

ТРАНСФОРМАЦИЯ АЗОТ- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В АТМОСФЕРЕ И ПУТИ УМЕНЬШЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ АЗОТА И СЕРЫ

Саркисов О. М.

В атмосферу нашей планеты поступают различные азот- и серосодержащие соединения как природного, так и антропогенного происхождения. Примерами соединений природного происхождения являются восстановленные соединения серы (H_2S , CS_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, COS) и азотсодержащие соединения (NH_3 , N_2O). Основными источниками азот- и серосодержащих соединений антропогенного происхождения являются оксиды азота и серы.

Различные аспекты охраны воздушного бассейна нашей планеты и, в первую очередь, проблема «кислых дождей» требует знания механизмов химической трансформации азот- и серосодержащих соединений в атмосфере. Известно, что появление «кислых дождей» может быть вызвано повышенным содержанием в тропосфере оксидов NO_x и SO_2 . Поэтому необходимо знание механизмов образования и стоков NO_x и SO_2 из тропосферы. Понимание принципов самоочищения тропосферы позволяет использовать их для создания технологических процессов уменьшения антропогенных выбросов NO_x и SO_2 в атмосферу.

В течение нескольких лет в Институте химической физики АН СССР изучаются газофазные процессы, относящиеся к рассматриваемой проблеме. Практически важные задачи решаются совместно с другими организациями. Например, решение задачи о влиянии фотохимических источников соединений серы и азота на уровень фонового загрязнения воздуха в региональном и глобальном масштабах ведется совместно с Лабораторией атмосферного мониторинга. Разработка методов очистки газовых промышленных выбросов проводится совместно с Всесоюзным теплотехническим институтом им. Ф. Э. Дзержинского (ВТИ), Южным филиалом ВТИ (ЮжВТИ), Энергетическим институтом им. Г. М. Кржижановского (ЭНИН).

Отправной точкой проводимых исследований было последовательное изучение элементарных реакций, на основе которых конструировались механизмы химической трансформации тех или иных соединений в атмосфере. Эти исследования внесли определенный вклад в достигнутое понимание механизмов окисления сероводорода, сероуглерода, аммиака в атмосфере и позволили предложить физико-химические модели для технологических разработок по уменьшению выбросов оксидов азота и серы в атмосферу.

Большинство газофазных реакций в атмосфере осуществляется с участием радикалов. Поэтому изучались три типа элементарных процессов: реакции радикалов с компонентами атмосферы: реакции гибели радикалов на поверхностях, близких по химическому составу к аэрозолям; элементарные процессы с участием возбужденных частиц (табл. 1). Требования сегодняшнего дня таковы, что научную значимость представляют практически только те исследования элементарных процессов, которые

Примеры изученных элементарных процессов

а) Реакции радикалов с компонентами атмосферы ($R+M \rightarrow$ продукты)

R	M	Литература
NH_2 HNO OH HS HSO HO_2	$\text{O}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{O}_3, \text{SO}_2$ NO, HNO NH_3, CS_2 O_2, NO_2 NO_2, NO $\text{NO}, \text{H}_2\text{S}, \text{HO}_2, \text{NH}_2, \text{HNO}$	[1-5] [6] [7, 8] [9] [9, 10] [11, 12]

б) Процессы гетерогенной гибели радикалов ($R + \text{поверхность} \rightarrow \text{гибель}$)

R	Поверхность	Литература
HO_2	Тефлон, кварц, борная кислота, оксиды металлов, NaCl и др.	[13, 14]
OH	Кварц, серная кислота, тефелон, борная кислота, лед и др.	[15]
NH_2	Кварц; кварц, покрытый адсорбированным NH_3	[16]

в) Элементарные процессы с участием возбужденных частиц ($A^*+M \rightarrow$ продукты, $A^*+M \rightarrow A+M$)

A^*	M	Литература
$\text{O}(^1D)$ $\text{NH}_2(\nu)$ $\text{NO}_2(\nu)$ $\text{OH}(\nu)$ $\text{O}_3(\nu)$	$\text{NH}_3, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{O}_3$ $\text{O}_2, \text{N}_2, \text{O}_3, \text{CH}_4$ NO_2, CO $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{O}_3, \text{CH}_4, \text{H}_2$ O	[17, 18] [19] [20] [18, 21] [22]

выполнены прямыми спектроскопическими методами. Поэтому нами были разработаны новые эффективные методы исследования элементарных процессов, основанные на достижениях лазерной и вычислительной техники [23].

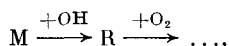
Можно выделить три типа методов. Методы внутривибрационной лазерной спектроскопии (ВРЛС) [24] были разработаны совместно с сотрудниками Физического института им. П. Н. Лебедева. В развитии этих методов имеется приоритет на мировом уровне. Метод лазерного магнитного резонанса (ЛМР) в инфракрасном диапазоне, совмещенный с ЭПР спектроскопией. Установка такого рода впервые была создана для изучения элементарных процессов Ю. М. Гершензоном с сотр. [25]. Третьей методикой является метод лазерно-индуцированной флуоресценции, совмещенной с лазерным фотолизом [26].

Эти методы обладают высокой чувствительностью ($\approx 10^7$ частиц/см³), высоким временным (10^{-7} с) и спектральным (10^{-2} см⁻¹) разрешением и позволяют исследовать различные типы элементарных процессов.

С помощью указанных методов нами изучены элементарные реакции радикалов NH_2 , HS , HSO , OH , HO_2 и HNO с компонентами атмосферы (табл. 1). На основе результатов, полученных в этих работах, и имею-

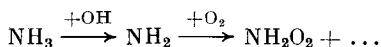
щихся в литературе данных были установлены механизмы окисления аммиака, сероводорода и сероуглерода в атмосфере.

Ранее считалось, что малые компоненты атмосферы окисляются по схеме

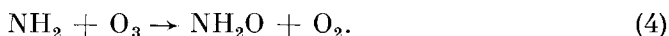
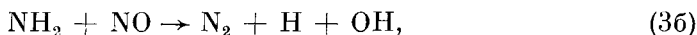
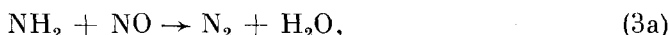
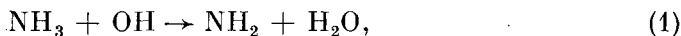


где M — малый компонент атмосферы, а R — радикал. Эта схема включает два положения. Во-первых, как правило, первичной реакцией малой компоненты M является реакция с радикалом гидроксила. Во-вторых, основной реакцией образующегося радикала R является взаимодействие с молекулярным кислородом. Исследования последних лет, однако, показали, что каждая малая компонента M может иметь свою специфику при химической трансформации в атмосфере и указанные положения не являются общими.

Механизм окисления аммиака, как предполагалось ранее, отвечает традиционной схеме



В работах [1, 2] было показано, что радикал NH_2 при комнатной температуре практически не реагирует с молекулярным кислородом. Теоретическое объяснение этого факта заключается в том, что аддукт NH_2O_2 имеет слабую связь $N-O$ и быстро распадается в обратном направлении с образованием радикала NH_2 . Были изучены реакции радикала NH_2 с малыми компонентами атмосферы NO_2 , NO [3], O_3 [4] и показано, что эти реакции осуществляются достаточно эффективно. Механизм окисления аммиака в атмосфере можно представить в виде



Реакции (2) и (3a) приводят к стоку оксидов азота, так как образуются стабильные продукты NO_2 и N_2 . Продуктом реакции (4) является радикал NH_2O , реакции которого пока не изучены в связи с отсутствием спектроскопических данных по этому радикалу. Тем не менее наши экспериментальные данные качественно указывают на то, что химическая трансформация этого радикала должна приводить к образованию HNO , а затем к NO_x , т. е.



В литературе существуют два противоположных мнения о роли аммиака в образовании оксидов азота в атмосфере: некоторые авторы считают, что окисление аммиака является значительным источником образования NO_x в тропосфере, другие — что аммиак практически не вносит вклада в образование NO_x в тропосфере. В рамках установленного механизма можно ввести параметр α , как отношение скоростей стока и образования NO_x

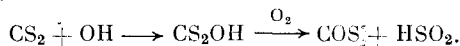
$$\alpha = \frac{k_2[NO_2] + k_3[NO]}{k_4[O_3]},$$

где k_2 , k_3 , k_4 — константы скорости соответствующих реакций, а $[NO_2]$, $[NO]$ и $[O_3]$ — концентрации соответствующих соединений в тропосфере.

Поскольку температурные зависимости констант скорости определены, то, зная профили оксидов азота и озона по высоте и влажность, можно легко вычислить влияние аммиака на образование и сток NO_x . Оценки показывают, что для нижней тропосферы могут существовать районы, для которых величина α может быть как больше, так и меньше единицы. Однако если аммиак попадет в стратосферу, то он, несомненно, будет уводить оксиды азота, т. е. способствовать сохранению озонового слоя [27].

В качестве примеров окисления восстановленных соединений серы рассмотрим механизмы окисления сероуглерода и сероводорода.

Механизм окисления сероуглерода в тропосфере можно представить в следующем виде:



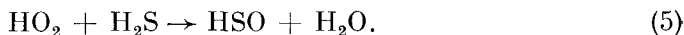
Согласно этому механизму, первичной реакцией является реакция ассоциации CS_2 с гидроксидом с образованием аддукта CS_2OH [7]. Аддукт CS_2OH может распадаться в обратном направлении либо реагировать с молекулярным кислородом [28]. Известно, что дальнейшие превращения аддукта CS_2OH в присутствии кислорода приводят к образованию карбонилсульфида и диоксида серы [29]. Поэтому можно предположить, что первичными продуктами являются COS и HSO_2 . Реакции радикалов будут обсуждаться ниже, но ясно, что именно реакции HSO_2 с компонентами атмосферы приводят к образованию диоксида серы.

Для окисления сероводорода ранее предполагался классический механизм: реакция сероводорода с гидроксидом дает радикал HS , который далее реагирует с молекулярным кислородом. Однако оказалось, что радикалы HS эффективно реагируют с малыми компонентами атмосферы (диоксид азота, озон) [9, 30], в то время как с молекулярным кислородом реакция идет довольно медленно. Хотя имеющаяся оценка константы скорости реакции радикала HS с кислородом [31] еще не позволяет полностью ее исключить, тем не менее в настоящее время можно принять следующую последовательность основных реакций:

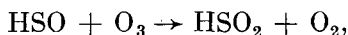
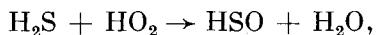


В этой цепочке элементарных реакций [7, 9, 10, 30, 31] практически все константы скорости известны. Нами были исследованы реакции радикалов HS и HSO [7, 9].

Как уже говорилось, в большинстве рассмотренных механизмов первичной реакцией окисления считалась реакция с гидроксильным радикалом. Это, казалось бы, естественное предположение основывалось на том, что этот радикал является очень активным и имеет достаточную концентрацию в атмосфере. Однако недавно получены данные [32], что очень эффективно осуществляется реакция H_2S с малоактивным радикалом HO_2 :

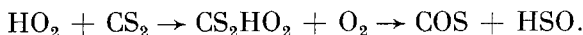


Этот факт был проверен как по кинетике убыли концентраций HO_2 , так и по накоплению HSO . При этом константа скорости этой реакции имеет практически такое же значение, как и для реакции гидроксильного радикала с сероводородом. Поскольку концентрация радикалов HO_2 примерно в сто раз превышает концентрацию радикалов OH , мы предложили новый механизм окисления сероводорода:



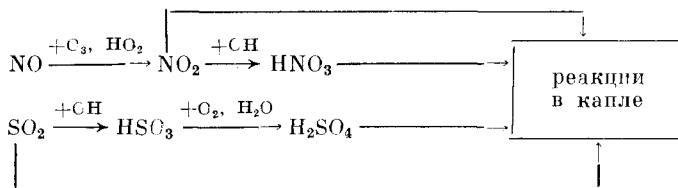
Предложенный механизм есть цепной механизм окисления H_2S . Носителями цепи являются всего два радикала — HO_2 и HSO . Константы скоростей этих реакций известны. Образование HSO_2 в реакции HSO с озоном предположительно.

Если наши данные о реакции (5) являются правильными, то следует пересмотреть и механизм окисления сероуглерода. В этом случае можно предположить следующий механизм:



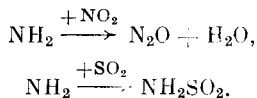
Что касается других восстановленных соединений, то механизм их окисления в атмосфере изучен хуже и поэтому не будет здесь обсуждаться. Можно лишь заметить, что основным продуктом окисления этих соединений является диоксид серы.

Стоки оксидов азота и серы из атмосферы осуществляются двумя путями [33]: сухое охлаждение SO_2 и NO_x и вымывание дождями. При этом есть два пути поступления оксидов азота и серы в каплю, которые можно проиллюстрировать следующими схемами:



Молекулы диоксида азота и диоксида серы могут растворяться в каплях воды. При этом скорость увода их может существенно зависеть от концентрации в водных каплях других веществ, так как если эти вещества вступают с диоксидом азота и диоксидом серы в химические реакции, то способность капель к поглощению указанных газов существенно возрастает по сравнению с уровнем, определяемым законом Генри. Второй канал — это газофазные реакции с образованием молекул азотной и серной кислот, которые поступают в капли воды.

Капли воды, содержащие оксиды азота и серы, падают на поверхность планеты в виде дождя. В некоторых районах, где содержится много аммиака в стоках оксидов азота, роль, аналогичную радикалам гидроксила, может играть радикал NH_2 (его газофазные реакции с диоксидами азота и серы):



Последняя реакция была недавно изучена в работе [34].

Из сказанного выше следует, что радикалы OH , HO_2 играют важную роль в газофазной атмосферной химии. Поэтому важно было понять, как гетерогенные процессы гибели этих радикалов на аэрозолях могут влиять на процессы образования и стока азота и серы. В работах [13—15] были изучены процессы гибели радикалов OH и HO_2 на различных поверхностях, которые представлены в табл. 1. При этом эксперименты проводились с поверхностями, которые по своему химическому составу близки к аэрозолям.

Обобщение полученных экспериментальных данных позволило авторам сделать вывод, что коэффициенты аккомодации, т. е. вероятность гибели радикалов (γ) на одно столкновение с поверхностью, для радикалов OH и HO_2 лежат в следующих интервалах значений:

$$\gamma_{\text{OH}} = 10^{-2} - 1; \quad \gamma_{\text{HO}_2} = 10^{-3} - 10^{-2}.$$

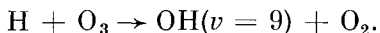
Математическое моделирование на основе стандартной модели атмосферы при типичных для урбанизированных районов концентрациях аэрозолей показало, что необходимо учитывать гетерогенные процессы гибели как радикалов ОН, так и радикалов HO_2 [35]. Реакции гетерогенной гибели радикалов приводят к тому, что в нижней атмосфере концентрация загрязнителей (например, диоксида серы) возрастает.

Это означает, что самоочищение тропосферы ухудшается при увеличении концентрации аэрозолей.

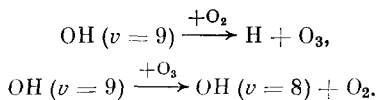
Расчеты также показывают [36], что гетерогенные процессы гибели радикалов ОН следует учитывать и в химии стратосферы. После вулканических извержений в стратосфере появляются сернокислотные капли на которых гетерогенная гибель радикалов ОН происходит очень эффективно. Учет гибели радикалов ОН приводит к увеличению концентрации оксидов азота, что будет в свою очередь приводить к уменьшению концентрации азота в озоном слое.

Третий тип изучаемых элементарных процессов — это процессы с участием возбужденных частиц, которые представлены в табл. 1. Эти исследования направлены на выяснение роли колебательно-возбужденных частиц в фотохимии стратосферы. В тропосфере, как и следовало ожидать, колебательно-возбужденные частицы не играют существенной роли.

Как уже говорилось, с поверхности нашей планеты в атмосферу поступает значительное количество молекул N_2O . Эти молекулы химически инертны и поэтому легко достигают стратосферы, где могут участвовать в образовании оксидов азота либо под действием солнечного света, либо за счет реакции с электронно-возбужденным атомом кислорода. Поступление NO_x в тропосферу зависит, естественно, от механизма фотохимических реакций в стратосфере. Полученные экспериментальные данные о процессах дезактивации и реакциях возбужденных частиц позволили проанализировать возможную роль колебательно-возбужденных частиц в фотохимии стратосферы. Такими частицами могут быть колебательно-возбужденные молекулы озона $\text{O}_3(v)$ и гидроксила $\text{OH}(v=9)$ (v — колебательное квантовое число). Молекулы $\text{OH}(v=9)$ образуются в реакции

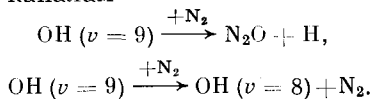


Взаимодействие $\text{OH}(v=9)$ с кислородом может приводить либо к дезактивации $\text{OH}(v=9)$, либо к реакции



Полученные недавно С. Г. Ческисом [37] данные об элементарных процессах с участием $\text{OH}(v)$ показывают, что константы скорости этих двух процессов сопоставимы и, следовательно, их надо учитывать в фотохимии стратосферы. Учет этих процессов приведет к увеличению расчетной концентрации озона в озоном слое.

Взаимодействие $\text{OH}(v=9)$ с молекулярным азотом также может осуществляться по двум каналам



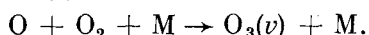
К сожалению, данные о реакционном канале взаимодействия $\text{OH}(v=9)$ с азотом отсутствуют. Однако оценки показывают, что если константа скорости этого канала будет превышать $3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$, то скорость образования N_2O с участием $\text{OH}(v=9)$ будет сопоставима со скоростью поступления в атмосферу N_2O от антропогенных источников. Такие представления

Методы очистки отходящих промышленных газов от NO_x и SO_2

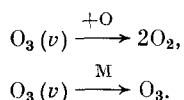
Метод	Реагент	Газ	Степень очистки, %	Продукты
Газофазный аммиачный	NH_3	SO_2 NO_x	— 80	N_2 , H_2O
Радиационно-химический	Без реагентов	SO_2	90	HNO_3 , H_2SO_4
	NH_3	NO_x	90	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3
Озонно-аммиачный	O_3 , NH_3	SO_2	95	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, N_2 , N_2O
		NO_x	80	

показывают, что столь высокая эффективность колебательной реакции в данной реакции возможна.

На больших высотах (80 км) концентрация атомов кислорода велика, и очень эффективно осуществляется образование колебательно-возбужденных молекул озона $\text{O}_3(v)$ за счет реакции



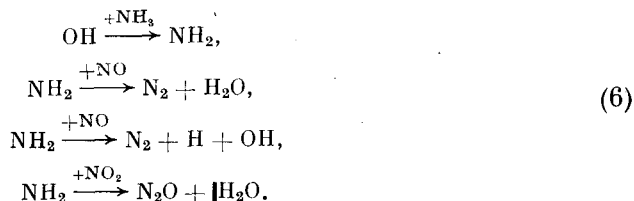
Молекулы $\text{O}_3(v)$ могут либо дезактивироваться, либо вступать в химическую реакцию с атомом кислорода



Экспериментальные исследования элементарных процессов с участием $\text{O}_3(v)$ показали [22], что колебательная форма энергии эффективна в реакционном канале. Оценки показали [38], что процессы с участием $\text{O}_3(v)$ также следует учитывать в механизмах химии стратосферы. Этот процесс будет уменьшать расчетную концентрацию озона.

Самостоятельной важной задачей, связанной с охраной воздушного бассейна, является разработка методов, уменьшающих антропогенные выбросы оксидов азота и серы в атмосферу. Понимание природных механизмов стока оксидов азота и серы из атмосферы и изучение элементарных реакций позволило предложить химические модели для уменьшения выбросов оксидов азота и серы. В табл. 2 представлены три метода очистки промышленных газов от оксидов азота и серы. Эти методы в той или иной степени основаны на принципах природных стоков оксидов азота и серы из атмосферы.

Газофазный аммиачный метод очистки основан на тех же реакциях, которые осуществляются и в атмосфере:

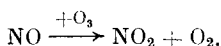


Разница заключается в том, что в атмосфере имеется достаточная концентрация радикалов OH (в конечном счете из-за солнечного света), и эти процессы могут осуществляться при комнатных температурах. В рассматриваемом методе очистки аммиак следует вводить при довольно высокой температуре (≈ 1000 K) отходящих газов, когда существенным является

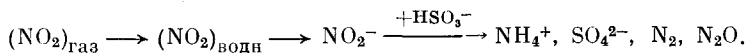
канал разветвления (6), который может поддерживать нужную концентрацию радикалов OH и NH_2 . Исследования по этому методу проводятся совместно с ВТИ, который и осуществляет технологический вариант этого метода. Этот метод апробирован на опытно-промышленной установке ТЭЦ Кировакана. Однако землетрясение не позволило завершить эти эксперименты. Следует сказать, что этот метод пока не нашел широкого развития за рубежом, но постоянно ведутся поиски путей осуществления его при более низких температурах. На примере этого метода видно, что сухие методы очистки от оксидов азота должны основываться на получении радикалов OH и NH_2 в достаточно высоких концентрациях при низких температурах. Это могут быть химические, радиационные или фотолитические методы.

В радиационно-химических методах очистки нужные концентрации NH_2 и OH создаются благодаря взаимодействию отходящего газа с электронами. Исследования, проводимые в последнее время в Институте химической физики АН СССР под руководством А. П. Шведчикова совместно с Государственным научно-исследовательским институтом цветных металлов показали перспективность использования радиационно-химического метода очистки не только отходящих газов ТЭЦ, содержащих $<0,1\%$ диоксида углерода, но и выбросных газов промышленных предприятий цветной металлургии с его более высоким содержанием. Это открывает возможность использования промышленных ускорителей электронов не только для уменьшения экологически вредных примесей (SO_2 , NO_x) в выбросных газах, но и, возможно, для создания новой технологии получения серной кислоты за счет радиационно-химического окисления диоксида серы.

В основе озонно-аммиачного метода лежит принцип, используемый природой для увода NO_x и SO_2 из атмосферы, в котором существенная роль отводится реакциям в каплях воды. Озон нужен только для того, чтобы превратить NO в NO_2 в газовой фазе [39].



Дальше NO_2 и SO_2 попадают в капли воды, где осуществляются химические реакции, которые и определяют скорость увода NO_2 и SO_2 . Исследования, проведенные В. А. Лозовским, Ю. Н. Козловым и А. Н. Петровым (ИХФ АН СССР), показали, что в оптимальных условиях процесс очистки существенно зависит от взаимодействия NO_2 с растворенным в каплях SO_2 , которое схематически можно представить следующим образом:



Разработка этого метода проводится совместно с ВТИ, ЮжВТИ, ЭНИН. Этот метод прошел апробацию на опытно-промышленной установке Молдавской ГРЭС. В настоящее время заканчивается проектирование полномасштабной установки по очистке дымовых газов ТЭЦ в Душанбе.

Хочется отметить, что этот метод является отечественным методом и имеет ряд преимуществ перед зарубежными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cheskis S. G., Sarkisov O. M. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 62. № 1. P. 72—76.
2. Losovsky V. A., Ioffe M. A., Sarkisov O. M. // Ibid. 1984. V. 110. № 6. P. 651—654.
3. Саркисов О. М., Ческис С. Г., Свириденков Э. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 11. С. 2612—2615.
4. Bulatov V. P., Buloyan A. A., Cheskis S. G. et al. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 74. № 1. P. 288—292.
5. Иогансен А. А., Пестунов В. Ю., Саркисов О. М. и др. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 2. С. 190—195.

6. Cheskis S. G., Nadochenko V. A., Sarkisov O. M. // Int. J. Chem. Kinetics. 1981. V. 13. № 10. P. 1041—1050.
7. Bulatov V. P., Cheskis S. G., Iogansen A. A. et al. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 153. № 2/3. P. 258—262.
8. Cheskis S. G., Iogansen A. A., Kulakov P. V. et al. // Ibid. 1988. V. 143. № 4. P. 348—352.
9. Булатов В. П., Козлинер М. З., Саркисов О. М. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 9. С. 1300—1305.
10. Wang N. S., Lovejoy E. R., Howard C. J. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 22. P. 5743—5749.
11. Розенштейн В. Б., Гершензон Ю. М., Ильин С. Д. и др. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 9. С. 1237—1243.
12. Лозовский В. А., Рябчук С. В., Саркисов О. М., Ческис С. Г. // Там же. 1982. Т. 1. № 1. С. 113—120.
13. Розенштейн В. Б., Гершензон Ю. М., Ильин С. Д. и др. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 3. С. 536—543.
14. Анцупов Е. В., Ксандопуло Г. И., Гершензон Ю. М. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 9. С. 1268—1271.
15. Гершензон Ю. М., Иванов А. В., Кучерявый С. И., Розенштейн В. Б. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 5. С. 1069—1074.
16. Булатов В. П., Козлинер М. З., Саркисов О. М. и др. // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 2. С. 248—253.
17. Иогансен А. А., Кулаков П. В., Саркисов О. М. и др. // Там же. 1987. Т. 6. № 4. С. 426—432.
18. Cheskis S. G., Iogansen A. A., Kulakov P. V. et al. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 155. № 1. P. 37—42.
19. Лозовский В. А., Саркисов О. М., Уманский С. Я., Цанова Р. А. // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 2. С. 201—210.
20. Балазгин В. П., Костилов С. М., Саркисов О. М., Ческис С. Г. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 2. С. 183—188.
21. Иогансен А. А., Кулаков П. В., Разуваяев И. Ю. и др. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 1. С. 18.
22. Chekin S. K., Gershenzon Yu. M., Konoplyov A. V., Rosenshtein V. B. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 68. № 2/3. P. 386—390.
23. Саркисов О. М., Ческис С. Г. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 3. С. 396—417.
24. Саркисов О. М., Свириденков Э. А., Сучков А. Ф. // Хим. физика. 1982. № 9. С. 1155—1169.
25. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Налбандян А. Б. Магнитный резонанс в газах (электронный парамагнитный резонанс и лазерный магнитный резонанс). Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1987. 371 с.
26. Саркисов О. М., Ческис С. Г. // Итоги науки и техники. Физические основы лазерной и пучковой технологии. М.: ВИНТИ. 1988. Т. 2. С. 98—131.
27. Поройкова А. И., Саркисов О. М., Ческис С. Г. // Атмосферный озон. М.: Наука, 1983. С. 36—41.
28. Hynes A. J., Wine P. H., Nicovich J. H. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 13. P. 3846—3852.
29. Yang W. X., Iyer R. S., Rowland F. S. // CACGB Meeting Peterborg, Ontario, 1987.
30. Friedl R. R., Brune W. H., Anderson J. G. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 25. P. 5505—5510.
31. Stachnic R. A., Molina M. J. // Ibid. 1987. V. 91. № 17. P. 4603—4606.
32. Булатов В. П., Дзигуленко Ф. М., Хабаров В. М., Саркисов О. М. // Хим. физика. (В печати).
33. Ровинский Ф. Я., Егоров В. И., Пастухов Б. В. и др. // Мониторинг фонового загрязнения природной среды. Л.: Гидрометеиздат, 1982. 171 с.
34. Bulatov V. P., Ioffe A. N., Losovsky V. A. и др. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 156. № 5. P. 425—432.
35. Гершензон Ю. М., Звенигородский С. Г., Кучерявый С. И. и др. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 1. С. 81—86.
36. Гершензон Ю. М., Звенигородский С. Г., Розенштейн В. Б. // Успехи химии. 1990. Т. 59. С. 1601—1626.
37. Ческис С. Г. Кинетическая спектроскопия колебательно- и электронно-возбужденных атомов и радикалов. Дис. ... д-ра хим. наук. ИХФ АН СССР. 1989. 275 с.
38. Гершензон Ю. М., Григорьева В. М., Коноплев А. В., Розенштейн В. Б. // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 4. С. 544—550.
39. Лозовский В. А., Новоселов С. Ф., Светличный В. А. и др. // Теплоэнергетика. 1988. № 8. С. 20—22.

Институт химической физики АН СССР, Москва