

УДК 541.127

ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ АТОМОВ ХЛОРА С CH_3Br В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 298–358 К МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АТОМОВ ХЛОРА

© 2018 г. И. К. Ларин¹, А. И. Спасский¹, Е. М. Трофимова^{1,*}, Н. Г. Прончева²

¹ ФГБУН Институт энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе РАН, Ленинский проспект, 38, корп.2, Москва, 119334, Россия

² ФГУ «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН», Миусская пл., 4, Москва, 125047, Россия

*E-mail: eltrofimova@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.04.2017 г.

Методом резонансной флуоресценции атомов хлора измерена константа скорости реакции атомов хлора с CH_3Br в диапазоне температур 298–358 К. Обсуждена возможная роль этой реакции в атмосферной химии и при тушении пожаров. Показано, что данная реакция является гомогенной в отличие от изученной нами ранее реакции атомов хлора с CH_3I , протекающей на поверхности реактора.

Ключевые слова: атмосферная химия, реакция хлора с CH_3Br , резонансная флуоресценция

DOI: 10.7868/S0453881118010033

Бромметан (CH_3Br) является представителем семейства хладонов – предельных углеводородов, содержащих атомы фтора, хлора и брома. Обладая большим временем жизни в атмосфере, хладоны могут достигать стратосферы, где они распадаются под действием ультрафиолетового излучения с образованием атомов галогенов, разрушающих стратосферный озон в результате цепных процессов [1].

Исследования показали, что атомы брома являются в сотни раз более опасными для озонового слоя, чем атомы хлора [2, 3], что связано с меньшей скоростью обрыва цепей в реакциях с участием атомов брома и, следовательно, с большей длиной цепей этих реакций.

Естественным источником бромметана являются процессы разложения морских водорослей [4], а антропогенными источниками – сжигание биомассы в тропиках [5] и дезинфекция сельскохозяйственных почв [6].

В перечне веществ, разрушающих озоновый слой и способствующих глобальному потеплению, который приведен в работе [7], бромметан входит в VI группу (номер группы возрастает с убыванием опасных для озонового слоя и климата свойств). Время жизни этого вещества в атмосфере составляет 0.8 года. Озоноразрушающий потенциал (ОРП) составляет величину 0.66, а потенциал глобального потепления (ПГП) равен 2. Это позволяет в некоторых случаях применять бромметан для тушения

пожаров в смеси с CO_2 [8]. Углекислый газ добавляется для снижения горючести огнетушащей смеси. Ингибирование процесса горения происходит за счет реакции атома водорода (разветвляющего агента цепной реакции горения) с бромметаном. Отметим, что бромметан обладает наилучшими значениями ОРП и ПГП среди всех хладонов, применяемых для тушения особо опасных пожаров.

Источником атомов хлора в атмосфере являются как антропогенные, так и природные процессы. К антропогенным источникам относятся процессы, использующие в работе теплоэлектроцентралей твердые бытовые отходы, горение широко применяемых на объектах энергетики хлорорганических материалов, а также возгорание бытовых и промышленных свалок [9].

Природными источниками атомов хлора являются гетерогенные процессы с участием морских аэрозольных частиц. При этом молекулы с достаточно прочными связями HCl и ClONO_2 превращаются в слабосвязанные молекулы Cl_2 , HOCl и ClNO_2 . Последние вещества под действием ультрафиолетового излучения распадаются с образованием атомов хлора [10, 11]. Благодаря этим процессам концентрация атомов хлора в атмосфере может достигать 10% от концентрации радикала OH [12, 13]. В то же время значения констант скорости реакций, важных для химии атмосферы веществ, с атомами хлора могут на порядок

превышать константы скорости реакций этих веществ с радикалом OH^\cdot [14].

Отметим, что как при разложении морских водорослей, так и при горении биомассы (в результате природных пожаров или при сжигании ее в интересах земледелия) образуется не только бромметан, но также и атомы хлора [15, 16]. Образование этих веществ в условиях насыщенной аэрозолями солей морской атмосферы или в условиях горения биомассы, когда образуются частички сажи, могло бы способствовать их более быстрому взаимодействию в гетерогенной реакции, чем это происходит в газовой фазе. Отметим, что это взаимодействие приводило бы к замене более опасного для озонового слоя Земли бромметана на хлорметан.

Целью изучения нами реакции атома хлора с бромметаном было не только измерение константы скорости данной реакции, но и выяснение, является ли она в условиях наших экспериментов гомогенной или протекает на поверхности реактора. Ранее мы неоднократно наблюдали значительное увеличение скорости реакций при протекании их на поверхности реактора. Например, при изучении реакции атома хлора с йодметаном мы получили значение константы скорости этой реакции, значительно превышающее все имеющиеся в литературе значения этой константы, и доказали, что в условиях наших экспериментов эта реакция является полностью гетерогенной [17].

Константы скорости одной и той же реакции, протекающей на различных поверхностях, могут различаться на порядки. Так, например, в работе [18] было рассмотрено образование атомарного хлора в гетерогенной реакции радикала OH^\cdot с хлористым водородом на различных аэрозолях (TiO_2 , Fe_2O_3 и SiO_2) и показано, что константа скорости гетерогенной реакции превышает константу скорости аналогичной газовой реакции приблизительно в 1000 раз для TiO_2 и более чем в 10 раз для Fe_2O_3 и SiO_2 .

Включение гетерогенных реакций, идущих значительно быстрее, чем реакции в газовой фазе, в моделирование химических процессов в атмосфере могло бы объяснить те явления, которые не удавалось объяснить ранее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первом этапе исследований мы измерили константу скорости реакции бромметана с атомом хлора при максимально низких давлениях в реакторе, используя в качестве разбавителя гелий, т.е. в условиях быстрой диффузии активных центров к стенке реактора, когда вклад гетерогенной реакции должен быть максимальным.

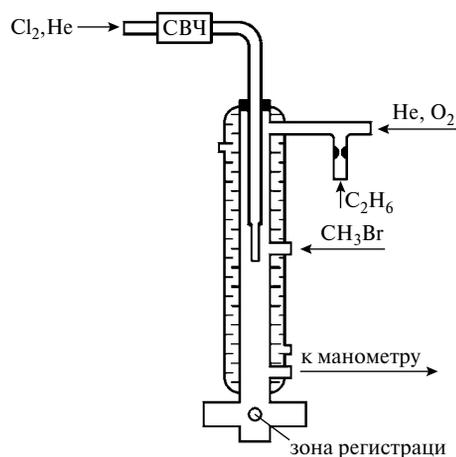


Рис. 1. Схема реактора.

Экспериментальная установка состояла из реактора, системы подачи реагентов, источника атомов хлора и системы регистрации атомов хлора. Реактор представлял собой кварцевый цилиндр (внутренний диаметр 1.7 см), снабженный водяной рубашкой (рис. 1), что позволяло изменять его температуру в диапазоне 273–360 К и поддерживать ее с точностью 0.5 К. Поверхность реактора обезжиривали хромпиком, ополаскивали дистиллированной водой и покрывали фторопластом Ф-32Л для уменьшения гетерогенной гибели атомов хлора. Реагенты поступали в реактор или через подвижное сопло, герметично соединенное с реактором, или через боковые вводы. В нижней части реактора располагалась зона регистрации атомов.

Хлор хранили в стеклянных баллонах и добавляли через капилляр к потоку гелия, проходящему через проточную резонансную лампу и через источник атомов хлора. Величину потока молекулярного хлора варьировали, изменяя давление Cl_2 на входе капилляра. Линия подачи молекулярного хлора была изготовлена из стекла и тефлоновых запорных вентилях. Атомы хлора генерировали разрядом частотой 254 МГц и мощностью 2.5 Вт в смеси молекулярного хлора с гелием (1: 10 000). Поверхность зоны разряда в резонаторе Бройда обрабатывали ортофосфорной кислотой. В зоне, находящейся между разрядом и реактором, сопло было дважды изогнуто под прямым углом, чтобы предотвратить проникновение ультрафиолета в реактор и счетчик фотонов.

Зона регистрации атомов хлора представляла собой крестообразно впаянные в реактор трубки диаметром ~ 10 мм и длиной ~ 10 мм, заканчивающиеся кварцевыми муфтами, в которые на вакуумной смазке были вставлены латунные конусы резонансной лампы, счетчика фотонов и рога Вуда. Диаметр зоны регистрации составлял ~ 5 мм. Для регистрации атомов хлора использовали метод

атомной резонансной флуоресценции (РФ), работающий в режиме счета фотонов.

В качестве источника резонансного излучения использовали проточную лампу, которая излучала резонансную линию 118.9 нм атомов хлора. Переизлученные атомами хлора фотоны регистрировали ионизационным счетчиком, изготовленным в лаборатории Химической физики атмосферы Института энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе. Счетчик заполняли смесью оксида азота и аргона (10 Торр NO и 230 Торр Ar). Длинноволновая граница счетчика определялась потенциалом ионизации NO -8.7 эВ [19] и составляла ~ 133.8 нм. Лампа и счетчик были снабжены стеклами из MgF_2 , имеющими коротковолновую границу пропускания 117 нм. Это давало возможность работать на резонансной линии поглощения атома хлора 118.9 нм, т.е. в области, практически свободной от поглощения молекулярного кислорода, если он присутствовал в реакторе. Сигнал со счетчика через частотомер, работавший в режиме счета импульсов, подавали на компьютер для накопления и последующей обработки. Более подробно установка с регистрацией атомов хлора методом РФ описана нами в работе [20].

Для определения чувствительности нашей системы к атомам хлора мы использовали этан (C_2H_6), так как он быстро реагирует с атомами хлора. Значение константы скорости этой реакции при 298 К составляет 5.63×10^{-11} см³ молекула⁻¹с⁻¹ [21].

Титрование проводили путем добавления небольших измеренных потоков C_2H_6 через капилляр в поток кислорода. Величину потока C_2H_6 измеряли по падению давления в калиброванном резервуаре, содержащем C_2H_6 при высоком давлении (700 Торр) и размещенном на входе в капилляр. Этан добавляли в поток атомов хлора до тех пор, пока сигнал РФ не падал до нуля. Подробно процесс титрования атомов хлора описан в работе [22]. Отношение сигнал/шум, равное 2, получено при $[Cl] = 1 \times 10^{10}$ ат./см³.

Эксперименты проводили следующим образом. Вначале через подвижную трубку, соединенную с реактором герметичным устройством, изготовленным из тефлона, в реактор вводили атомы хлора в смеси с гелием. Сигнал РФ атомов хлора измеряли вдоль оси реактора на различных расстояниях от зоны регистрации (J_0). Затем из градуированного объема через вентиль тонкой регулировки в реактор поступал CH_3Br квалификации "х.ч.", разбавленный гелием, который вступал в реакцию с атомами хлора:



За расходом атомов хлора в реакции (I) следили, измеряя сигнал РФ атомов хлора (J).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предположив, что атомы хлора могут не только реагировать с CH_3Br , но и взаимодействовать со стенкой реактора, полное выражение для скорости расходования атомов хлора в ходе изучаемой реакции (I) можно записать следующим образом:

$$d[Cl]/dt = -k_1[CH_3Br][Cl] - k_{гиб}[Cl]$$

или

$$d[Cl]/[Cl] = -k_1[CH_3Br]dt - k_{гиб}dt, \quad (1)$$

где k_1 – константа скорости бимолекулярной реакции атомов хлора с CH_3Br (в см³молекула⁻¹с⁻¹), а $k_{гиб}$ – константа гибели атома хлора на стенке реактора (в с⁻¹), t – определяется расстоянием от подвижного сопла до зоны регистрации и скоростью потока в реакторе.

Аналогично (1) для $[CH_3Br] = 0$ можно записать:

$$d[Cl_0]/[Cl_0] = -k_{гиб}dt. \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) путем несложных математических преобразований получаем следующее выражение:

$$\ln(J_0/J) = k_1[CH_3Br]t, \quad (3)$$

где J_0 и J – сигналы резонансной флуоресценции атомов хлора при [бромметан] = 0 и текущей концентрации бромметана соответственно.

При температуре 298 К были проведены опыты при начальной концентрации атомов хлора 3.8×10^{12} молекула/см³ и при концентрации бромметана, изменяющейся от 0.8×10^{14} до 4.2×10^{14} молекула/см³. В этих опытах сигнал РФ атомов хлора измеряли на фиксированном расстоянии от зоны регистрации, равном 8 см. Скорость потока составляла 460 см/с, что соответствует времени контакта реагентов 0.0172 с. Разбавителем служил гелий, давление в реакторе равнялось 1.6 Торр.

На рис. 2 приведена зависимость $\ln(J_0/J)$ от концентрации бромметана. Константа скорости реакции (I), определенная по тангенсу угла наклона прямой на этом графике, составила величину $k_1 = (4.4 \pm 0.25) \times 10^{-13}$ см³ молекула⁻¹с⁻¹.

Также были проведены опыты, в которых измерялась зависимость $\ln(J_0/J)$ от времени контакта реагентов τ при температуре 298 К, давлении в реакторе 1.25 Торр, $[Cl] = 4.1 \times 10^{12}$ молекула/см³ и [бромметан] = 5.3×10^{13} молекула/см³ (рис. 3). По тангенсу угла наклона прямой на рис. 3 также была рассчитана константа скорости реакции (I),

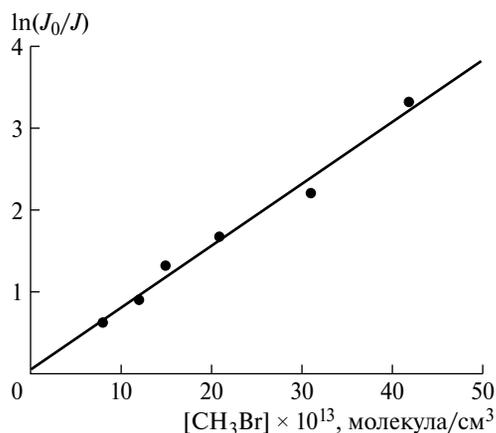


Рис. 2. График зависимости $\ln(J_0/J)$ от концентрации бромметана. Условия реакции: давление в реакторе 1.6 Торр, 298 К, $[Cl]_0 = 3.8 \times 10^{12}$ молекула/см³, время контакта реагентов 0.0172 с, разбавитель гелий.

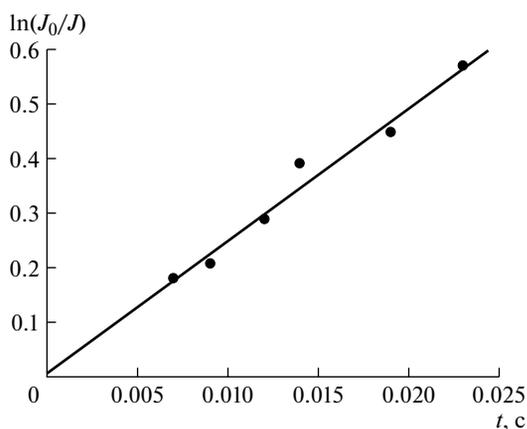


Рис. 3. График зависимости $\ln(J_0/J)$ от времени контакта реагентов. Условия реакции: давление в реакторе 1.25 Торр, 298 К, $[Cl]_0 = 4.1 \times 10^{12}$ молекула/см³, $[бромметан] = 5.3 \times 10^{13}$ молекула/см³, разбавитель гелий.

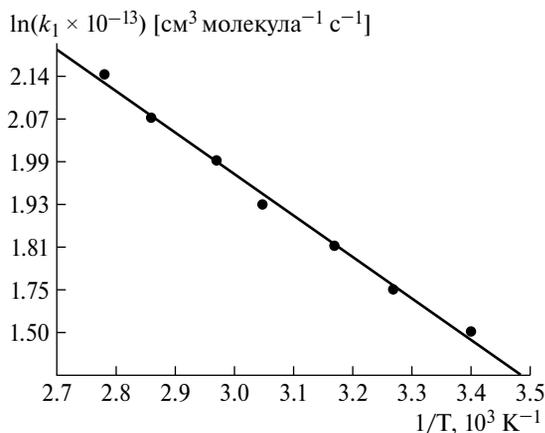


Рис. 4. Зависимость скорости реакции атомов хлора с бромметаном от температуры в диапазоне температур 298–358 К.

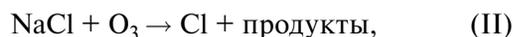
которая оказалась равной $(4.6 \pm 0.2) \times 10^{-13}$ см³ молекула⁻¹ с⁻¹.

Константу скорости реакции (I) измеряли также в интервале температур 294–360 К. Разбавителем в этих опытах служил гелий. На рис. 4 представлена зависимость логарифма константы скорости реакции (I) от обратной температуры. Значение тангенса угла наклона прямой на этом рисунке и величина сечения на оси у позволили получить следующее выражение для константы скорости реакции (I):

$$k_1 = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-11} e^{(-976 \pm 91)/T} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

При изучении химических реакций исследователи иногда сталкиваются с такими случаями, когда скорости химической реакции при протекании ее как в газовой фазе, так и на поверхности реактора описываются одинаковой зависимостью от концентрации исходных реагентов. При этом размерность константы скорости гетерогенной реакции та же, что и для бимолекулярной реакции в газовой фазе.

В работе [18], где изучали гетерогенную реакцию озона с аэрозолем хлористого натрия



приведено значение константы скорости реакции $k \approx 10^{-18}$ см³ молекула⁻¹ с⁻¹. Оно получено из экспериментальных кривых, описываемых выражением

$$d[Cl]/dt = k[O_3][NaCl]. \quad (4)$$

Видно, что размерность константы скорости соответствует размерности константы бимолекулярной реакции. Такая же размерность для константы скорости гетерогенной реакции получена нами в работах [17, 22]. Поэтому линейная зависимость $\ln(J_0/J)$ от концентрации бромметана, представленная на рис. 2, не гарантирует того, что реакция протекает в газовой фазе.

Для выяснения, является ли изучаемая реакция полностью гомогенной или протекает на поверхности реактора, требуется проведение специальных опытов. Поэтому мы использовали метод, предложенный в работе [23]. В соответствии с этим методом измерения константы скорости исследуемой реакции должны быть проведены как в условиях быстрой диффузии реагентов к стенке реактора, так и в условиях медленной диффузии.

Диффузионные процессы переноса (радиальная и аксиальная диффузия) в тех условиях эксперимента, когда времена диффузии реагентов велики по сравнению с временами реакции, приводят к тому, что константа скорости реакции, определяемая в таких условиях ($k_{эф}$), оказывается заниженной по сравнению с истинной константой

скорости (k). Особенно сильно этот эффект проявляется, если измеряемая константа скорости оказывается константой скорости гетерогенного процесса.

В работе [24] распределение концентрации активного реагента (R) в реакции, аналогичной изучаемой нами, представлено в виде суммы сходящегося ряда. Показано, что за зоной установления профиля концентрации спад концентрации реагента вдоль реактора описывается одним экспоненциально затухающим множителем

$$[R(z)] \approx \exp(-(\lambda^2/V)(z/r_0)), \quad (5)$$

где $V = 2v_0 r_0/D$ (v_0 – линейная скорость потока реагентов, r_0 – радиус реактора, D – коэффициент диффузии), z – координата вдоль пути реакции.

Сравнивая выражения (2) и (5) и учитывая, что для нашей системы $[R(z)] = [Cl(z)]$, можно сделать вывод, что величина λ^2 связана с характерным временем жизни атомов хлора в реакторе следующим соотношением:

$$\lambda^2 = 2\tau_{эф}^{-1} r_0^2/D, \quad (6)$$

где

$$\tau_{эф}^{-1} = -v_0 d(\ln[Cl(z)]/dz) \quad (7)$$

и определяется из экспериментальной зависимости $\ln(J_0/J)$ от t .

Более подробно математические выкладки представлены в работе [17]. С помощью программы [23] мы рассчитали зависимость $k/k_{эф}$ от λ^2 для случая, когда параллельно протекают и гомогенная и гетерогенная реакции. На рис. 5 приведена теоретическая зависимость $k/k_{эф}$ от λ^2 для случая чисто гомогенной реакции (нижняя кривая), чисто гетерогенной реакции (верхняя кривая) и для случаев, когда отношение $k_{гет}/(k_{гет} + k_{гом}) = 0.1, 0.2$ и 0.5 .

В эксперименте, представленном на рис. 3 (разбавитель гелий и низкие давления в реакторе), значение λ^2 равнялось величине 0.08. Это значение получается при условии использования значения коэффициента диффузии атома хлора в гелии $D_0^{Cl} = 0.75$ [25]. Если воспользоваться более поздними данными из работы [26], в которой приведено значение $D_0^{Cl} = 0.526$, то значение λ^2 составит величину 0.056. В обоих случаях, как следует из рис. 5, константа скорости реакции (I), определенная по тангенсу угла наклона прямой на рис. 3, соответствует истинной константе скорости данной реакции. Однако мы не можем определить, в объеме или на поверхности реактора протекает данная реакция.

Для выяснения этого вопроса мы провели опыты и при больших значениях λ^2 , используя

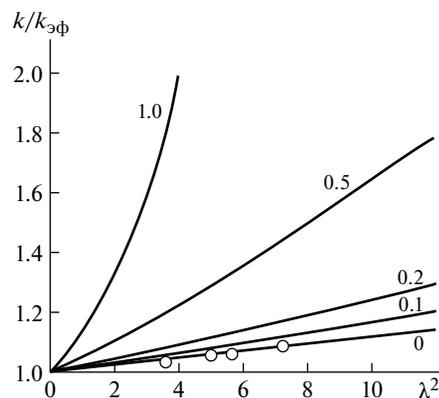


Рис. 5. График теоретической зависимости $k/k_{эф}$ от λ^2 для случая чисто гомогенной реакции (нижняя кривая), чисто гетерогенной реакции (верхняя кривая) и для случаев, когда отношение $k_{гет}/(k_{гет} + k_{гом}) = 0.1, 0.2$ и 0.5 . Светлые символы – экспериментальные значения.

в качестве разбавителя кислород, а также повысив давление в реакторе и концентрацию CH_3Br .

Условия экспериментов, проведенных при температуре в реакторе 298 К, а также значения $\tau_{эф}^{-1}$, λ^2 и отношения $k/k_{эф}$ приведены в табл. 1. Отметим, что нам не удалось найти в литературе коэффициент диффузии атома хлора в кислороде, поэтому мы взяли для него среднее значение между коэффициентами диффузии атома хлора в азоте и аргоне, используя данные работ [25, 27], и получили значение D_0^{Cl} в кислороде, равное 0.21, которое и применяли при вычислении λ^2 .

Константу скорости бромметана с атомом хлора в широком температурном интервале измеряли в целом ряде работ [28–31]. Данные этих работ хорошо согласуются между собой. В них предполагалось, что атом хлора отрывает атом водорода от

Таблица 1. Зависимость отношения $k/k_{эф}$ от λ^2 при различных экспериментальных условиях

$P_{реакт}^*$, Торр	Буфер- ный газ	$[CH_3Br] \times$ 10^{14} , молекула/ см ³	$t_{эф}^{-1}$, с ⁻¹	λ^2	$k/k_{эф}$
1.25	He	0.53	24.4	0.08	1
3.50	O ₂	2.3	101.6	3.73	1.04
3.50	O ₂	3.3	141.2	5.19	1.07
3.50	O ₂	3.6	154	5.64	1.07
3.50	O ₂	4.6	195	7.16	1.08

* $P_{реакт}$ – давление в реакторе.

Таблица 2. Сравнение экспериментальных результатов данной работы с литературными данными

T, K	$k_1 \times 10^{-13}$ $\text{см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$	$k_1 \times 10^{-13}$ $\text{см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [31]
298	4.5	4.36
300	5.0	4.46
325	6.3	5.83
350	7.9	7.33

бромметана, в результате чего образуется молекула хлористого водорода



Данные нашей работы, полученные в условиях быстрой диффузии, и данные [31] в интервале температур 298–360 К приведены в табл. 2. Сравнение их показывает, что измеренная нами константа скорости реакции (I) во всем температурном интервале лишь на несколько процентов превышает значения, полученные в работе [31]. Отметим, что ни в одной из вышеупомянутых работ, в которых измерялась константа скорости реакции (I), не изучался вопрос о возможном вкладе гетерогенных процессов. Как мы уже отмечали, типичная для бимолекулярной реакции зависимость от концентрации реагентов не является доказательством протекания реакции в газовой фазе.

Поэтому нами были проведены опыты при различных соотношениях времени взаимодействия реагентов и времени их диффузии к стенке реактора, которые и показали, что реакция атомов хлора с бромметаном, в отличие от ранее изученной нами реакции атома хлора с йодистым метаном, является гомогенной.

Константа скорости реакции замещения бромметана с атомом хлора была измерена методом хромотографии при температуре 295 К [32]:



и получено значение константы скорости реакции $k_{1\text{a}} = 2.01 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Этот результат противоречит энергетическим соображениям и выводам теоретической работы [33], в которой приведено рассчитанное значение константы скорости реакции (Ia), равное $1.3 \times 10^{-24} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$. В работе [32] не выясняли, является ли исследованная ими реакция гомогенной или гетерогенной.

В дальнейшем мы планируем исследовать реакцию (Ia) методом резонансной флуоресценции атомов брома, используя подход, предложенный

в работе [23], для выяснения, протекает ли данная реакция в объеме или на стенке реактора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Global Ozone Research and Monitoring Project. 2007. Rep. № 50. 572 p. Geneva, Switzerland.
2. Solomon S., Mills M., Heidt L.E., Pollock W.H., Tuck A.F. // J. Geophys. Res. 1992. V. 97. P. 825.
3. Daniel J.S., Solomon S., Portmann R.W., Garcia R.R. // J. Geophys. Res. 1999. V. 104. P. 23871.
4. Baker J.M., Reeves C.E., Nightingale P.D., Penkett S.A., Gibb S.W., Hatton A.D. // Mar. Chem. 1999. V. 64. P. 267.
5. Mano S., Andreae M.O. // Science. 1994. V. 263. P. 1225.
6. Yagi K., Williams J., Wang N.Y., Cicerone R.J. // Science. 1995. V. 267. P. 1979.
7. Global Ozone Research and Monitoring Project. 2011. Rep. № 52. Geneva, Switzerland. 516 p.
8. Tapscott R.E., Sheinson R.S., Babushok V., Nyden M.R., Gann R.G. NIST Technical Note. 1443. 2001.
9. Buekens A., Huang H. // J. Hazard. Mater. 1998. V. 62. P. 1.
10. Finlayson-Pitts B.J., Ezell M.J., Pitts J.N., Jr. // Nature. 1989. V. 337. P. 241.
11. Keene W.C., Pszenny A.A.P., Jacob D.J., Duce R.A., Schultz-Tokos R.A. // Global Biogeochem. Cy. 1990. V. 4. № 4. P. 407.
12. Enami S., Hashimoto S., Kawasaki M. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 1587.
13. Vogt R., Crutzen P.J., Sander R. // Nature. 1996. V. 383. P. 327.
14. Gilles M.K., Talukdar R.K., Ravishankara A.R. // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 8945.
15. Lobert J.M., Keene W.C., Logan J.A., Yevich R. // J. Geophys. Res. 1999. V. 104. P. 8373.
16. McFiggans G., Cox R.A., Mossinger J.C., Allan B.J., Plane J.M.C. // J. Geophys. Res. 2002. V. 107. P. 4271.
17. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Туркин Л.Е. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3. С. 369.
18. Behnke W., Zetsch C. // J. Aerosol Sci. 1989. V. 20. P. 1167.
19. Кикоин И.К. Таблицы физических величин. М.: Атомиздат, 1976. 200 с.
20. Ларин И.К., Мессинёва Н.А., Невожай Д.В., Спасский А.И., Трофимова Е.М. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 3. С. 346.
21. Hickson K.M., Bergeat A., Costes M // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 3038.

22. Ларин И.К., Спасский А.И., Трофимова Е.М., Туркин Л.Е. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 2. С. 218.
23. Orkin V.L., Khamaganov V.G., Larin I.K. // Int. J. Chem. Kinet. 1993. V. 25. P. 67.
24. Гершензон Ю.М., Розенштейн В.Б., Спасский А., Коган А.М. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 205. С. 624.
25. Hwang C.J., Jiang R.C., Su T.M. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 5095.
26. Cotter E.S.N., Booth N.J., Canosa-Mas C.E., Gray D.J., Shellcross D.E., Wayne R.P. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 402.
27. Hwang C.J., Su T.M. // J. Chem. Phys. 1987. V. 91. P. 2351.
28. Piety C.A., Soller R., Nicovich J.M., McKee M.L., Wine P.H. // Chem. Phys. 1998. V. 231. P. 155.
29. Kambanis K.G., Lazarou Y.G., Papagiannakopoulos P. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 8496.
30. Gierczak T., Goldfarb L., Sueper D., Ravishankara A.R. // Int. J. Chem. Kinet. 1994. V. 26. P. 719. Gola A.A., Sarzynski D., Drys A., Jodkowski J.T. // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 486. P. 7.
31. Goliff W.S., Rowland F.S. // Geophys. Res. Lett. 1997. V. 24. P. 3029.
32. Irikura K.K., Francisco J.S. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 6852.