

ВОПРОС О МЕХАНИЗМЕ ЗАХВАТА O₃ НА ПОКРЫТИИ ИЗ МЕТАНОВОЙ САЖИ

© 2021 г. В. В. Зеленов^{1*}, Е. В. Апарина¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: zelenov@biner.ac.ru

Поступила в редакцию 30.10.2020;
после доработки 10.11.2020;
принята в печать 20.11.2020

Исследован захват O₃ на свежем покрытии из метановой сажи при $T = 256$ и 295 К в диапазоне концентраций O₃ $1.1 \cdot 10^{12}$ – $4.1 \cdot 10^{13}$ см⁻³ с использованием проточного реактора с подвижной вставкой и масс-спектрометрической регистрацией. Установлено, что захват носит многостадийный характер. Обе стадии захвата, быстрая и медленная, происходят по механизму реакции на поверхности с адсорбированной частицей. На базе лэнгмюровской концепции адсорбции зависимость коэффициента захвата γ озона на сажевом покрытии представлена в виде $\gamma = \gamma_0 / (1 + K_L [O_3])$ с параметрами для первой стадии захвата γ_0 (295 К) = $(6.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$ и γ_0 (256 К) = $(8.1 \pm 2.6) \cdot 10^{-4}$, K_L (295 К) = $(7 \pm 1) \cdot 10^{-14}$ и K_L (256 К) = $(22 \pm 9) \cdot 10^{-14}$ см³. Параметры для второй стадии захвата: γ_0 (295 К) = $(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ и γ_0 (256 К) = $(1.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$, K_L (295 К) = $(11 \pm 2) \cdot 10^{-14}$ и K_L (256 К) = $(28 \pm 13) \cdot 10^{-14}$ см³. Из зависимости γ от времени экспозиции сажевого покрытия к потоку O₃ оценена константа скорости мономолекулярного распада поверхностного комплекса с адсорбированной молекулой озона: k_r (295 К) = (0.39 ± 0.01) с⁻¹, k_r (256 К) = (0.15 ± 0.01) с⁻¹ для быстрой стадии и k_r (295 К) = $(2.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$ с⁻¹, k_r (256 К) = $(1 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ для медленной стадии. В пределе малых концентраций γ слабо зависит от [O₃] и T вследствие соотношения $\gamma_0 \sim k_r/k_d$ и близости по величине энергии активации константы скорости k_r реакции и теплоты адсорбции константы скорости k_d десорбции.

Ключевые слова: химия тропосферы, озон, метановая сажа, коэффициент захвата, коэффициент Лэнгмюра, теплота адсорбции, константа скорости реакции, энергия активации.

DOI: 10.31857/S0207401X21050149

ВВЕДЕНИЕ

Основными источниками озона в тропосфере являются фотохимические реакции с участием углеводородов, перекисных радикалов и свободных радикалов NO_x. Дополнительный вклад вносят грозы и поступление озона из стратосферы, где его концентрация в 90 раз выше. Последний источник носит спорадический характер из-за обратного температурного профиля в атмосфере. Тем не менее благодаря этому источнику локальные концентрации озона могут превышать на 40 ppb его базовый уровень в 70 ppb [1].

Озон является одним из парниковых газов с вкладом в парниковый эффект, составляющим 20% от вклада углекислого газа [2]. Типичные приземные концентрации озона составляют 10–70 ppb, но вблизи промышленных регионов могут достигать 100–500 ppb [3–7].

Доля органического аэрозоля в атмосфере с глобальной эмиссией 12.6–24 Тг/год [8, 9] состав-

ляет 30–50% [10, 11]. Большую часть этого аэрозоля составляет сажа. Сажевый аэрозоль образуется при неполном сгорании топлив и биомасс, в частности при сгорании метана как основного компонента горючих газообразных ископаемых, а также побочного продукта добычи нефти. Сажевый аэрозоль состоит из нерастворимого углеродного остова и растворимой органической фракции, адсорбированной на поверхности твердой частицы [12, 13]. Сажа влияет на глобальный излучательный баланс планеты посредством эффективного поглощения коротковолнового солнечного спектра [14, 15]. Кроме того, он является мощным погодообразующим фактором. Свежие сажевые частицы гидрофобны по своей природе [16], но при окислении активными компонентами атмосферы (NO_x, HNO₃, O₃) становятся гидрофильными [17–19]. На такой модифицированной поверхности может конденсироваться атмосферная влага, тем самым эти компоненты служат центрами нуклеации облаков [20–22]. Продукты окис-

ления, которые в виде осадков возвращаются на землю, зачастую представляют угрозу здоровью человека [23, 24].

Работы по исследованию захвата озона на органическом аэрозоле достаточно многочисленны. Условно их можно разделить на две группы. Первая из них включает работы по анализу состава твердых продуктов этой гетерогенной реакции и их токсикологические характеристики [17, 18, 23–30]. Анализ этих работ находится вне темы данной работы. Вторая группа работ направлена на исследование механизма захвата. Исследовался захват на покрытиях из элементного углерода и саж различного происхождения: молотый древесный уголь [31], элементный углерод [32–35], сажи из метана [36], *n*-гексана [3, 37, 38], толуола и керосина [39]. Исследовался также захват на индивидуальных органических веществах, нанесенных в виде пленочного покрытия на различные подложки [40–47]. Эти вещества являются либо установленными компонентами различных саж, либо их представителями. Во всех этих работах наблюдалась зависимость коэффициента захвата от времени экспозиции, связанная с ограниченным количеством центров адсорбции [48]. Во многих работах отмечается сложный многостадийный характер захвата. В ряде работ такого характера не обнаружено, но связано это, вероятно, с использованием непроточного реактора и малым временным разрешением [3, 32, 34, 35, 37]. В большинстве работ выявлена обратно пропорциональная зависимость начального коэффициента захвата от концентрации озона. В отдельных работах такой зависимости не обнаружено [39, 40, 42]. Исходя из температурной зависимости коэффициента захвата, в ряде работ на базе представления захвата по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда оценены коэффициент Лэнгмюра, теплота адсорбции и энергия активации элементарных реакций [34, 35, 37, 41].

Что касается механизма захвата, то в англоязычной литературе в качестве такого рассматривается механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда и даже делается вывод о схожести этого механизма с процессами захвата озона на покрытиях различного состава [38]. Как отмечается авторами работы [49], название обсуждаемого механизма ошибочно. Исходя из кинетических схем, которые приводятся в работах, и вытекающей из них зависимости, подразумевается механизм захвата через “реакцию на поверхности с адсорбированной частицей”. Этот тип захвата предполагает обратимую адсорбцию газа-реагента на химически активных центрах и последующую гетерогенную реакцию адсорбированной молекулы с этими нелетучими компонентами поверхности [49]. Классический механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда предполагает гетерогенную реакцию между двумя поверхностными

комплексами, содержащими адсорбированные молекулы [50].

В современных моделях захвата газов-реагентов на поверхности жидкостей и твердых тел с учетом конкурентной адсорбции необходимо знание входных параметров, таких как коэффициент Лэнгмюра, константа скорости гетерогенной реакции, включая теплоту адсорбции и энергию активации [49, 51–54]. Достоверность оценки этих параметров из экспериментальных данных определяется правильностью выбора механизма, описывающего всю совокупность исходных данных. Цель данной работы заключалась в получении количественной информации об адсорбционно/десорбционных свойствах системы озон/метановая сажа, а также о ее начальной реакционной способности. В представленной работе получены экспериментальные данные по зависимости коэффициента захвата от времени экспозиции, концентрации газа-реагента и температуры. Проведено модельное описание всей совокупности экспериментальных данных по двум альтернативным механизмам захвата: механизму мономолекулярного распада и классическому механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда. На основании полученных результатов, а также с привлечением литературных данных сделан вывод в пользу механизма мономолекулярного распада.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Экспериментальные данные получены с использованием проточного реактора с подвижной вставкой и нанесенным на нее пленочным сажевым покрытием из диффузионного пламени горения метана. Реактор сопряжен с масс-спектрометром высокого разрешения с ионизацией низковольтными электронами. Схема реактора приведена и подробно описана ранее [55], поэтому отметим кратко основные особенности. Поток смеси O_3/He (гелий – 99.99%) протекает через цилиндрический стеклянный реактор и регулируемый вентиль откачки. Все внутренние поверхности реактора покрыты тефлоновой пленкой (Teflon FEP). Тонкий центральный стержень из нержавеющей стали с сажевым покрытием можно перемещать вдоль оси реактора через тонкую стеклянную трубку из компенсирующего объема в зону контакта сажевого покрытия с газом-реагентом. Перемещение стержня с покрытием осуществляется с помощью внешнего магнита. Исходная смесь O_3/He с заданной концентрацией приготавливается заранее в бачке из нержавеющей стали. Бачок и все трубки подачи смеси в реактор были пропассивированы заранее молекулярным фтором. Поток смеси O_3/He , $Q_{O_3/He}$, измеряется расходомером, встроенным в магистраль подачи перед входом в реактор, с точностью $0.1 \text{ см}^3 \cdot \text{Торр} \cdot \text{с}^{-1}$. Через компен-

сирующий объем подается дополнительный поток гелия, Q_{He} , чтобы избежать неконтролируемого диффузного потока O₃ из зоны контакта в этот объем. Изменяя поток гелия через этот ввод и поток смеси O₃/He так, чтобы их сумма оставалась постоянной, можно было менять концентрацию озона в реакторе при неизменном времени контакта газа-реагента с сажевым покрытием. Отбор пробы в масс-спектрометр осуществляется путем формирования молекулярного пучка через отверстие диаметром 0.35 мм в вершине напускного конуса, расположенного соосно с внешней трубкой реактора.

Для проведения экспериментов при пониженной температуре реактора были изготовлены две металлические кюветы, заполняемые смесью NaCl/H₂O при температуре ее таяния и охватывающие область трубки реактора и компенсирующего объема.

Основные параметры реактора и магистрали подачи озона: внутренний диаметр трубки реактора $d_R = 1.3$ см; внешний диаметр стержня из нержавеющей стали $d_r = 0.2$ см; максимальная длина стержня $L = 50$ см; давление $p = 1-2$ Торр; скорость потока газа-носителя $u = 100-400$ см · с⁻¹; внутренний диаметр трубки подачи смеси O₃/He в реактор — 2 мм; скорость потока смеси O₃/He по трубке подачи 0.5–5 см · с⁻¹.

Приготовление и состав реакционной смеси. Озон приготавливали из кислорода марки ОСЧ, перемораживали в пропассивированный фтором бачок из нержавеющей стали и добавляли гелий до давления в 1 атм. За время транспортировки смеси O₃/He в реактор происходит частичное разложение озона, особенно ошутимое при малых подачах. Типичные соотношения концентраций озона и кислорода в реакторе в зависимости от величины потока исходной смеси O₃/He приведены в табл. 1. Абсолютная концентрация озона определялась из материального баланса при полном переводе O₃ в кислород путем нагрева сегмента трубки подачи. Калибровка масс-спектрометра по кислороду проводилась в отдельном опыте при известном давлении в реакторе и заданном потоке кислорода. Измерения интенсивностей ионных токов O₃ ($m/z = 48$) и O₂ ($m/z = 32$) проводили при энергии ионизирующих электронов $E_e = 50$ эВ для O₃ и 12.5 эВ для O₂. В последнем случае исключается вклад осколочного иона O₂⁺ из масс-спектра озона.

Нанесение сажи. Сажу наносили на металлический стержень в пламени метана с использованием лабораторной горелки, присоединенной к газовой магистрали, без дополнительной подачи сжатого воздуха. При диффузионном горении метана металлический стержень располагали на расстоя-

Таблица 1. Соотношение концентраций O₃ и O₂ в реакторе при изменении массовой скорости подачи смеси Q_{O₃/He} [O₃] : [He] = 1 : 685

$Q_{\text{O}_3/\text{He}}, 10^{17} \text{ c}^{-1}$	$[\text{O}_3]^*, 10^{12} \text{ см}^{-3}$	$[\text{O}_2]^*, 10^{12} \text{ см}^{-3}$
3.5	0.43	1.4
4.3	0.73	1.5
6.7	1.4	1.9
10.2	2.55	2.2
14	3.46	3.0
18.4	6.1	1.7
26	10.2	1.0
30	12	0

* При сохранении постоянной суммы массовых потоков озона и гелия: $Q_{\text{O}_3/\text{He}} + Q_{\text{He}} = 1.6 \cdot 10^{19} \text{ c}^{-1}$ и $p = 2$ Торр.

нии 15–17 см от основания пламени при постоянном вращении стержня вручную. Через 15 мин масса нанесенной на стержень сажи составляла 2–4 мг и определялась путем взвешивания на весах с точностью 0.1 мг. После взвешивания стержень с нанесенной сажой сразу вставляли в реактор и оставляли под вакуумом до начала эксперимента. Поверхностная плотность покрытия сажей составляла $\rho_m = 70-120$ мкг · см⁻² и во всех случаях не превышала величины, при которой необходимо учитывать пористость покрытия [39, 56].

Процедура измерения и обработка данных. Экспериментальные зависимости коэффициента захвата озона на свежем сажевом покрытии от времени его экспозиции к потоку озона определяли по относительному изменению концентрации озона на масс-спектральной линии с интенсивностью I_{48} ($m/z = 48$) при введении и выведении стержня с покрытием в зону его контакта с озоном. Измерение интенсивности ионного тока проводили в режиме механической модуляции молекулярного пучка с частотой 25 Гц и синхронного счета ионов с минимальным временем накопления 5 с на одну экспериментальную точку, с задаваемым количеством точек в серии. В отсутствие стержня с покрытием при заданном давлении в реакторе и газовых потоках измеряли исходную концентрацию озона. Вводили в зону контакта сегмент стержня (обычно длиной 5 см), одновременно включая режим многократного измерения в течение нескольких сот секунд. Убирали стержень и повторно измеряли уровень концентрации озона. Вновь вводили стержень и повторяли многократный режим измерения до полного прекращения захвата озона. Изменяли исходную концентрацию озона и повторяли всю процедуру измерения при введении следующего сегмента стержня с покрытием. Ошибка измерений ионного тока рассчитывается в автоматическом режиме с

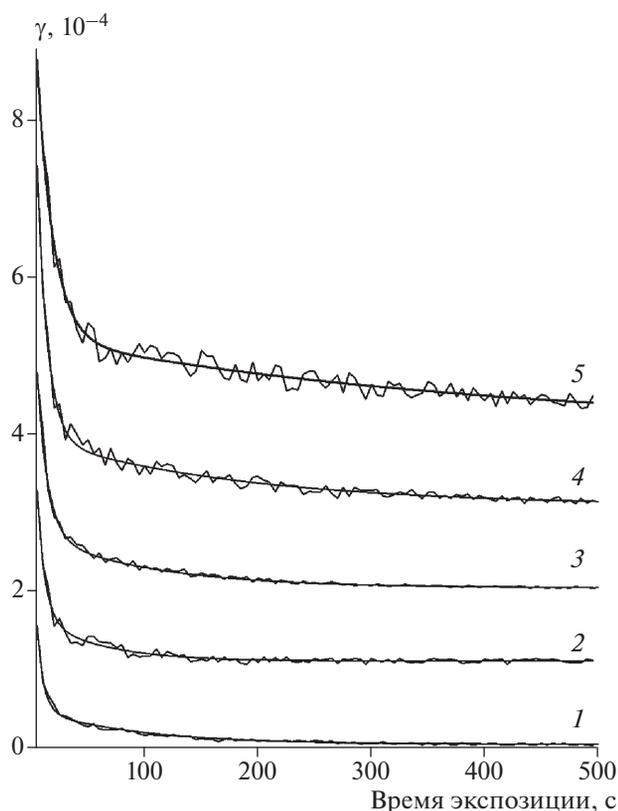


Рис. 1. Времязависимый захват O_3 на свежих покрытиях из метановой сажи при $T = 295$ К и нескольких исходных концентрациях O_3 : $1.58 \cdot 10^{13}$ (1), $9 \cdot 10^{12}$ (2), $6.1 \cdot 10^{12}$ (3), $2.55 \cdot 10^{12}$ (4), $1.1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (5). Каждая из кривых 2–5 сдвинута вверх относительно предыдущей на $1 \cdot 10^{-4}$.

использованием программного обеспечения. Дополнительный вклад в ошибку измерений вносят неточности в определении давлений, температуры и потоков; суммарная оценка этого вклада составляет около 5%. Статистические ошибки, приведенные далее в тексте, соответствуют 95%-ному доверительному интервалу.

При наших скоростях потока и давлении в реакторе кинетика расхода озона при его захвате на сажевом покрытии после его ввода в зону контакта описывается уравнением первого порядка:

$$-d[O_3(t_c, t)]/dt_c = k_w(t)[O_3(t_c, t)], \quad (1)$$

где $[O_3]$ – концентрация озона; $t_c = [0, \Delta L/u]$ – время контакта озона с покрытием на стержне, введенном в реактор в зону контакта на длину ΔL , u – средняя скорость потока газа-носителя гелия; t – время экспозиции покрытия к потоку газа-реактанта. Константа скорости гетерогенной реакции, k_w , выражается через кинетический, k_w^k , и диффузионный, k_w^d , пределы:

$$1/k_w(t) = 1/k_w^k(t) + 1/k_w^d, \quad (2)$$

$$k_w^k(t) = (\gamma(t)c_{O_3}/4)(S_{ef}/V_R), \quad k_w^d = 4K(\rho)D_{O_3}/d_R^2.$$

Здесь $\rho = d_r/d_R$; $K(\rho = 0.15) = 1.7$ [57] – безразмерная константа; $c_{O_3} = 3.61(T/295)^{1/2} \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ – средняя молекулярная скорость O_3 при температуре T ; $\rho D_{O_3} = 394 \text{ Торр} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [42] – коэффициент диффузии молекул O_3 в гелии; S_{ef} – эффективная площадь покрытия в зоне реакции при выдвигании стержня на длину ΔL ; V_R – объем реактора, соответствующий этой же длине.

При $(d_r/d_R) \ll 1$ для сажевого покрытия, поверхность которого определяется эффективной площадью S_{ef} , выраженной через массу навески на единичную поверхность ρ_m и удельную поверхность S_{spec} , величина $k_w^k(t)$ определяется уравнением

$$k_w^k(t) \approx [\gamma(t)c_{O_3}S_{spec}\rho_m/d_R](d_r/d_R), \quad (3)$$

где $S_{spec} = 40 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ – удельная поверхность сажи [58]. В нашем случае даже в начальной стадии быстрого захвата выполнялось условие $k_w^d \gg k_w^k$, и можно было считать, что $k_w = k_w^k$.

Характерное время контакта t_c составляет не более 0.1 с, что существенно меньше минимального времени ($t = 5$ с) интегрирования интенсивности сигнала масс-спектрального пика. На этом основании возможно интегрирование уравнения (1) по t_c , и с учетом (3) зависимость коэффициента захвата γ в уравнении (1) от времени экспозиции t при захвате на сажевом покрытии с учетом ВЕТ-поверхности будет иметь вид

$$\gamma(t) = \frac{\ln(I_{48}^0/I_{48}(t))}{t_c} \frac{d_R^2}{c_{O_3}S_{spec}\rho_m d_r}, \quad (4)$$

где $I_{48}^0(t)$ и $I_{48}(t)$ – интенсивности ионных токов озона без введения стержня с покрытием и с введенным стержнем соответственно.

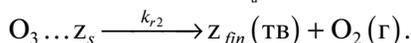
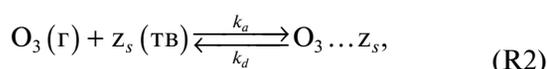
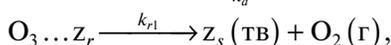
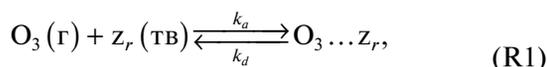
Времязависимый захват O_3 на сажевом покрытии. На всех свежих покрытиях из сажи во всех экспериментах наблюдается быстрый начальный захват O_3 и последующее его уменьшение практически до нуля. На рис. 1 приведен пример временной зависимости коэффициента захвата при нескольких исходных концентрациях озона и комнатной температуре. Каждая из этих зависимостей получена на свежем покрытии. Зависимости получены с использованием формулы (4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментально полученные значения коэффициентов захвата $\gamma(t)$, приведенные на рис. 1,

имеют сложную временную зависимость. Такой характер этой зависимости отмечался и в ряде работ, что объяснялось сложным механизмом захвата, при котором последний может происходить через несколько последовательных стадий. Характер зависимости γ от концентрации газа-реагента соответствует двум альтернативным механизмам захвата – обратимой адсорбции с образованием поверхностного комплекса и его мономолекулярным распадом либо гетерогенной бимолекулярной реакции этих комплексов по классическому механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда. Сравним результаты описания экспериментальных данных, используя эти два различных механизма.

Кинетическая модель захвата O₃ на сажевом покрытии, осуществляемого через мономолекулярный распад. Аналитическая зависимость коэффициента захвата от времени экспозиции сажевого покрытия к газу-реагенту и его концентрации можно получить из модифицированной общепринятой лэнгмюровской модели захвата:



Дополнительно в модель включены две последние стадии. Физически они отражают повторный процесс захвата O₃ на менее реакционноспособных центрах z_s, которые образуются в результате первичного, быстрого захвата на первичных центрах z_r. Повторный, медленный захват также происходит через обратимую адсорбцию O₃ на центрах z_s с последующим образованием комплекса O₃...z_s, поверхностная плотность которого составляет $\theta[z_s]$ [59]. Здесь [z_s] – поверхностная плотность центров z_s, θ – их доля, занятая адсорбированными молекулами O₃. В результате мономолекулярного распада этого комплекса образуется твердый продукт z_{fin}, химически инертный по отношению к озону, но способный к адсорбции.

По этой схеме расход озона определяется согласно уравнению

$$-V_R \frac{d}{dt}[O_3] = [J_{rapid}(t) + J_{slow}(t)]S_{ef}, \quad (5)$$

где V_R и S_{ef} определены в (2). Реакционные потоки

$$J_{rapid}(t) = k_{r1}\theta[z_r(t)], \quad J_{slow}(t) = k_{r2}\theta[z_s(t)] \quad (6)$$

зависят от поверхностной плотности центров адсорбции, которая, в свою очередь, определяется системой уравнений

$$-\frac{d}{dt}[z_r] = k_{r1}\theta[z_r], \quad -\frac{d}{dt}[z_s] = k_{r2}\theta[z_s] - k_{r1}\theta[z_r] \quad (7)$$

с начальным условием [z_r(t = 0)] = [z₀] со связью [z_r] + [z_s] = [z₀]. Здесь [z₀] – максимальная поверхностная плотность активных центров для данного типа поверхности. Из решения (7) следует явный вид реакционных потоков:

$$J_{rapid}(t) = k_{r1}\theta[z_0]\exp(-k_{r1}\theta t),$$

$$J_{slow}(t) = k_{r2}\theta[z_0]\exp(-k_{r2}\theta t)(1 - \exp(-k_{r1}\theta t)). \quad (8)$$

Из сравнения формального уравнения расхода озона, выраженного через коэффициент захвата,

$$-V_R \frac{d}{dt}[O_3] = \frac{\gamma(t)c_{O_3}}{4}[O_3]S_{ef}, \quad (9)$$

с уравнением этого же расхода, выраженного через реакционные потоки (5), следует аналитический вид коэффициента захвата:

$$\gamma(t) = \gamma_r \exp(-a_r t) + \gamma_s \exp(-a_s t)[1 - \exp(-a_r t)]. \quad (10)$$

Параметры, определяющие эту зависимость, представляют собой комбинацию элементарных констант, описывающих процесс захвата:

$$\gamma_r = \gamma_r^0 / (1 + K_L [O_3]), \quad \gamma_s = \gamma_s^0 / (1 + K_L [O_3]), \quad (11)$$

$$\gamma_r^0 = \alpha_s k_{r1} / k_d, \quad \gamma_s^0 = \alpha_s k_{r2} / k_d, \quad (12)$$

$$a_r = k_{r1}\theta, \quad a_s = k_{r2}\theta,$$

$$\theta = K_L [O_3] / (1 + K_L [O_3]), \quad K_L = k_a / (k_d [z_0]), \quad (13)$$

где k_{r1} и k_{r2} – константы скорости мономолекулярного распада комплексов O₃...z_r и O₃...z_s соответственно; k_a = $\alpha_s c_{O_3} / 4$ – константа скорости адсорбции; 0 < α_s < 1 – коэффициент поверхностной аккомодации [49, 52, 53, 60, 61]; k_d = v_dexp(-Q_{ad}/RT) – константа скорости десорбции; K_L – константа Лэнгмюра, определяющая долю поверхности, занятую адсорбированными молекулами. Отметим, что при выводе формулы (10) неявно предполагалось, что теплота адсорбции Q_{ad} одинакова для центров z_r и z_s.

Сводные результаты аппроксимации экспериментальных зависимостей $\gamma(t)$ по формуле (10) при двух температурах реактора и при вариации концентрации озона приведены в табл. 2 и 3. На рис. 2 приведен пример такой аппроксимации для одной из зависимостей $\gamma(t)$ с соответствующими параметрами из табл. 3. Все полученные зависимости параметров аппроксимации от концентрации озона представлены на рис. 3–6.

Исходную плотность [z₀] активных центров можно оценить, предполагая гибель одного активного центра при необратимом захвате одной молекулы O₃:

$$\frac{c_{O_3}[O_3]}{4} \int_0^\infty \gamma(t) dt = [z_0].$$

Таблица 2. Параметры аппроксимации по формуле (10) коэффициента захвата $\gamma(t)$ озона на покрытии из метановой сажи при $T = 295$ К

$[O_3], 10^{12} \text{ см}^{-3}$	$\gamma_r, 10^{-4}$	$a_r, \text{ с}^{-1}$	$\gamma_s, 10^{-5}$	$a_s, 10^{-2} \text{ с}^{-1}$
1.1	6.2 ± 2	0.07 ± 0.03	11.7 ± 2.5	0.25 ± 0.15
1.36	6 ± 1	0.04 ± 0.02	9.3 ± 3	0.69 ± 0.24
1.4	6.6 ± 2	0.03 ± 0.02	9 ± 2	0.9 ± 0.3
1.57	6 ± 2.5	0.04 ± 0.02	10.2 ± 4.2	0.42 ± 0.22
2.17	6 ± 2	0.06 ± 0.05	12.8 ± 8	0.52 ± 0.3
2.55	6.9 ± 2	0.11 ± 0.01	8.7 ± 2.5	0.55 ± 0.15
3.46	6.1 ± 2	0.10 ± 0.04	10.8 ± 2.2	0.93 ± 0.47
5.4	4.8 ± 2.6	0.12 ± 0.03	9.4 ± 4.9	1.2 ± 0.4
6.1	4.3 ± 1	0.12 ± 0.02	6.9 ± 1	1 ± 0.3
6.5	3.9 ± 1	0.12 ± 0.02	8 ± 1	0.69 ± 0.3
7.1	4.9 ± 2.2	0.15 ± 0.03	8.5 ± 2.8	1.66 ± 0.5
9	4 ± 2.4	0.15 ± 0.02	6 ± 1.6	1.8 ± 0.5
10	4.4 ± 1.8	0.18 ± 0.04	7.7 ± 1.8	1.4 ± 0.3
11.2	4.2 ± 1	0.15 ± 0.02	5.8 ± 1.2	1.8 ± 0.2
11.3	3.9 ± 1.2	0.19 ± 0.04	7.3 ± 1	1.5 ± 0.2
12	3 ± 1	0.17 ± 0.04	9.6 ± 3	1.7 ± 0.3
13.3	2.8 ± 1	0.18 ± 0.05	6.8 ± 1	1.8 ± 0.5
15.6	3.3 ± 0.8	0.21 ± 0.03	5.8 ± 1.5	1.8 ± 0.4
15.7	2.6 ± 0.7	0.19 ± 0.02	5 ± 2	1.2 ± 0.3
15.8	3 ± 0.3	0.17 ± 0.05	4.5 ± 0.5	1.1 ± 0.2
20	2.9 ± 0.5	0.21 ± 0.05	4.8 ± 0.6	1.76 ± 0.2
24	2.8 ± 0.6	0.24 ± 0.02	3.7 ± 1	2.2 ± 0.4
26	2.3 ± 0.9	0.22 ± 0.02	2.8 ± 1	1.8 ± 0.3
27	2.5 ± 0.4	0.24 ± 0.03	3.5 ± 0.8	1.54 ± 0.3

Усредненное значение поверхностной плотности было найдено путем интегрирования аналитического выражения (10) по всей совокупности данных из табл. 2 и 3. Оно оказывается одинаковым при температурах реактора 256 и 295 К и составляет $(2 \pm 0.2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ для первой, быстрой стадии и $(3.7 \pm 0.5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ для повторного захвата. Значение суммы этих плотностей, равное $5.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, согласуется с аналогичными данными по захвату озона на ряде сажевых покрытий: электроискровая сажа – $6.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [34], электроискровая сажа с покрытием бензо[а]пиреном – $(5.7 \pm 1.7) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [41], сажа из толуола – $7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [39], сажа из н-гексана – $(4 \pm 2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [38], керосиновая сажа – $(5.8 \pm 0.7) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [40]. С другой стороны, поверхностные плотности на аналогичных покрытиях, вычисленные по захвату других газов-реагентов, оказываются существенно ниже и согласуются с нашими данными по быстрой стадии захвата озона: при захвате NO_2 на метановой саже $[z_0] = (2 \pm 0.4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [58], при адсорбции HNO_3 на электроискровой саже $[z_0] = 2.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [22], а

на н-гексановой саже $[z_0] = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [62]. Противоречивость данных можно устранить, если допустить, что вторая, медленная стадия захвата озона происходит дважды на одних и тех же активных центрах с поверхностной плотностью $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Физически это означает, что в результате мономолекулярного распада комплекса $\text{O}_3 \dots z_s$ по реакции (R2) и образования твердого продукта z_{fin} последний остается химически активным, и на нем повторно происходит захват молекулы O_3 , образование комплекса и его последующий распад.

Исходя из вида зависимости коэффициента захвата от концентрации газа-реагента, представленной формулой (11), из линейной регрессии обратных величин γ_r и γ_s (рис. 3 и рис. 5) находим константу Лэнгмюра K_L , а также по точке пересечения аналитической прямой с осью ординат – параметры γ_r^0 и γ_s^0 . В терминах формулы (12) эти параметры представляют собой отношение $\alpha_s k_r / k_d$ для обеих стадий захвата. Из значения K_L при $[z_0] = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ по формуле (13) находим ве-

Таблица 3. Параметры аппроксимации по формуле (10) коэффициента захвата $\gamma(t)$ озона на саже при $T = 256$ К

[O ₃], 10 ¹² см ⁻³	γ_r , 10 ⁻⁴	a_r , с ⁻¹	γ_s , 10 ⁻⁵	a_s , 10 ⁻² с ⁻¹
1.7	6.2 ± 2.3	0.05 ± 0.02	10.3 ± 2.5	0.43 ± 0.11
3.9	4.6 ± 2	0.08 ± 0.02	7.4 ± 1.3	0.69 ± 0.09
5.5	4 ± 1	0.1 ± 0.03	5.6 ± 0.8	0.64 ± 0.15
6.2	3.2 ± 1.3	0.11 ± 0.02	3.8 ± 0.5	0.74 ± 0.12
8.3	3.7 ± 1.3	0.1 ± 0.02	3 ± 0.5	0.62 ± 0.13
10	2.1 ± 0.8	0.12 ± 0.01	3 ± 0.7	0.95 ± 0.18
12.3	2.5 ± 1.2	0.10 ± 0.02	2.4 ± 0.5	0.7 ± 0.17
14.5	1.6 ± 0.6	0.13 ± 0.02	3.2 ± 0.5	0.69 ± 0.2
16.2	2.4 ± 0.9	0.11 ± 0.02	2.5 ± 0.4	0.8 ± 0.15
20	1.3 ± 0.4	0.11 ± 0.03	1.4 ± 0.4	0.85 ± 0.13
23.6	1.1 ± 0.3	0.12 ± 0.01	2 ± 0.4	0.85 ± 0.2
25	1.1 ± 0.3	0.11 ± 0.02	1.6 ± 0.8	0.87 ± 0.15
31	1.2 ± 0.4	0.14 ± 0.02	1.3 ± 0.2	0.77 ± 0.17
35.5	0.9 ± 0.3	0.12 ± 0.01	1.1 ± 0.3	0.96 ± 0.2
41	0.8 ± 0.3	0.12 ± 0.01	1 ± 0.2	0.8 ± 0.3

личину k_d/α_s . Конструируем функцию $\theta([O_3])$ при известной константе K_L и аппроксимируем экспериментальные данные a_r и a_s (рис. 4 и б) аналитической зависимостью (12) с единственным подгоночным параметром k_r . Сводные результаты расчета приведены в табл. 4. В последнем столбце этой таблицы приведено отношение $\alpha_s k_r/k_d$, которое должно быть идентично параметрам γ_r^0 и γ_s^0 исходя из их определения выражением (12). Из данных табл. 4 следует, что для быстрой стадии захвата это выполняется. Для медленной стадии параметр γ_s^0 в 2 раза больше отношения $\alpha_s k_r/k_d$. Это превышение согласуется с нашим предположением о повторном захвате O₃ дважды на одних и тех же центрах. В предположении одинаковых значений скоростей реакции (R2) и последующей за ней это удвоение можно выразить аналитически в виде дополнительного члена в выражении (10):

$$\Delta\gamma(t) = \gamma_s \exp(-a_s t) (a_s t - (a_s/a_r)) [1 - \exp(-a_r t)].$$

Временная зависимость этого вклада показана на рис. 7. Очевидно, что количественные данные о медленной стадии, приведенные в табл. 4, носят оценочный характер, поскольку реальная временная зависимость оказывается более сложной.

В предположении аррениусовской зависимости констант скорости десорбции $k_d = v_d \exp(-Q_{ad}/RT)$ и мономолекулярного распада $k_r = A_r \exp(-E_a/RT)$ из отношения $k_r(295 \text{ К})/k_r(256 \text{ К})$ и $k_d(295 \text{ К})/k_d(256 \text{ К})$ следует оценка теплоты адсорбции Q_{ad} и энергии активации E_a обеих стадий захвата. Сводные данные приведены в табл. 5. Из этих данных

можно сделать вывод, что теплота адсорбции слабо зависит от химического состава поверхности. Энергия активации обеих стадий захвата практически одинакова, поэтому отличие в 15 раз констант скорости первичного и вторичного захватов может быть обусловлено только различием в предэкспонентах этих констант.

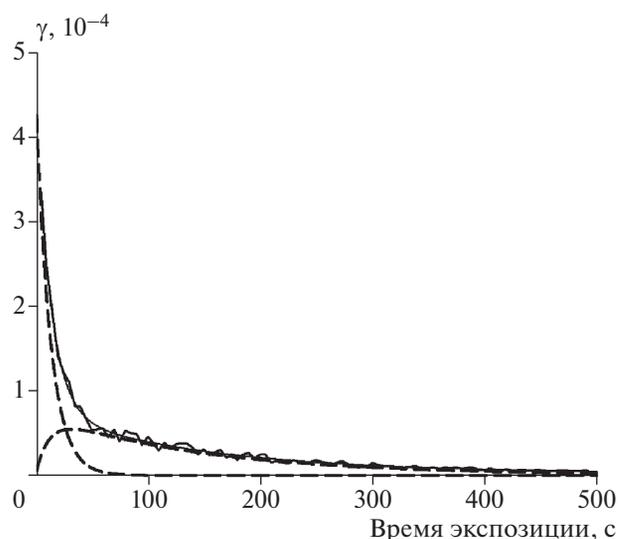


Рис. 2. Вклад быстрой и медленной стадий в суммарный времязависимый захват O₃ на свежем покрытии из метановой сажи при $T = 256$ К и $[O_3] = 3.9 \cdot 10^{12}$ см⁻³: кривая с “шумом” — исходные данные, штриховые кривые — аппроксимация по формуле (10) с параметрами из табл. 4.

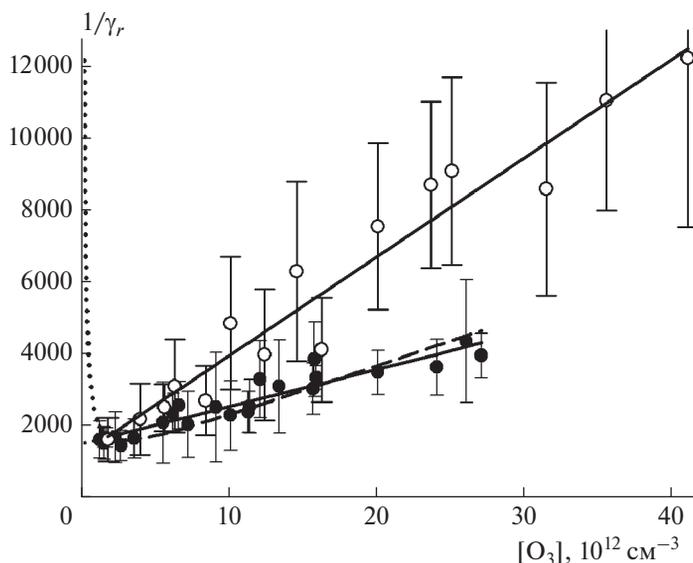


Рис. 3. Зависимость параметра γ_r быстрой стадии времязависимого захвата O_3 на свежей метановой саже от $[O_3]$: темные символы – данные из табл. 2 при $T = 295$ К, светлые символы – данные из табл. 3 при $T = 256$ К; сплошные прямые линии – аппроксимация по формуле (11) по механизму мономолекулярного распада с параметрами из табл. 4, штриховая кривая – аппроксимация по формуле (14) захвата по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда с аналитическим продолжением (точечная кривая) при малых концентрациях.

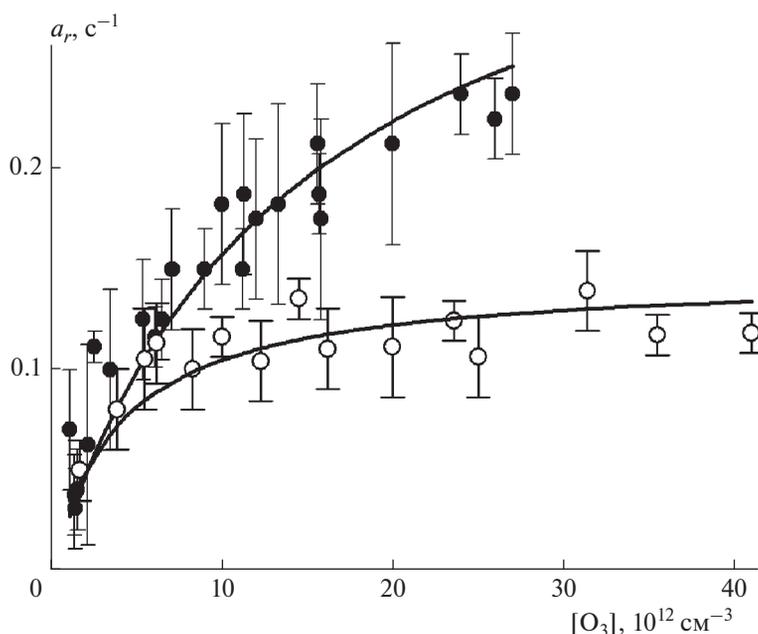


Рис. 4. Зависимость параметра a_r быстрой стадии времязависимого захвата O_3 на свежей метановой саже от $[O_3]$: темные символы – данные из табл. 2 при $T = 295$ К, светлые символы – данные из табл. 3 при $T = 256$ К; сплошные кривые – аппроксимация по формуле (12) по механизму мономолекулярного распада с параметрами из табл. 4.

В рамках обсуждаемого механизма захвата при малых концентрациях озона, т.е. при $K_L[O_3] \ll 1$, коэффициент захвата определяется отношением констант $\alpha_s k_r / k_d$. Зависимость от температуры этих констант практически одинакова, поэтому в этом диапазоне концентраций озона коэффициент захвата должен слабо зависеть от концентрации и темпе-

ратуры. Этот вывод наглядно демонстрируют рис. 3 и 5, а также величины отношения параметров $\gamma_r^0(295 \text{ К}) / \gamma_r^0(256 \text{ К})$ и $\gamma_s^0(295 \text{ К}) / \gamma_s^0(256 \text{ К})$ из табл. 4.

Захват по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда. В классическом представлении этого механизма, как и в рассмотренном выше, в результате обра-

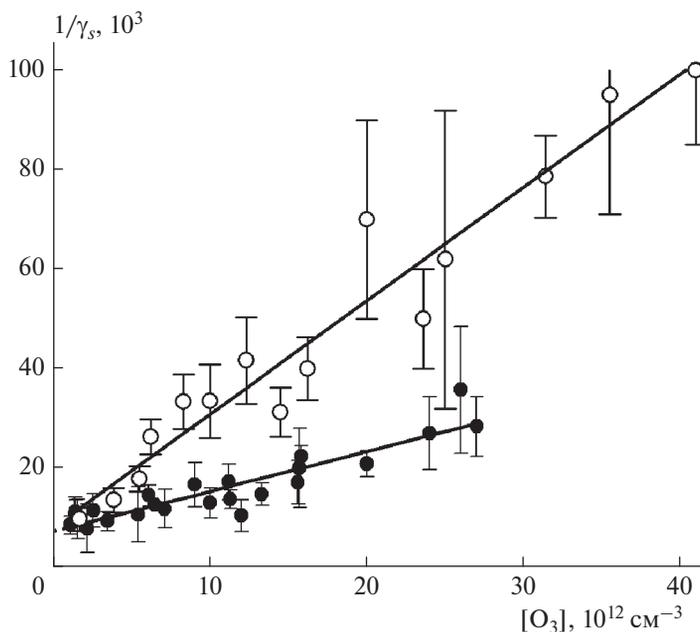


Рис. 5. Зависимость параметра γ_s медленной стадии времязависимого захвата O₃ на покрытиях из свежей метановой сажи от [O₃]: темные символы – данные из табл. 2 при $T = 295$ К, светлые символы – данные из табл. 3 при $T = 256$ К; сплошные прямые линии – аппроксимация по формуле (11) по механизму мономолекулярного распада с параметрами из табл. 4.

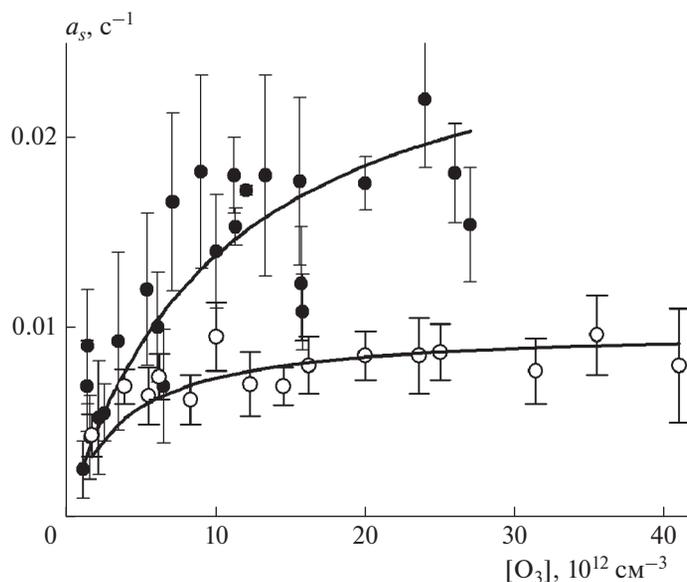
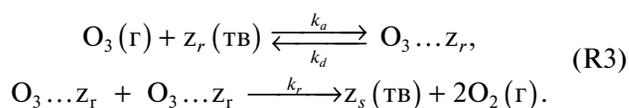


Рис. 6. Зависимость параметра a_s медленной стадии времязависимого захвата O₃ на свежей метановой саже от [O₃]: темные символы – данные из табл. 2 при $T = 295$ К, светлые символы – данные из табл. 3 при $T = 256$ К; сплошные кривые – аппроксимация по формуле (12) по механизму мономолекулярного распада с параметрами из табл. 4.

тимой адсорбции образуются комплексы O₃...Z_r с поверхностной плотностью $\theta[z_r(t)]$. В результате бимолекулярной гетерогенной реакции между этими комплексами образуются конечный твердый продукт z_s (тв) и свободный кислород. При этом из одной израсходованной молекулы O₃ высвобождается одна молекула O₂ [31]:



Расход озона определяется реакционным потоком

$$J_r(t) = k_r \theta^2 [z_r(t)]^2.$$

Таблица 4. Механизм мономолекулярного распада. Параметры аппроксимации по формулам (11), (12) коэффициента времязависимого захвата O_3 на свежем сажевом покрытии

Первая, быстрая стадия					
T, K	$K_L, 10^{-12} \text{ см}^3$	$\gamma_r^0, 10^{-4}$	$k_d/\alpha_s, \text{ с}^{-1}$	$k_{r1}, \text{ с}^{-1}$	$\alpha_s k_{r1}/k_d, 10^{-4}$
295	0.07 ± 0.01	6.6 ± 0.4	654 ± 115	0.39 ± 0.01	6 ± 1
256	0.22 ± 0.09	8.1 ± 2.6	188 ± 80	0.15 ± 0.01	8.0 ± 3.4
Вторая, медленная стадия					
T, K	$K_L, 10^{-12} \text{ см}^3$	$\gamma_s^0, 10^{-4}$	$k_d/\alpha_s, \text{ с}^{-1}$	$k_{r2}, 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	$\alpha_s k_{r2}/k_d, 10^{-4}$
295	0.11 ± 0.02	1.3 ± 0.2	410 ± 85	2.8 ± 0.14	0.68 ± 0.14
256	0.28 ± 0.13	1.2 ± 0.5	150 ± 70	0.99 ± 0.04	0.67 ± 0.31

Из представления γ через реакционный поток аналогично сделанному выше (уравнения (5) и (8)), мы получаем амплитудную величину γ_a коэффициента захвата, выраженную через элементарные параметры:

$$\gamma_a = \gamma_a^0 \frac{K_L^2 [O_3]}{(1 + K_L [O_3])^2}. \quad (14)$$

Здесь $\gamma_a^0 = 4k_r [z_0]^2 / c_{O_3}$. Все остальные параметры определены выше (см. формулы (11)–(13)). Аппроксимация экспериментальных данных по зависимости амплитудной величины γ_a от $[O_3]$ по формуле (14) с параметрами γ_a^0 и K_L из табл. 6 приведена на рис. 3 штриховой линией. Точечной кривой на этом же рисунке показано аналитиче-

ское продолжение в область малых концентраций. Из отношений параметров $\gamma_a^0(295 \text{ К})/\gamma_a^0(256 \text{ К})$ и $K_L(295 \text{ К})/K_L(256 \text{ К})$, приведенных в табл. 6 в предположении аррениусовской зависимости констант скорости десорбции k_d и константы скорости бимолекулярной реакции k_r , оценены теплота адсорбции Q_{ad} и энергия активации E_a .

Из сравнения описания данных на рис. 3 двумя альтернативными механизмами захвата видно, что в диапазоне наших рабочих концентраций озона невозможно отдать предпочтение какому-либо из них. Аналитические зависимости принципиально различаются только в пределе малых концентраций. Для механизма Лэнгмюра–Хиншельвуда такими концентрациями является $[O_3] \ll 1/K_L$, т.е. $\ll 2.9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ при $T = 295 \text{ К}$ и $\ll 1.7 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ при $T = 256 \text{ К}$. В этом диапазоне концентраций амплитудная величина γ_a при механизме мономолекулярного распада остается постоянной и равной γ_r^0 и γ_s^0 из табл. 4, а при механизме Лэнгмюра–Хиншельвуда она становится прямо пропорциональной концентрации O_3 .

В литературе есть две работы, согласно которым можно сделать однозначный выбор в пользу одного из механизмов. Амплитудная величина γ_a захвата озона на свежей метановой саже в пересчете на ВЕТ-поверхность, измеренная в работе [36] при $[O_3] = 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и $T = 298 \text{ К}$, составляет $\sim 1 \cdot 10^{-3}$, что полностью согласуется с нашими данными по γ_r^0 из табл. 4 для механизма мономолекулярного распада. В работе [42] исследовался захват озона на ряде органических мономолекулярных покрытий при $T = 220\text{--}298 \text{ К}$. В работе [42] отмечается, что амплитудная величина $\gamma_a \approx 2 \cdot 10^{-4}$ не зависит от концентрации озона в диапазоне $1 \cdot 10^9\text{--}1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, что также соответствует представлению о механизме мономолекулярного распада.

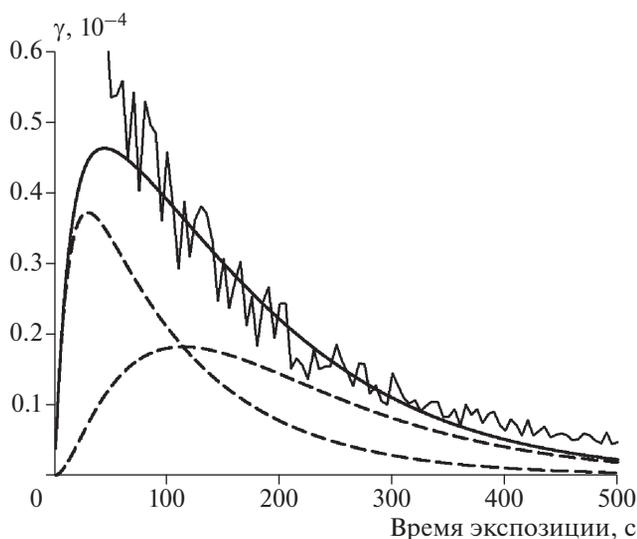


Рис. 7. Аппроксимация по формуле (10) медленной стадии захвата из рис. 2 с учетом повторного вторичного захвата: кривая с “шумом” — исходные данные, штриховые кривые — вклады вторичного и третичного захватов, сплошная кривая — их сумма.

Таблица 5. Механизм мономолекулярного распада. Теплоты адсорбции O₃ на сажевом покрытии и энергии активации константы скорости

Стадия	Q_{ad} , кДж/моль	E_a , кДж/моль
Быстрая	20 ± 7	15.6 ± 0.6
Медленная	16 ± 8	16.7 ± 0.6

Таблица 6. Механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда. Параметры аппроксимации по формуле (14) амплитудного коэффициента захвата O₃ на свежем сажевом покрытии

T , К	K_L , 10^{-12} см ³	γ_r^0 , 10^9 см ⁻³	Q_{ad} , кДж/моль	E_a , кДж/моль
295	0.35 ± 0.03	7.1 ± 0.3	9.4 ± 5.0	12.4 ± 0.8
256	0.59 ± 0.19	3.53 ± 0.07		

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Практически во всех работах по захвату озона на органических покрытиях анализировался канал гетерогенного стока озона в тропосфере и был сделан вывод о его малом влиянии. С другой стороны, озон является только одним из многих других малых газовых составляющих, для которых этот канал может быть и определяющим. Для оценки вклада этого канала в условиях конкурентной адсорбции необходимо знать изотермы адсорбции конкурирующих газов-реагентов и их температурные зависимости. Лэнгмюровская константа K_L и теплота адсорбции Q_{ad} , которые определяют температурную зависимость изотермы адсорбции, зависят от механизма, на базе которого аппроксимируются экспериментальные данные. Примером служит сравнение этих параметров из табл. 4–6.

Механизм мономолекулярного распада, который в литературе ошибочно называют механизмом Лэнгмюра–Хиншельвуда, является, по-видимому, общим для описания захвата озона на органических покрытиях. Такой вывод сделан в работе McCabe и Abbatt [38], в которой проанализированы данные по захвату озона на ряде поверхностей, включая как органические, так и неорганические.

Включение в схему захвата последующей, медленной стадии, которая протекает на тех же центрах адсорбции, позволяет объяснить сложную временную зависимость коэффициента захвата. В частности, становится понятной разница в плотности центров адсорбции на одних и тех же покрытиях, измеренной при захвате разных адсорбатов. Из аналитического описания временной

зависимости $\gamma(t)$ получена оценка константы скорости мономолекулярного распада, которая в пределах статистической ошибки совпадает с тем же параметром, полученным из зависимости амплитудной величины γ_a от концентрации озона. Малая разница между теплотой адсорбции и энергией активации константы скорости в совокупности с видом зависимости $\gamma = f([O_3])$, представленным формулой (11), объясняет, почему в ряде работ по захвату озона на органических покрытиях не наблюдалась выраженная зависимость коэффициента захвата от температуры.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований РАН (регистрационный номер АААА-А18-118112290069-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang L., Lin M., Langford A.O. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2020. V. 20. P. 10379; <https://doi.org/10.5194/acp-20-10379-2020>
- Kelley M., Schmidt G.A., Nazarenko L.S. et al. // J. Adv. Modeling Earth Systems 2020. V. 12. P. e2019MS002025; <https://doi.org/10.1029/2019MS002025>
- Smith D.M., Chughtai A.R. // J. Geophys. Res. 1996. V. 101D. P. 19607; <https://doi.org/10.1029/95JD03032>
- Blanchard C.L., Shaw S.L., Edgerton E.S., Schwab J.J. // Atmos. Environ. X3 (2019) 100033; <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100033>
- Gore C., Chiao S. // Atmos. Environ. X7 (2020) 1009085; <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100085>
- Hembeck L., He H., Vinciguerra T.P., Canty T.P., Dickerson R.R. et al. // Atmos. Environ. X2 (2019) 100017; <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100017>
- Moeini O., Tarasick D.W., McElroy C.T., Liu J., Osman M.K. et al. // Atmos. Environ. X7 (2020) 100078; <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2020.100078>
- Stadler D., Rossi M.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5420; <https://doi.org/10.1039/b005680o>
- Cohen J.B., Wang C. // J. Geophys. Res. Atmos. 2014. V. 119. P. 307; <https://doi.org/10.1002/2013JD019912>
- Öztürk F., Bahreini R., Wagner N.L. et al. // J. Geophys. Res. Atmos. 2013. V. 118. P. 13591; <https://doi.org/10.1002/2013JD019923>
- Kostenidou E., Florou K., Kaltsonoudis C. et al. // Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15. P. 11355; <https://doi.org/10.5194/acp-15-11355-2015>
- Akhter M.S., Chughtai A.R., Smith D.M. // Appl. Spectrosc. 1985. V. 39. P. 143.
- Salgado M.S., Rossi M.J. // Intern. J. Chem. Kin. 2002. V. 34. P. 620; <https://doi.org/10.1002/kin.10091>
- Knopf D.A., Wang B., Laskin A. et al. // Geophys. Res. Lett. 2010. V. 37. P. L11803; <https://doi.org/10.1029/2010GL043362>

15. *Bond T.C., Doherty S.J., Fahey D.W. et al.* // J. Geophys. Res. Atmos. 2013. V. 118. P. 5380; <https://doi.org/10.1002/jgrd.50171>
16. *Laborde M., Crippa M., Tritscher T. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2013. V. 13. P. 5831; <https://doi.org/10.5194/acp-13-5831-2013>
17. *Decesari S., Facchini M.C., Matta E. et al.* // Atmos. Environ. 2002. V. 36. P. 1827.
18. *He X., Pang S., Ma J., Zhang Y.* // Atmos. Environ. 2017. V. 165. P. 198; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.06.049>
19. *Schurath U., Naumann K.-H.* // Pure and Appl. Chem. 1998. V. 70. P. 1353.
20. *Arens F., Gutzwiller L., Baltensperger U., Gaggeler H.W., Ammann M.* // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 2191; <https://doi.org/10.1021/es000207s>
21. *Rudich Y., Donahue N.M., Mentel T.F.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2007. V. 58. P. 321; <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104432>
22. *Kirchner U., Scheer V., Vogt R.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 8908; <https://doi.org/10.1021/jp0005322>
23. *Li Q., Shang J., Zhu T.* // Atmos. Environ. 2013. V. 81. P. 68; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.08.043>
24. *Setyan A., Sauvain J.-J., Guillemin M. et al.* // Chem. Phys. Chem. 2010. V. 11. P. 3823; <https://doi.org/10.1002/cphc.201000490>
25. *Chughtai A.R., Jassim J.A., Peterson J.H., Stedman D.H., Smith D.M.* // Aer. Sci. Technol. 1991. V. 15. P. 112; <https://doi.org/10.1080/027868291089859518>
26. *Daly H.M., Horn A.B.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 1069; <https://doi.org/10.1039/b815400g>
27. *Liu Y., Liu C., Ma J., Ma Q., He H.* // Ibid. 2010. V. 12. P. 10896; <https://doi.org/10.1039/c0cp00402b>
28. *Smith D.M., Akhter M.S., Jassin J.A. et al.* // Aer. Sci. Technol. 1989. V. 10. P. 311; <https://doi.org/10.1080/02786828908959267>
29. *Smith D.M., Chughtai A.R.* // J. Atmos. Chem. 1997. V. 26. P. 77.
30. *Zhu J., Shang J., Chen Y., Kuang Y., Zhu T.* // Environ. Sci. Technol. 2020. V. 54. P. 8558; <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01150>
31. *Stephens S., Rossi M.J., Golden D.M.* // Intern. J. Chem. Kin. 1986. V. 18. P. 1133; <https://doi.org/10.1002/kin.550181004>
32. *Disselkamp R.S., Carpenter M.A., Cowin J.P. et al.* // J. Geophys. Res. 2000. V. 105D. P. 9767.
33. *Fendel W., Matter D., Burtscher H., Schmidt-Ott A.* // Atmos. Environ. 1995. V. 29. P. 967.
34. *Kamm S., Möhler O., Naumann K.-H., Saathoff H., Schurath U.* // Ibid. 1999. V. 33 P. 4651.
35. *Stephens S.L., Birks J.W., Calvert J.G.* // Aer. Sci. Technol. 1989. V. 10. P. 326; <https://doi.org/10.1080/02786828908959268>
36. *Longfellow C.A., Ravishankara A.R., Hanson D.R.* // J. Geophys. Res. 2000. V. 105D. P. 24345; <https://doi.org/10.1029/2000JD900297>
37. *Chughtai A.R., Kim J.M., Smith D.M.* // J. Atmos. Chem. 2003. V. 45. P. 231.
38. *McCabe J., Abbatt J.P.D.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 111. P. 2120; <https://doi.org/10.1021/jp806771q>
39. *Lelievre S., Bedjanian Yu., Pouvesle N. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 1181; <https://doi.org/10.1039/b316895f>
40. *Bedjanian Yu., Nguyen M.L.* // Chemosphere. 2010. V. 79. P. 387; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.02.009>
41. *Pöschl U., Letzel T., Schauer C., Niessner R.* // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. P. 4029; <https://doi.org/10.1021/jp004137n>
42. *Moise T., Rudich Y.* // J. Geophys. Res. 2000. V. 105D. P. 14667; <https://doi.org/10.1029/2000JD900071>
43. *Kahan T.F., Kwamena N.-O.A., Donaldson D.L.* // Atmos. Environ. 2006. V. 40. P. 3448; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.02.004>
44. *Perraudin E., Budzinski H., Villenave E.* // J. Atmos. Chem. 2007. V. 56. P. 57; <https://doi.org/10.1007/s10874-006-9042-x>
45. *Kwamena N.-O.A., Thornton J.A., Abbatt J.P.D.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 11626; <https://doi.org/10.1021/jp046161x>
46. *Kwamena N.-O.A., Earp M.E., Young C.J., Abbatt J.P.D.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 3638; <https://doi.org/10.1021/jp056125d>
47. *Kwamena N.-O.A., Staikova M.G., Donaldson D.J., George I.J., Abbatt J.P.D.* // Ibid. 2007. V. 111. P. 11050; <https://doi.org/10.1021/jp075300i>
48. *Kolb C.E., Cox R.A., Abbatt J.P.D. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2010. V. 10. P. 10561; <https://doi.org/10.5194/acp-10-10561-2010>
49. *Ammann M., Pöschl U.* // Ibid. 2007. V. 7. P. 6025; www.atmos-chem-phys.net/7/6025/2007/
50. *Masel R.I.* // Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces 1st ed. N.Y.: John Wiley and Sons, 1996.
51. *Wei C.-F., Larson S.M., Patten K.O., Wuebbles D.J.* // Atmos. Environ. 2001. V. 35. P. 6167.
52. *Ammann M., Pöschl U., Rudich Y.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 351; <https://doi.org/10.1039/b208708a>
53. *Pöschl U., Rudich Y., Ammann M.* // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. P. 5989; www.atmos-chem-phys.net/7/5989/2007/
54. *Berkemeier T., Ammann M., Krieger U.K. et al.* // Ibid. 2017. V. 17. P. 8021; <https://doi.org/10.5194/acp-17-8021-2017>
55. *Зеленов В.В., Апарина Е.В., Козловский В.И., Сулименков И.В., Носырев А.Е.* // Хим. физика. 2018.

- Т. 37. № 3. С. 72;
<https://doi.org/10.7868/S0207401X18030111>
56. *Karagulian F., Rossi M.J.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 1914;
<https://doi.org/10.1021/jp0670891>
57. *Gershenzon Yu.M., Grigorieva V.M., Ivanov A.V., Remonov R.G.* // Farad. Discuss. 1995. V. 100. P. 83.
58. *Зеленов В.В., Апарина Е.В., Кауштанов С.А., Шардакова Э.В.* // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 87;
<https://doi.org/10.7868/S0207401X15030140>
59. *Laidler K.J.* // Chemical kinetics, 2nd ed. N.Y.: McGraw-Hill, 1965.
60. *Berkemeier T., Huisman A.J., Ammann M. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2013. V. 13. P. 6663;
<https://doi.org/10.5194/acp-13-6663-2013>
61. *Nathanson G.M., Davidovits P., Worsnop D.R., Kolb C.E.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 13007.
62. *Aubin D.G., Abbatt J.P.* // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 11030;
<https://doi.org/10.1021/jp036105g>