

Расчет констант скоростей взаимодействия синглетного и триплетного колебательно-возбужденного молекулярного кислорода

А.С.Кириллов

На основании имеющихся в литературе экспериментальных значений констант скоростей тушения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-3)$ молекулой кислорода при различных температурах оценены параметры для аналитических формул, позволяющих рассчитывать константы тушения синглетного кислорода. Рассчитанные константы тушения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-15)$ и $O_2(a^1\Delta_g, v = 1-20)$ невозбужденной молекулой кислорода для температур $T = 300$ и 155 К показывают хорошее согласие с экспериментальными данными. Исследованы основные каналы тушения $O_2(a^1\Delta_g, v = 0-20)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0-15)$ колебательно-возбужденной молекулой кислорода $O_2(X^3\Sigma_g^-, v = 1-4)$.

Ключевые слова: молекулярный кислород, электронно-колебательное возбуждение, константы тушения, приближение Розена–Зинера.

1. Введение

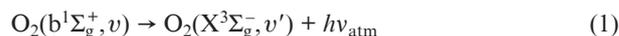
Молекулярный кислород в первом и втором электронно-возбужденных состояниях $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ (синглетный кислород) является важным компонентом активной среды кислородно-иодного лазера (КИЛ). Передача энергии возбуждения молекулы кислорода основному состоянию атома иода $I(^2P_{3/2})$ при неупругих столкновениях обеспечивает эффективную накачку верхнего лазерного уровня $I(^2P_{1/2})$, и спонтанный переход с верхнего уровня иода на основной приводит к излучению фотона с длиной волны $\lambda = 1.315$ нм. Источником синглетного кислорода, поступающего в активную среду КИЛ, может быть химический генератор, где происходит реакция хлора с щелочным раствором перекиси водорода [1], низкотемпературная плазма ВЧ разряда в кислородной среде [2, 3], световой котел, содержащий молекулярный кислород и излучение с длиной волны ~ 762 нм [4].

Эмиссионная методика исследования синглетного кислорода в активной среде химического КИЛ, предложенная в работах [5–7], позволила обнаружить, что примерно 22% от общего числа молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ находятся на первом колебательном уровне ($v = 1$), а около 10% – на втором ($v = 2$). Из-за быстрого ЕЕ-обмена энергией степень колебательного возбуждения молекул кислорода $O_2(X^3\Sigma_g^-)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ практически одинакова [5–7]. Поэтому дальнейшие исследования кинетик активной среды КИЛ требуют знаний как констант взаимодействия триплетного и синглетного кислорода при неупругих столкновениях, так и квантовых выходов таких взаимодействий. Кроме того, исследования в [8] показали, что рост температуры раствора в генераторе синглетного кислорода ведет к изменению газодинамических параметров активной

среды КИЛ. При росте температуры раствора в генераторе от -20 до -4 °С температура активной среды возрастала с 205 до 241 К [8]. Это означает, что для корректного моделирования химического состава активной среды КИЛ также необходимы знания о температурной зависимости скоростей неупругих взаимодействий.

Кинетика колебательно-возбужденного синглетного кислорода представляет интерес и в вопросах свечения верхней атмосферы. В экспериментальных исследованиях свечения авроральной ионосферы [9, 10] было обнаружено, что при вторжении в верхнюю атмосферу авроральных частиц в ионосфере происходит образование молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-5)$. В работе [11] предложен возможный механизм образования $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-5)$ в реакции колебательно-возбужденного иона кислорода $O_2^+(X^2\Sigma_g^+, v > 0)$ с окисью азота NO, однако в дальнейшем теоретические исследования [12] подвергли сомнению эффективность предложенного механизма образования $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-5)$. Поэтому вопрос о кинетике $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-5)$ в авроральной ионосфере остается открытым.

В работе [13] впервые были представлены данные об интенсивностях свечения ночного неба (на высотах от 80 до 110 км) в полосах атмосферной системы молекулярного кислорода



с 15 колебательно-возбужденных уровней ($v = 1-15$), полученные с помощью спектрометрических измерений на телескопе Кеск I. Оказалось, что измеренное в [13] распределение интенсивностей свечения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-15)$ имеет бимодальный характер с двумя максимумами при $v = 3, 4$ и $v = 12$ и резким минимумом при $v = 8$. Для объяснения такой особенности распределения интенсивностей авторы [13] выдвинули два предположения. В первом случае они рассматривали различные механизмы образования колебательно-возбужденного $O_2(b^1\Sigma_g^+, v > 0)$ в таких реакциях, как $H + O_3$ и $NaO + O(^3P)$. Во втором случае они предполагали, что такой характер измеренного распределения объясняется особенностями тушения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v > 0)$

А.С.Кириллов. Полярный геофизический институт РАН, Россия, Мурманская обл., 184209 Апатиты, ул. Академгородок, 26; e-mail: kirillov@pgia.ru

Поступила в редакцию 23 сентября 2011 г., после доработки – 27 марта 2012 г.

молекулами кислорода. В недавней работе [14] было показано, что результаты измерений [13] могут быть объяснены именно особенностями тушения электронного возбуждения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v > 0)$ молекулами кислорода. Однако, как и в случае авроральной ионосферы, вопрос о механизмах образования $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ на высотах свечения ночного неба также остается открытым.

В настоящей работе проведен расчет констант скоростей неупругого взаимодействия электронно-возбужденных молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0-15)$ и $O_2(a^1\Delta_g, v=0-20)$ при столкновениях с молекулами $O_2(X^3\Sigma_g^-, v=0-4)$. Рассчитанные константы могут быть использованы при моделировании колебательного распределения синглетного $O_2(a^1\Delta_g, v \geq 0)$, $O_2(b^1\Sigma_g^+, v \geq 0)$ и триплетного $O_2(X^3\Sigma_g^-, v \geq 0)$ молекулярного кислорода в активной среде КИЛ.

2. Константы скоростей тушения синглетных состояний $b^1\Sigma_g^+$ и $a^1\Delta_g$ молекулами $O_2(X^3\Sigma_g^-, v=0)$

На рис.1 приведена схема колебательных уровней трех рассматриваемых в настоящей работе состояний кислорода $X^3\Sigma_g^-(v \geq 0)$, $a^1\Delta_g(v \geq 0)$, $b^1\Sigma_g^+(v \geq 0)$, энергии которых не превосходят 20000 см^{-1} . Расчет констант скоростей тушения электронно-возбужденных состояний $b^1\Sigma_g^+, v=1-15$ и $a^1\Delta_g, v=1-20$ молекулярного кислорода при столкновениях с невозбужденными молекулами $O_2(X^3\Sigma_g^-, v=0)$ проводился в [14–16]. При этом использовались аналитические выражения и формулы из [15, 17], основанные на приближении Розена–Зинера [18], и для указанных интервалов колебательных уровней состояний $b^1\Sigma_g^+$ и $a^1\Delta_g$ рассматривались межмолекулярные процессы переноса электронного возбуждения

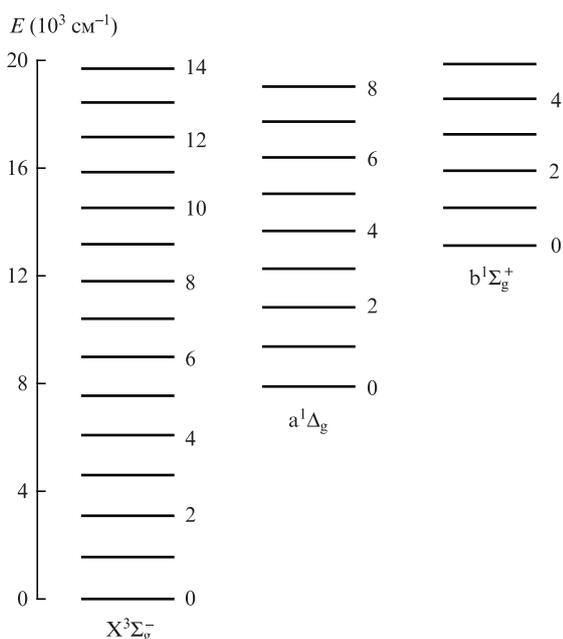
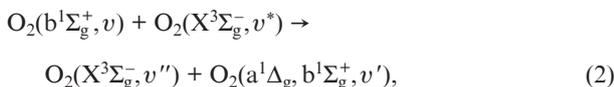
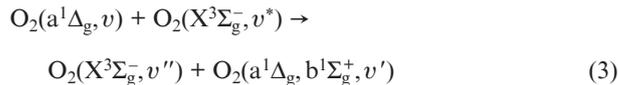
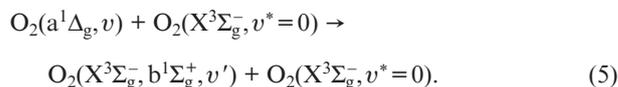
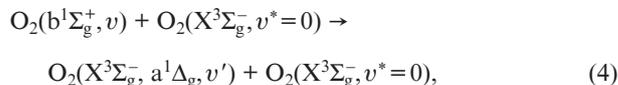


Рис.1. Схема колебательных уровней состояний $X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ молекулярного кислорода.

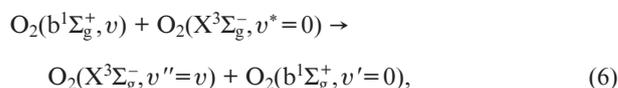


и внутримолекулярные процессы



Состояния $c^1\Sigma_u^-, A'^3\Delta_u, A^3\Sigma_u^+$ здесь не рассматриваются, поскольку энергии нулевых колебательных уровней этих состояний больше энергий $b^1\Sigma_g^+, v=15$ и $a^1\Delta_g, v=20$. Как показали расчеты [14–16], для состояния $b^1\Sigma_g^+$ доминирующими каналами тушения являются процессы (2) с возбуждением обоих состояний $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$, а для состояния $a^1\Delta_g$ – процессы (3) с возбуждением только $a^1\Delta_g$.

В настоящей работе мы воспользуемся данными экспериментальных работ [19–21], где методом резонансно-усиленной многофотонной ионизации (REMPI) 2+1 в интервале температур 110–298 К определялись константы тушения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1, 2, 3)$ молекулой кислорода. В указанных работах были представлены по четыре значения констант (при разных температурах) для уровней $v=1, 2$ и три значения констант для $v=3$. На основе анализа полученных результатов авторами [21] сделан вывод, что доминирующим каналом тушения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1, 2, 3)$ молекулой кислорода является ЕЕ-процесс



что полностью согласуется с результатами теоретических расчетов [14–16].

Заметим, что расчеты в работах [14–16] проводились на основании параметров для аналитической аппроксимации из [14, 16], полученных по экспериментальным значениям констант тушения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1-3)$ при комнатной температуре. В настоящей работе мы воспользуемся данными из работ [19–21] для различных температур, чтобы определить используемые параметры.

Следуя [15, 17], константы скоростей ЕЕ-процессов (6) можно рассчитать по формуле

$$k_6(v=i) = k_0 \sqrt{\frac{T}{300}} \exp\left(-\frac{|\Delta E|}{\gamma \sqrt{T/300}} + \frac{\Delta E}{2k_B T}\right) q_{0,0} q_{i,i}, \quad (7)$$

где k_0 и γ – параметры; $q_{i,i}$ – фактор Франка–Кондона для перехода $b^1\Sigma_g^+, v=i \leftrightarrow X^3\Sigma_g^-, v=i$; T – температура; k_B – постоянная Больцмана; ΔE – разность сумм электронно-колебательных энергий конечных и начальных состояний. В формуле (7) показатель экспоненты состоит из двух слагаемых. Первое связано с интегрированием вероятности неупругих переходов согласно формуле Розена–Зинера [18] по скоростям, второе – с квазиклассической поправкой [22, 23]. Учтем в наших расчетах значения факторов Франка–Кондона $q_{0,0} = 0.930, q_{1,1} = 0.792, q_{2,2} = 0.651,$

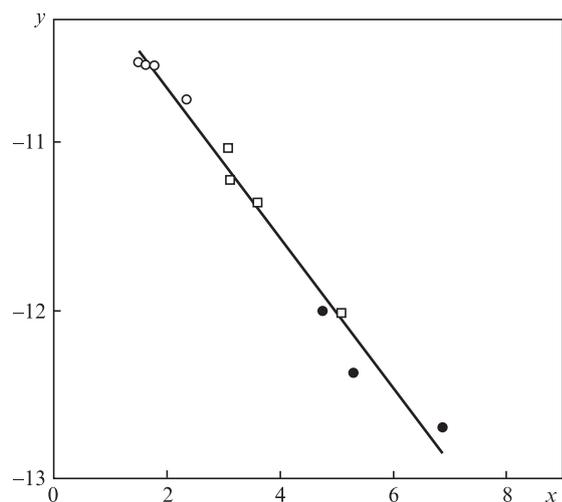


Рис.2. Рассчитанная по экспериментальным данным [19–21] зависимость $y(x)$ для $v = 1$ (○), $v = 2$ (□), $v = 3$ (●); $y = \lg([k_6(v, T)/q_{0,0}q_{i,i}] \times (300/T)^{1/2} \exp[-\Delta E/2k_B T])$; $x = |\Delta E|/[100(T/300)^{1/2}]$; сплошная линия – прямая $y = ax + b$, где $a = -0.446$, $b = -9.78$.

$q_{3,3} = 0.512$, которые легко рассчитываются в приближении Морзе [15] с использованием спектроскопических констант [24].

На рис.2 показана зависимость $y = \lg([k_6(v, T)/q_{0,0}q_{i,i}] \times \sqrt{300/T} \exp[-\Delta E/2k_B T])$ от $x = |\Delta E|/(100 \sqrt{T/300})$, рассчитанная по экспериментальным данным [19–21]. Там же приведена прямая $y = ax + b$, полученная методом наименьших квадратов и наилучшим образом аппроксимирующая зависимость $y(x)$, где $a = -0.446$, $b = -9.78$. Как видно из рис.2, все одиннадцать точек расположены достаточно близко от прямой. Используя значения a и b , получаем $k_0 = 1.66 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $\gamma = 97.4$. Рассчитанные зависимости констант k_6 от температуры для трех колебательных уровней $v = 1-3$ при указанных параметрах k_0 и γ в сравнении с экспериментальными значениями [19–21] приведены на рис.3.

На рис.4 представлены рассчитанные по формулам из [15, 17] константы тушения $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-15)$ при температурах $T = 300$ и 155 К для процесса (2) при $v^* = 0$. При расчете параметр k_0 в случае образования $a^1\Delta_g$ полагался равным $3.32 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, поскольку статвес состояния

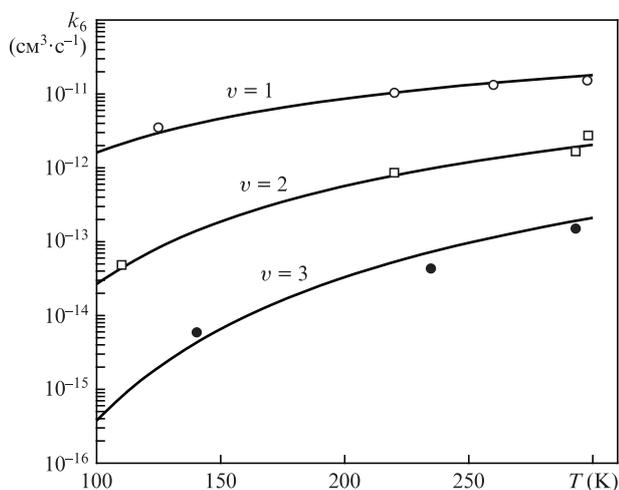


Рис.3. Рассчитанные зависимости констант k_6 от температуры для $v = 1-3$ (сплошные кривые). Точки – экспериментальные значения [19–21] для $v = 1$ (○), $v = 2$ (□), $v = 3$ (●).

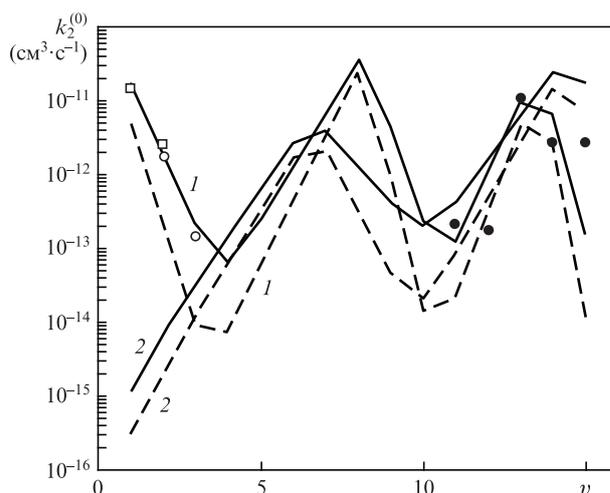


Рис.4. Рассчитанные константы тушения $k_2^{(0)}$ молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 1-15)$ при температурах $T = 300$ и 155 К (сплошные и штриховые кривые соответственно) для процессов (2) с образованием состояний $b^1\Sigma_g^+$ (1) и $a^1\Delta_g$ (2), а также экспериментальные значения $k_2^{(0)}$ из работ [19] (□), [21] (○), [25, 26] (●).

$a^1\Delta_g$ в два раза больше, чем статвес состояния $b^1\Sigma_g^+$. На рис.4 приведены также экспериментальные оценки $k_2^{(0)}$ из работ [19, 21] для комнатной температуры и [25, 26] для $T = 155 \text{ К}$.

Как видно из рис.4, результаты расчетов достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Для малых значений $v = 1, 2$ в тушении молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ доминирует межмолекулярный процесс (2) с образованием состояния $b^1\Sigma_g^+$, а с ростом v возрастает роль процесса (2) с образованием состояния $a^1\Delta_g$.

Аналогичные расчеты были проведены для констант тушения $\text{O}_2(a^1\Delta_g, v = 1-20)$. При расчете полагалось, что $k_0 = 3.32 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, а $\gamma = 97.4$. На рис.5 рассчитанные константы при температурах $T = 300$ и 155 К для процесса (3) при $v^* = 0$ сравниваются с экспериментальными оценками [27] для $v = 1, 2$ при комнатной температуре и [25, 26] для $v = 17-19$ при $T = 155 \text{ К}$. В обоих интервалах колебательных чисел v наблюдается корреляция рассчитанных и экспериментальных значений: уменьшение абсолютных

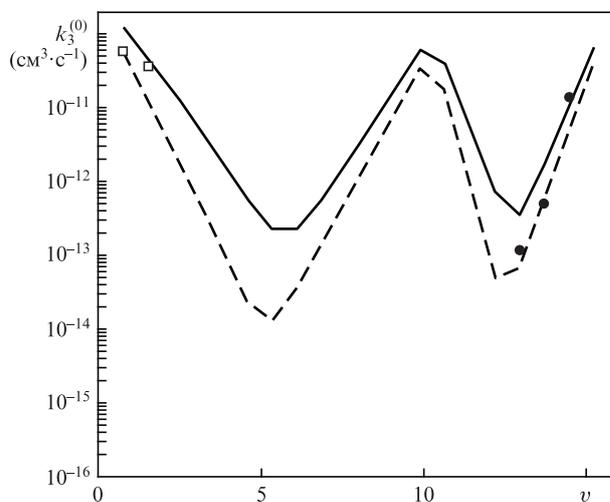


Рис.5. Рассчитанные константы тушения $k_3^{(0)}$ молекул $\text{O}_2(a^1\Delta_g, v = 1-20)$ при температурах $T = 300$ и 155 К (сплошные и штриховые кривые соответственно) для процессов (3), а также экспериментальные значения $k_3^{(0)}$ из работ [27] (□), [25, 26] (●) (см. текст).

значений $k_3^{(0)}$ с ростом v для малых колебательных чисел и увеличение $k_3^{(0)}$ с ростом v для $v = 17-19$.

3. Константы скоростей тушения состояний $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ молекулами $O_2(X^3\Sigma_g^-, v^* = 1-4)$

Как показывают результаты расчета констант тушения для рассматриваемых интервалов колебательных уровней состояний $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ молекулами $O_2(X^3\Sigma_g^-, v^* = 0)$, главным каналом тушения являются межмолекулярные переносы электронного возбуждения с образованием $O_2(a^1\Delta_g, v' = 0)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v' = 0)$. Связано это с большими значениями факторов Франка-Кондона для переходов $X^3\Sigma_g^-, v^* = 0 \rightarrow a^1\Delta_g, v' = 0$ и $X^3\Sigma_g^-, v^* = 0 \rightarrow b^1\Sigma_g^+, v' = 0$, а также резким их уменьшением с ростом v' .

При столкновении молекул синглетного кислорода с колебательно-возбужденной молекулой $O_2(X^3\Sigma_g^-, v^* > 0)$ наиболее эффективными могут оказаться переходы $X^3\Sigma_g^-,$

$v^* > 0 \rightarrow a^1\Delta_g, v' = v^*$ и $X^3\Sigma_g^-, v^* > 0 \rightarrow b^1\Sigma_g^+, v' = v^*$, поскольку элементы матрицы факторов Франка-Кондона для данных электронных переходов имеют максимальные значения на диагонали. В связи с этим был проведен расчет констант тушения для процессов (3) и (2) с изначально колебательно-возбужденной молекулой $O_2(X^3\Sigma_g^-, v^* = 1-4)$ и выделены скорости образования синглетного кислорода с $v' = v^*$.

На рис.6-9 представлены рассчитанные константы скоростей тушения синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g, v = 0-20)$ при столкновениях с молекулами $O_2(X^3\Sigma_g^-, v^* = 1-4)$ в межмолекулярных процессах (3) при температуре $T = 300$ К. На этих рисунках отдельно выделены вклад в тушение процессов с $v' = v^*$ и суммарный вклад процессов с $v' \neq v^*$. Кроме того, там же приведены вклады процессов с $v' = v$, скорости которых можно измерить только в экспериментах с изотопами.

Как видно из рис.6-9, во всех четырех рассмотренных случаях основной вклад в тушение синглетного кислорода для всего интервала $v = 0-20$ вносит ЕЕ-обмен

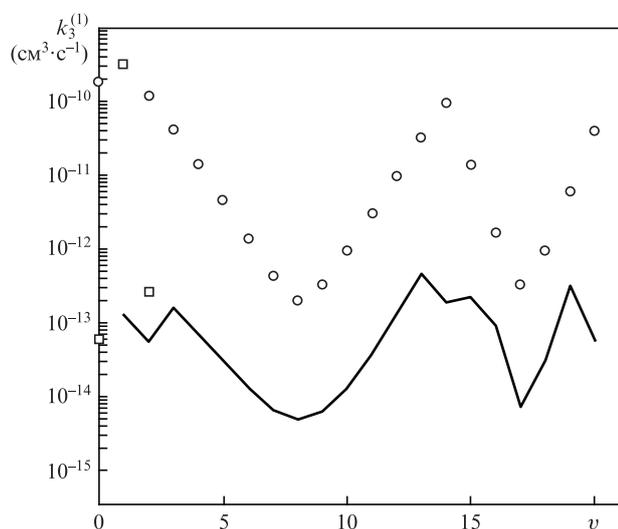


Рис.6. Рассчитанные константы скоростей тушения $k_3^{(1)}$ молекул $O_2(a^1\Delta_g, v = 0-20)$ при ЕЕ-обмене (3) в столкновениях с $O_2(X^3\Sigma_g^-, v^* = 1)$: $v' = v^*$ (○), $v' = v$ (□), $v' \neq v^*$ (сплошная кривая).

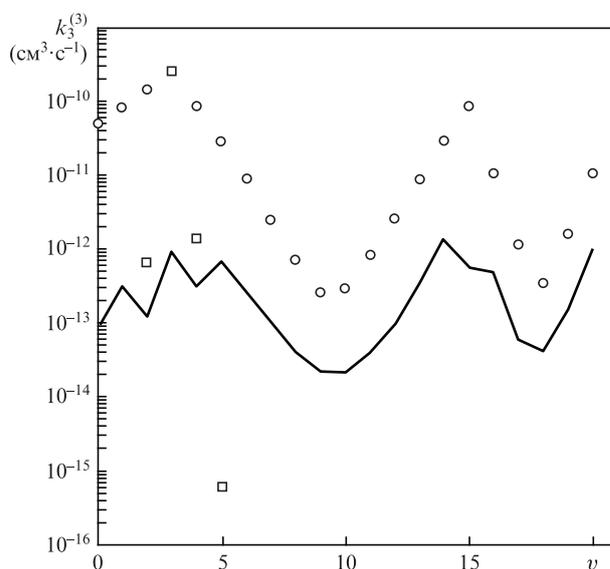


Рис.8. То же, что на рис.6, но для $O_2(X^3\Sigma_g^-, v^* = 3)$.

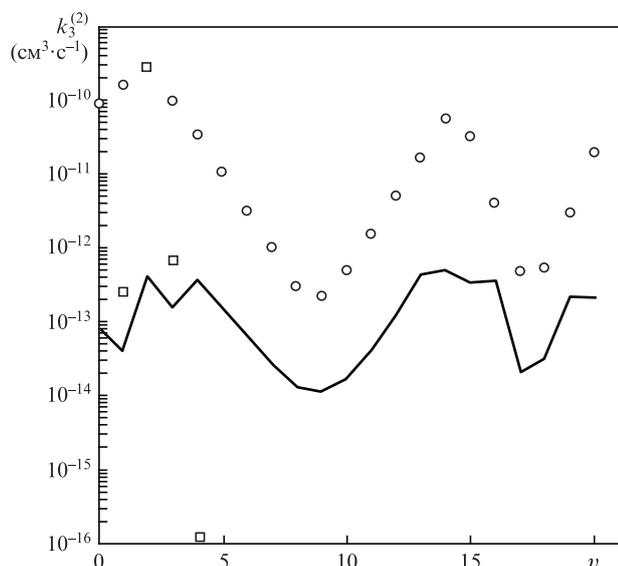


Рис.7. То же, что на рис.6, но для $O_2(X^3\Sigma_g^-, v^* = 2)$.

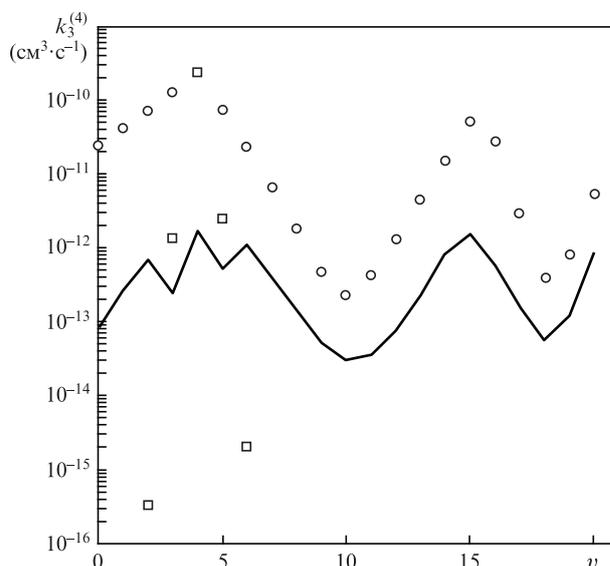
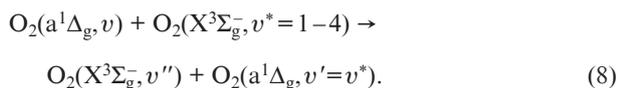


Рис.9. То же, что на рис.6, но для $O_2(X^3\Sigma_g^-, v^* = 4)$.



При этом до первого минимального значения констант на рис.6–9, соответствующего $v = 8-10$, колебательное число $v'' = v$, а затем v'' постепенно уменьшается, достигая значения 17 и 18 для $v = 20$ при $v^* = 1$ и 4 соответственно.

Результаты аналогичных расчетов констант для столкновений $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0-15)$ с $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v^* = 1-4)$ представлены на рис.10–13. Расчеты выполнены для межмолекулярных процессов (2) как в случае образования состояния $b^1\Sigma_g^+$, так и состояния $a^1\Delta_g$. Подобно рис.6–9, на рис.10–13 также выделены вклады в тушение процессов с $v' = v^*$, с $v' \neq v^*$ и приведены вклады процессов (2) с образованием состояния $b^1\Sigma_g^+$ и $v' = v$, скорости которых могут быть измерены только в экспериментах с изотопами.

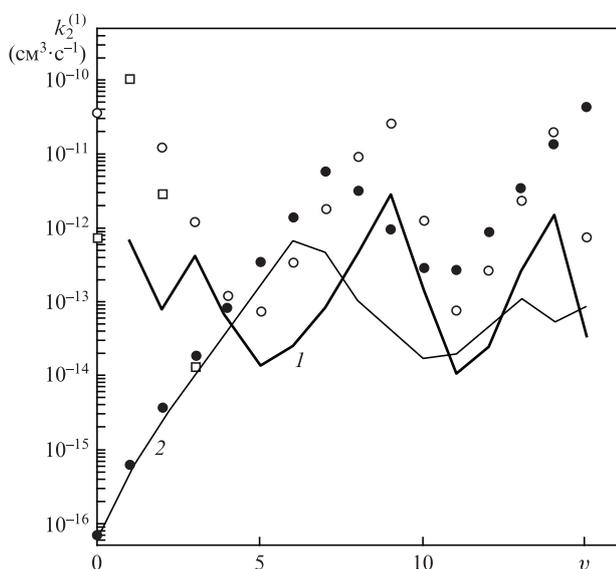


Рис.10. Рассчитанные константы скоростей тушения $k_2^{(1)}$ молекул $\text{O}_2(b^1\Sigma_g^+, v = 0-15)$ при ЕЕ-обмене (2) в столкновениях с $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v^* = 1)$ с образованием состояния $b^1\Sigma_g^+$ [$v' = v^*$ (o), $v' \neq v^*$ (I), $v' = v$ (□)] и состояния $a^1\Delta_g$ [$v' = v^*$ (●), $v' \neq v^*$ (2)].

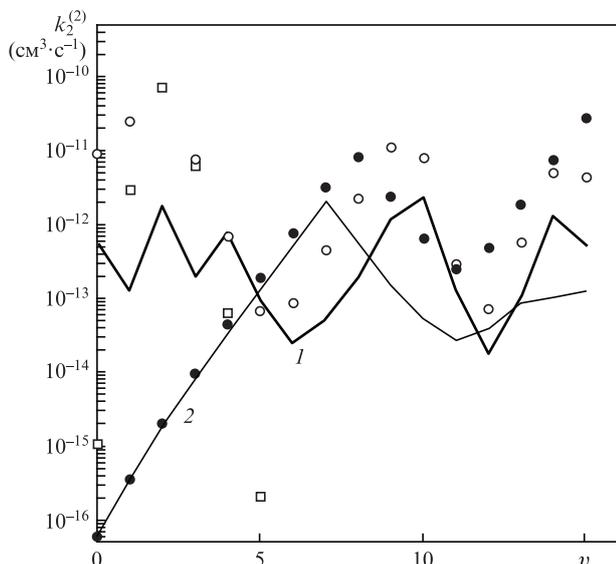


Рис.11. То же, что на рис.10, но для $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v^* = 2)$.

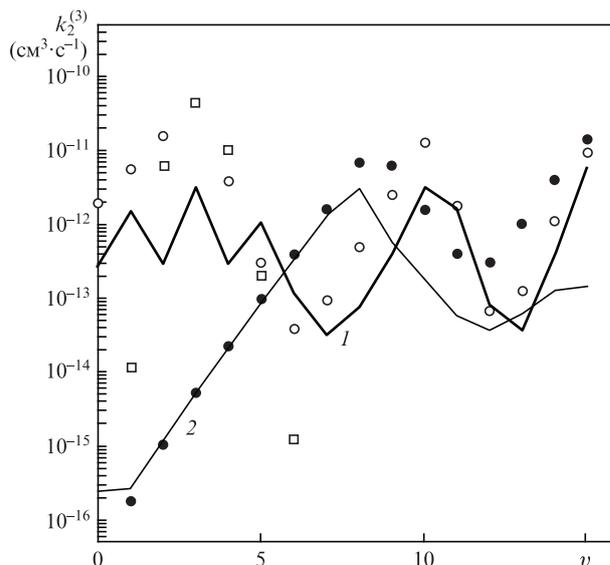


Рис.12. То же, что на рис.10, но для $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v^* = 3)$.

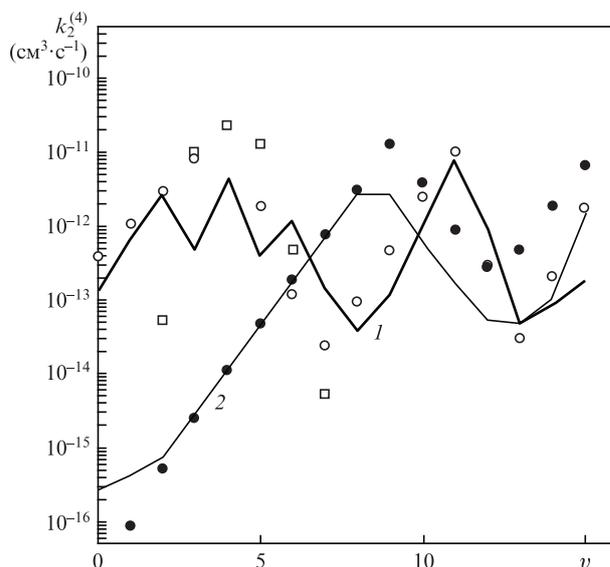
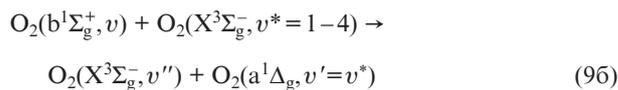
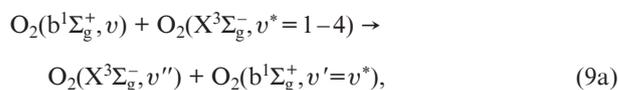


Рис.13. То же, что на рис.10, но для $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v^* = 4)$.

Как следует из рис.10–13, процессы ЕЕ-обмена



являются доминирующими не для всех колебательных уровней. Так, например, для $v = 0-4$ с ростом колебательного возбуждения $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v^*)$ вклад процессов с $v' = v^*$ становится сравнимым с вкладом процессов с $v' \neq v^*$.

4. Заключение

Основные результаты настоящей работы сводятся к следующему:

1. С использованием экспериментальных значений констант скоростей тушения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1-3)$ для интервала температур $T = 110-298$ К из [19–21] сделаны оценки параметров в формуле (7), предложенной в [15, 17] для расчета констант тушения и основанной на приближении Розена–Зинера [18]. Рассчитанные константы для $v=1-3$ в указанном интервале температур хорошо согласуются с экспериментальными данными [19–21].

2. Рассчитанные константы тушения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=1-15)$ и $O_2(a^1\Delta_g, v=1-20)$ невозбужденной молекулой кислорода для температур $T = 300$ и 155 К демонстрируют хорошее согласие с имеющимися в научной литературе экспериментальными данными [19, 21, 25–27].

3. Проведен расчет констант тушения $O_2(a^1\Delta_g, v=0-20)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0-15)$ колебательно-возбужденной молекулой кислорода $O_2(X^3\Sigma_g^-, v^*=1-4)$ для температуры $T = 300$ К. Расчеты показали, что основной вклад в тушение $O_2(a^1\Delta_g, v)$ для всего интервала $v=0-20$ вносит межмолекулярный ЕЕ-обмен (8) с образованием $O_2(a^1\Delta_g, v'=v^*)$. В случае тушения $O_2(b^1\Sigma_g^+, v)$ также наблюдается высокая эффективность образования $O_2(b^1\Sigma_g^+, v'=v^*)$ и $O_2(a^1\Delta_g, v'=v^*)$ в процессах (9а) и (9б), однако с ростом колебательно-го возбуждения $O_2(X^3\Sigma_g^-, v^*)$ эта эффективность уменьшается.

Полученные в настоящей работе константы скоростей тушения синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g, v=0-20)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0-15)$ молекулами $O_2(X^3\Sigma_g^-, v^*=0-4)$ могут быть использованы при исследовании кинетики электронно-возбужденного молекулярного кислорода и расчете функции распределения невозбужденного $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ и синглетного $O_2(a^1\Delta_g)$ и $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ молекулярного кислорода по колебательным уровням в активной среде КИЛ при различных температурных режимах.

Работа поддержана Программой ОФН «Плазменные процессы в солнечной системе» и Программой Президиума РАН (№4, 22).

1. Юрьшев Н.Н. *Квантовая электроника*, **23**, 583 (1996).
2. Брагинский О.В., Васильева А.Н., Клоповский К.С. и др. *Квантовая электроника*, **35**, 21 (2005).
3. Ionin A.A., Kochetov I.V., Napartovich A.P., Yuryshv N.N. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, R25 (2007).
4. Липатов Н.И., Бирюков А.С., Гулямова Э.С. *Квантовая электроника*, **38**, 1179 (2008).
5. Аяззов В.Н., Антонов И.О., Пичугин С.Ю. и др. *Квантовая электроника*, **33**, 811 (2003).
6. Antonov I.O., Azyazov V.N., Ufimtsev N.I. *J. Chem. Phys.*, **119**, 10638 (2003).
7. Antonov I.O., Azyazov V.N., Pichugin S.Yu., Ufimtsev N.I. *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 168 (2003).
8. Загидуллин М.В., Николаев В.Д., Палина Н.Ю. и др. *Квантовая электроника*, **32**, 101 (2002).
9. Gattinger R.L., Vallance Jones A. *J. Geophys. Res.*, **81**, 4789 (1976).
10. Henriksen K., Sivjee G.G. *Planet. Space Sci.*, **38**, 835 (1990).
11. Slanger T.G. *Canad. J. Phys.*, **64**, 1657 (1986).
12. Kirillov A.S. *Ann. Geophys.*, **26**, 1158 (2008).
13. Slanger T.G., Cosby P.C., Huestis D.L., Osterbrock D.E. *J. Geophys. Res.*, **105**, 20557 (2000).
14. Кириллов А.С. *Геомагнетизм и астрономия*, **52**, 406 (2012).
15. Kirillov A.S. *Adv. Space Res.*, **33**, 998 (2004).
16. Kirillov A.S. *Ann. Geophys.*, **26**, 1149 (2008).
17. Kirillov A.S. *Adv. Space Res.*, **33**, 993 (2004).
18. Rosen N., Zener C. *Phys. Rev.*, **40**, 502 (1932).
19. Bloemink H.I., Copeland R.A., Slanger T.G. *J. Chem. Phys.*, **109**, 4237 (1998).
20. Hwang E.S., Bergman A., Copeland R.A., Slanger T.G. *J. Chem. Phys.*, **110**, 18 (1999).
21. Kalogerakis K.S., Copeland R.A., Slanger T.G. *J. Chem. Phys.*, **116**, 4877 (2002).
22. Никитин Е.Е. *Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах* (М.: Химия, 1970).
23. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Квантовая механика* (М.: Наука, 1989).
24. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. *Константы двухатомных молекул* (М.: Мир, 1984).
25. Amaral G.A., Kalogerakis K.S., Copeland R.A. *EOS Trans. AGU*, **83**, S236 (2002).
26. Slanger T.G., Copeland R.A. *Chem. Rev.*, **103**, 4731 (2003).
27. Hwang E.S., Copeland R.A., Robertson R.M., Slanger T.G. *EOS Trans. AGU*, **79**, F85 (1998).