}_2\text{NH}+\text{H}$	$7,1\cdot 10^{-11} \exp(-750/T)$	18
$\text{N}({}^1\text{D})+\text{C}_2\text{H}_2\rightarrow\text{NCCH}+\text{H}$	$1,6\cdot 10^{-10} \exp(-227/T)$	11
$\text{N}({}^1\text{D})+\text{C}_2\text{H}_4\rightarrow\text{CHNCH}_2+\text{H}$	$2,3\cdot 10^{-10} \exp(-503/T)$	19
$\text{N}({}^2\text{P})+\text{C}_2\text{H}_2\rightarrow\text{NCCH}+\text{H}$	$1,0\cdot 10^{-10} \exp(-440/T)$	11
$\text{N}({}^2\text{P})+\text{C}_2\text{H}_4\rightarrow\text{CHNCH}_2+\text{H}$	$1,4\cdot 10^{-10} \exp(-458/T)$	19
$\text{C}_2(\text{a})+\text{NH}_3\rightarrow\text{CH}_2+\text{NH}_2$	$9,6\cdot 10^{-11}$	31

$C_2(a) + H_2 \rightarrow C_2H + H$	$1,6 \cdot 10^{-11} \exp(-3012/T)$	31
$C_2(a) + H \rightarrow \text{prod}$	$2,8 \cdot 10^{-11}$	44
$CH(a) + H_2 \rightarrow CH_2 + H$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	31
$NH(a) + H_2 \rightarrow NH_2 + H$	$3,96 \cdot 10^{-12}$	32
$NH(a) + NH_3 \rightarrow NH_2 + NH_2$	$1,35 \cdot 10^{-10} \exp(-529/T)$	33
$NH(a) + HCN \rightarrow CN + NH_2$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	28

Таблица 9. Тушение возбужденных электронных и колебательных состояний радикалов при столкновениях

Реакции	Константа скорости реакции	Источник
$CN(A, v=1) + N_2 \rightarrow CN + N_2$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	34
$CN(A, v=2) + N_2 \rightarrow CN + N_2$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	21
$CN(A, v=3) + N_2 \rightarrow CN + N_2$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	21
$CN(A, v=4) + N_2 \rightarrow CN + N_2$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	21
$CN(A, v=5) + N_2 \rightarrow CN + N_2$	$4,4 \cdot 10^{-11}$	21
$CN(A, v=1) + H_2 \rightarrow CN + H_2$	$8,7 \cdot 10^{-12}$	34
$CH(A, v=1) + H_2 \rightarrow CH + H_2$	$5,5 \cdot 10^{-12}$	24
$NH(a, v=1) + N_2 \rightarrow \text{prod}$	$1,43 \cdot 10^{-11} \exp(-91/T)$	35
$NH(a, v=1) + N_2 \rightarrow \text{prod}$	$2,9 \cdot 10^{-13}$	36
$NH(a, v=2) + N_2 \rightarrow \text{prod}$	$3,0 \cdot 10^{-13}$	36
$NH(a, v=1) + H \rightarrow \text{prod}$	$9,1 \cdot 10^{-11}$	37

Таблица 10. Процессы спонтанного излучения

Процесс	A, сек ⁻¹	Источник
$N(^2D) \rightarrow N + hv$	$1,57 \times 10^{-5}$	15
$N(^2P) \rightarrow N(^2D) + hv$	$8,33 \times 10^{-2}$	15
$N_2(A) \rightarrow N_2 + hv$	$5,0 \times 10^{-1}$	15
$N_2(B) \rightarrow N_2(A) + hv$	$1,5 \times 10^5$	15
$N_2(a') \rightarrow N_2 + hv$	$1,0 \times 10^2$	15

$N_2(C) \rightarrow N_2(B) + h\nu$	3.0×10^7	15
$CN(A) \rightarrow CN(X) + h\nu$	1.25×10^7	6
$CN(B) \rightarrow CN(X) + h\nu$	1.6×10^7	6
$CH(A) \rightarrow CH(X) + h\nu$	1.85×10^6	26
$CH(B) \rightarrow CH(X) + h\nu$	2.78×10^6	26
$C_2(d) \rightarrow C_2(a) + h\nu$	9.3×10^7	6
$C(^1D) \rightarrow C(^1P) + h\nu$	4.3×10^3	13