

ESTUDIO DE LA DISOCIACION DEL O₃ MEDIANTE LA TECNICA DE FLASH FOTOLISIS LASER EN UN SISTEMA DE FLUJO A MUY BAJA PRESION.

J. Codnia, M. L. Azcárate, F. A. Manzano

CENTRO DE INVESTIGACION EN LASERES Y APLICACIONES CEILAP (CITEFA-CONICET)
JUAN BAUTISTA DE LA SALLE 4397 - (B1603ALO) - VILLA MARTELLI - BUENOS AIRES - ARGENTINA
e-mail : jcodnia@citefa.gov.ar, lazcarate@citefa.gov.ar

En este trabajo se presenta la implementación de la técnica de flash fotólisis láser en un sistema de flujos a muy baja presión asociada a un espectrómetro de masas. Esta técnica se aplicó a la descomposición UV del ozono la cual ocurre a través de tres mecanismos bien diferenciados temporalmente. La apropiada elección del flujo de entrada, la frecuencia de repetición del láser y el tiempo de residencia de la muestra dentro de la celda permitió separar dichos procesos. Se midió la fracción total de O₃ disociada y su evolución temporal entre pulsos al variar la energía incidente, la frecuencia de repetición de láser y el flujo de entrada de reactivo. Se planteó y resolvió analíticamente un esquema cinético que modela los resultados, a partir del cual se pudo determinar la fracción de ozono fotolizada por pulso, la desactivación del oxígeno singlete, O^{*}, por colisiones con la pared y la eficiencia de conversión del O^{*} al oxígeno triplete.

A newly designed very low-pressure laser flash photolysis with time resolved mass spectrometry technique in flow systems was used to study the UV decomposition of ozone which occurs through three different time spaced mechanisms. The appropriate selection of the reactants flow rates, the laser pulse repetition rate and the sample residence time in the cell allowed the temporal separation of these processes. The total fraction of dissociated O₃ and its time evolution between pulses was measured varying the incident energy, the laser pulse repetition rate and the reactant incident flow rate. A kinetic scheme was proposed to describe the experimental results and, from its analytical solution, the fraction of ozone photolysed per pulse, the singlet oxygen, O^{*}, deactivation through collisions with the reactor's walls and the efficiency of singlet to triplet oxygen conversion could be determined.

I-INTRODUCCION

La fotólisis del O₃ en la estratósfera a $\lambda < 300$ nm produce O(¹D) y O₂(¹Δ) (desde ahora por simplicidad, O^{*} y O₂^{*}, respectivamente). La presencia del CF₂Cl₂ en la estratósfera, el cual es de origen antropogénico, viene dada por su gran estabilidad en la tropósfera y un lento proceso de difusión. Aún no están totalmente establecidos los mecanismos de reacción ni las velocidades parciales de las reacciones que intervienen en la cinética del O^{*} con el CF₂Cl₂. En vista de esto en nuestro laboratorio se viene trabajando en esta línea de investigación.

En el trabajo presentado en la reunión anual anterior¹ se estudió la fotólisis del O₃ en mezclas con CF₂Cl₂ y con Cl₂. En esa oportunidad se trabajó con un sistema de flujos en un régimen de alta presión irradiando con un láser de colorantes doblado en frecuencia observando la desaparición del reactivo, O₃, la aparición de los productos estables, CF₂O y Cl₂ y la aparición de los intermediarios de reacción ClO y OClO. Debido a que la presión en la celda era superior a 1 Torr los primeros pasos de reacción quedaban enmascarados en recombinaciones y reacciones secundarias complicando bastante la interpretación de la cinética del sistema.

En base a los resultados obtenidos anteriormente¹ y con el objetivo de observar dichos primeros pasos de reacción se implementó la técnica de flash fotólisis en un sistema de flujo a muy baja presión, entre 0,1 mTorr y 10 mTorr. En este trabajo se detalla la técnica y se

presentan los resultados de su caracterización en el sistema O₃ puro. La reacción se inició con un láser de Nd:YAG cuadruplicado en frecuencia, 266 nm, 10 mJ por pulso y 5 ns de ancho de pulso. El flujo de O₃ a la salida de la celda se detectó con un espectrómetro de masas cuadrupolar Extranuclear EMBA II. Se midió el valor del flujo de O₃ en el estado estacionario, su evolución temporal entre pulsos y su transición al estado estacionario variando la presión dentro de la celda y la energía del pulso láser. Se planteó y resolvió un sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden obtenido a partir de un esquema cinético ampliamente aceptado^{2,3,4}. El régimen de muy baja presión logrado mediante este dispositivo experimental permitió quedarse con los primeros pasos del esquema pudiéndose hallar un método aproximado para la resolución analítica del sistema de ecuaciones. Los resultados obtenidos se compararon con los calculados a partir de dicha resolución obteniéndose una muy buena concordancia.

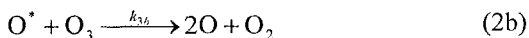
II-ESQUEMA CINETICO

El esquema cinético asociado a las condiciones experimentales de este trabajo es el siguiente²:

Una fracción f de moléculas de O₃ son disociadas por el láser, generándose O^{*} y O₂^{*}.

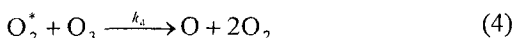


El O^{*} consume O₃ a través de dos canales posibles dando como resultado O₂ y O.



con velocidades⁵ $k_{2a} = k_{2b} = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Finalmente el O y el O_2^* también actúan como sumideros de O_3 , aunque mucho menos eficientes mediante las reacciones:



Dependiendo de la presión en la celda, sólo una fracción del O^* disponible consumirá al O_3 debido a la desactivación colisional del O^* con las paredes de la misma. Por otro lado las bajas eficiencias colisionales del O y del O_2^* también conducen a la destrucción de una pequeña fracción de O_3 la cual depende fuertemente de las condiciones experimentales.

III- PARTE EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental es esencialmente el descrito en el trabajo presentado en la reunión anual anterior¹. Básicamente consta de un fotorreactor, una celda con ventanas de cuarzo, acoplada a un espectrómetro de masas a la que se le introducen los gases a través de capilares desde un sistema de alta presión. El O_3 se preparó utilizando la descarga de RF de una bobina Tesla en una muestra de O_2 de alta pureza (99,999%) en un baño de N_2 líquido. El O_3 se purificó mediante ciclos de condensación-expansión en un baño de N_2 líquido. En este caso el escape de gases de la celda se realizó a través de un orificio de 0,9 mm de diámetro, en vez de la llave micrométrica utilizada anteriormente, lo que permitió una reducción significativa de la presión en la celda al aumentar más de 100 veces la velocidad de escape. El tiempo de residencia de los gases en la celda, el cual había sido previamente medido¹, era alrededor de 1 s y dado que la frecuencia de repetición del láser en la mayoría de las experiencias fue de 10 pulsos por segundo, existió un efecto de acumulación de productos en un factor cercano a 10 veces.

Se midió la variación de la fracción disociada del O_3 en el estado estacionario en el régimen de acumulación así como las velocidades de transición al estado estacionario en dos situaciones experimentales distintas: inicialmente modificando la presión en la celda manteniendo la energía incidente constante y luego modificando la energía incidente por pulso a dos presiones distintas.

La Figura 1 muestra la evolución temporal de una de las señales típicas detectadas con el espectrómetro de masas sintonizado en la masa 48, correspondiente al ion O_3^+ , en la siguiente secuencia: muestra sin irradiar, muestra irradiada y nuevamente sin irradiar. El ajuste se realizó proponiendo dos estados estacionarios, con y sin irradiación, y decaimientos monoexponenciales entre dichos estados. En la figura se muestra también el ajuste

y el residuo correspondiente a la diferencia entre la señal y el ajuste.

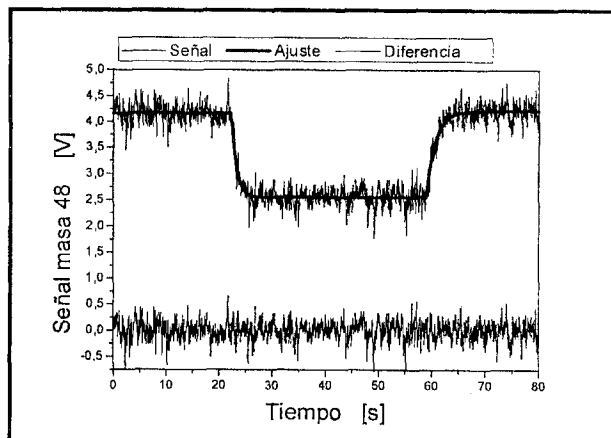


Figura 1: Evolución temporal de la señal correspondiente a la masa 48 en la secuencia: muestra sin irradiar, muestra irradiada y nuevamente sin irradiar.

Se utilizó la siguiente función de ajuste:

$$z(t) = \begin{cases} V & t < \tau_1 \\ V(1 - \eta + \eta e^{-\beta(t-\tau_1)}) & \tau_1 < t < \tau_2 \\ V(1 - \eta e^{-\gamma(t-\tau_2)}) & \tau_2 < t \end{cases} \quad (5)$$

siendo V la amplitud de la señal sin irradiar, η la fracción total disociada, β la velocidad de destrucción de O_3 y γ la velocidad de recuperación. Los tiempos τ_1 y τ_2 corresponden a los instantes a partir de los que se irradiaba la muestra o se interrumpía el haz láser, respectivamente. Los observables obtenidos de cada medición eran la fracción disociada de O_3 , η , en el estado estacionario y las velocidades de destrucción y de recuperación al estado estacionario, β y γ , respectivamente. Dichos observables se obtuvieron para 6 valores distintos de la presión inicial en la celda, entre 0,16 y 13,1 mTorr, y para 9 valores distintos de la energía incidente hasta 8 mJ por pulso. Cada medición se repitió entre 6 y 10 veces dependiendo de la relación señal ruido de la señal obtenida mostrándose las barras de error asociadas a la desviación estándar correspondiente de cada serie. En las mediciones en las que se varió la presión inicial de O_3 en la celda la energía se mantuvo constante con una estabilidad menor que el 2 %, y en las que se varió la energía, las presiones se mantuvieron constantes dentro del 3 % y 4 % para 13,1 mTorr y 0,6 Torr, respectivamente.

III- MODELO

En el rango de presiones en el que se realizó este trabajo, el ozono posee tres sumideros cuyos procesos asociados actúan en tres escalas de tiempo bien diferenciadas:

1. La destrucción instantánea del O_3 por la acción directa del láser, en tiempos de unos pocos ns.

2. El ataque del O^* a través de las reacciones (2a) y (2b), con una vida media máxima de 22 μs en el régimen de más baja presión.
3. El ataque parcial del O y del O_2^* , con vidas medias del orden del tiempo de residencia de la muestra, en el caso de alta presión. Este canal es casi irrelevante en el régimen de baja presión.

La fracción disociada por pulso, f , está determinada por la energía del láser, E , la sección eficaz de absorción del ozono a 266 nm y 300 K, $\sigma(\lambda, T)$, y la geometría de irradiación. En esta longitud de onda, banda de Hartley, la eficiencia cuántica de disociación es 1. El valor de f se calculó considerando al O_3 como un sistema de dos niveles e integrando el pulso del láser dentro de la celda para dos geometrías de irradiación: modo gaussiano y del tipo homogéneo, *top hat*. Dado que no fueron muy diferentes ambos resultados, por simplicidad se utilizó la ec. (6), modo *top hat*, para evaluar f

$$f = \left(\frac{d}{D}\right)^2 [1 - e^{-\eta \left(\frac{d}{D}\right)^2}] \quad (6)$$

donde $\eta = \frac{E}{h\nu} \frac{4\sigma}{\pi D^2}$ es el número de fotones absorbidos por molécula, d y D son los diámetros del haz y de la celda, respectivamente.

El segundo sumidero del O_3 , luego del pulso, está dado por las reacciones (2a) y (2b). Este ciclo está regulado por la desaparición del oxígeno singlete el cual, en las condiciones experimentales de este trabajo, posee un sumidero adicional: la desexcitación colisional con las paredes



con una velocidad $\kappa_w = 43000 \omega s^{-1}$. En esta expresión ω indica el número de colisiones desactivantes respecto del número total de colisiones contra la pared, habiéndose calculado este último a partir de la teoría cinética. Otro coeficiente importante es la eficiencia de conversión de oxígeno singlete a oxígeno triplete, ξ , por las colisiones contra la pared.

El efecto neto de estos dos procesos rápidos, ecs. (1), (2a), (2b) y (2c), es la aparición del oxígeno triplete y del oxígeno molecular excitado electrónicamente, y la descomposición del ozono.

La condición de ciclo rápido surge de la comparación de la velocidad de los procesos involucrados con el tiempo de residencia de la muestra dentro de la celda. Teniendo en cuenta que en la situación de más baja presión el tiempo característico de todos los procesos involucrados es de 22 μs y que el tiempo de residencia de la muestra en la celda es de aproximadamente 1 s, es válido considerarlos como instantáneos.

Los valores de las concentraciones finales luego de estos procesos se calcularon de la siguiente manera:

- La cantidad de O_2^* generada por pulso es simplemente f veces el valor de la presión de O_3 .
- La cantidad de O generada por pulso es la fracción del O^* que se desactivó a O ya sea por las reacciones con el O_3 o por las colisiones contra la pared.
- La fracción de O_3 disociada por pulso es la cantidad de O_3 que reaccionó con el O^* más la disociación directa por el láser.

El tercer mecanismo de destrucción de O_3 que debe considerarse viene dado por las reacciones (3) y (4) asociadas al ataque del O_3 por parte del O y del O_2^* .

La fracción de O_3 disociada por pulso se obtuvo resolviendo el sistema de ecuaciones diferenciales acopladas (ecs. (7a), (7b) y (7c)). En este sistema se consideró el flujo de entrada continuo de O_3 y las pérdidas debidas a las reacciones (3) y (4) y al escape de muestra de la celda. El efecto del ciclo rápido se tuvo en cuenta en las condiciones iniciales.

La expresión para la evolución temporal del flujo de ozono resulta:

$$[O_3]_t = (1 - \zeta)(1 - \Delta)[O_3]_0 \quad (8)$$

siendo

$$\zeta = \left(1 - \frac{R}{\kappa_{O_1}[O_3]_0(1 - \Delta)}\right)(1 - e^{-\kappa_{O_1}t}) + \dots$$

$$\dots + \frac{k_3[O]_0}{\kappa_{O_1} - \gamma_1}(e^{-\gamma_1 t} - e^{-\kappa_{O_1}t}) + \frac{k_4[O_2^*]_0}{\kappa_{O_1} - \gamma_2}(e^{-\gamma_2 t} - e^{-\kappa_{O_1}t})$$

$$\Delta = f \left[1 + \frac{(k_{2a} + k_{2b})(1 - f)[O_3]_0}{(k_{2a} + k_{2b})(1 - f)[O_3]_0 + \kappa_w}\right]$$

$$\gamma_1 = k_3[O]_0(1 - \Delta) + \kappa_O$$

$$\gamma_2 = k_4[O_2^*]_0(1 - \Delta) + \kappa_{O_2^*}$$

donde $[O_3]_0$ es la concentración de O_3 sin irradiar, $[O]_0$ y $[O_2^*]_0$ son las concentraciones de productos luego del ciclo rápido, Δ es la fracción de O_3 disociada por pulso en el ciclo rápido y $\kappa_O = 1,19 s^{-1}$, $\kappa_{O_2^*} = 0,84 s^{-1}$ y $\kappa_{O_1} = 0,69 s^{-1}$ son las velocidades de escape del O, del O_2^* y del O_3 , respectivamente.

La ec. (8) describe la evolución temporal de la concentración de ozono en la situación de muy baja frecuencia de repetición del láser comparada con la velocidad de llenado de la celda. En el caso inverso, la muestra es irradiada con muchos pulsos antes de renovarse produciéndose un efecto de acumulación el cual alcanzará un estado estacionario en tiempos del orden del tiempo de residencia del gas en la celda.

$$\frac{d}{dt}[\text{O}_3] = \frac{F_{\text{O}_3}}{\kappa_{\text{O}_3} V} - \kappa_{\text{O}_3}[\text{O}_3] - k_3[\text{O}][\text{O}_3] - k_4[\text{O}_2^*][\text{O}_3] \quad (7a)$$

$$\frac{d}{dt}[\text{O}] = -\kappa_{\text{O}}[\text{O}] - k_3[\text{O}][\text{O}_3] \quad (7b)$$

$$\frac{d}{dt}[\text{O}_2^*] = -\kappa_{\text{O}_2^*}[\text{O}_2^*] - k_4[\text{O}_2^*][\text{O}_3] \quad (7c)$$

$$[\text{O}]_{ES} = \frac{1}{1 - e^{-\gamma_{1ES}\tau}} \frac{2k_{2b}[\text{O}_3]_{ES}(1-f) + \xi\kappa_w}{(k_{2a} + k_{2b})[\text{O}_3]_{ES}(1-f) + \kappa_w} f[\text{O}_3]_{ES} \quad (9a)$$

$$[\text{O}_2^*]_{ES} = \frac{1}{1 - e^{-\gamma_{2ES}\tau}} f[\text{O}_3]_{ES} \quad (9b)$$

$$[\text{O}_3]_{ES} = [\text{O}_3]_0 \frac{1 - e^{-\kappa_{\text{O}_3}\tau}}{1 - (1 - \Delta_{ES})(e^{-\kappa_{\text{O}_3}\tau} - \frac{k_3[\text{O}]_{ES}}{\kappa_{\text{O}_3} - \gamma_{1ES}}(e^{-\gamma_{1ES}\tau} - e^{-\kappa_{\text{O}_3}\tau}) - \frac{k_4[\text{O}_2^*]_{ES}}{\kappa_{\text{O}_3} - \gamma_{2ES}}(e^{-\gamma_{2ES}\tau} - e^{-\kappa_{\text{O}_3}\tau}))} \quad (9c)$$

Se pudieron obtener las expresiones analíticas para evaluar las concentraciones de estado estacionario en este régimen de acumulación al considerar las evoluciones temporales entre pulsos y tomando como condiciones iniciales las finales del pulso anterior más las contribuciones del ciclo rápido. Las expresiones finales halladas para el estado estacionario resultaron las que se describen en las ecs. (9a), (9b) y (9c) donde los parámetros son los definidos anteriormente pero evaluados en las concentraciones de estado estacionario. El sistema anterior pudo reducirse a una expresión de recurrencia que se resolvió iterativamente con una convergencia muy rápida, inferior a las 10 iteraciones.

Los valores de las constantes de velocidad utilizados en el modelo se obtuvieron de las tablas actualizadas del laboratorio JPL de la NASA³.

IV- RESULTADOS Y DISCUSION

La Figura 2 muestra la fracción de O₃ disociada en el estado estacionario al variar la energía incidente para dos valores de presión de ozono en la celda. Se observa que al incrementar la energía aumenta la fracción disociada debido a que aumenta *f*, como se espera de la ec. (6). El comportamiento de saturación para energías altas está asociado a una saturación en la absorción del O₃ y, por lo tanto, en la disociación, con un valor máximo que depende de la geometría de irradiación. En el régimen de alta presión, 13,1 mTorr, se observa una mayor disociación que en el de baja presión, 0,6 mTorr. Se muestra superpuesto en línea continua el resultado obtenido con el modelo observándose una muy buena concordancia.

La Figura 3 muestra la fracción disociada de O₃ al variar la presión inicial manteniendo la energía incidente por pulso constante en 7 mJ. Se observa nuevamente una menor disociación y un efecto de saturación al disminuir la presión en la celda. Se superpuso el resultado de la modelización en un rango más extendido que el de las condiciones experimentales observándose dos regiones de saturación. En el límite de

baja presión el O₃ es disociado únicamente por el láser ya que todo el O* se pierde por colisiones contra las paredes. Adicionalmente la baja concentración hace que el aporte de las reacciones (3) y (4) sea totalmente despreciable. Con esta energía cada pulso láser disocia alrededor de un 4 % y como en el tiempo de residencia en la celda la muestra fue irradiada con 10 pulsos la disociación se amplifica 10 veces obteniéndose el valor del 40 % que se observa en la figura.

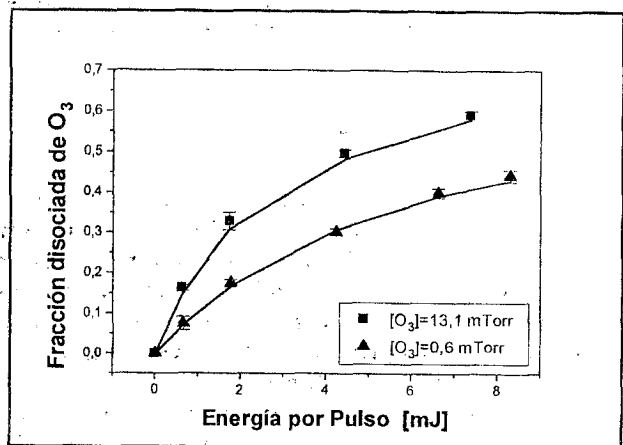


Figura 2: Fracción disociada de O₃ vs. energía por pulso.

En el límite de alta presión ocurren dos situaciones: en primer lugar todo el O* generado reacciona con el O₃ produciendo O. Al aumentar la presión aumentan las concentraciones de los productos O*, O y O₂*, que a su vez tienden a disminuir la concentración del estado estacionario del O₃. Esto conlleva a una disminución de los productos generados en el pulso siguiente. La estabilización ocurre cuando las velocidades de las reacciones (3) y (4) son mucho mayores a las de escape de forma tal que los factores pre-exponenciales asociados a las concentraciones del estado estacionario del O y O₂* en el denominador de la ec. (9c) saturan.

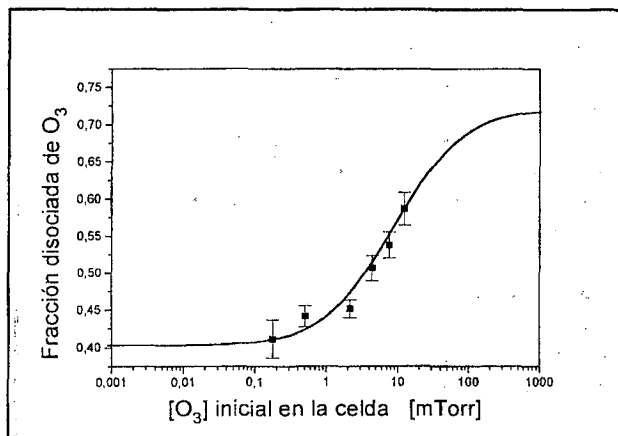


Figura 3: Fracción disociada de O_3 vs. Presión inicial de O_3 .

Se ajustaron los resultados con los valores dados por el modelo quedando como únicos parámetros libres la eficiencia de destrucción del O^* por colisiones contra las paredes, $\omega = 1,07$ y la eficiencia de conversión del O^* al O por colisiones, $\xi < 10^{-3}$.

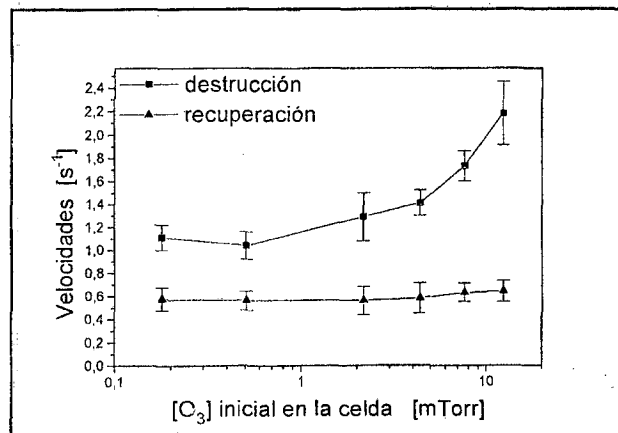


Figura 4: Velocidad de destrucción y recuperación del O_3 vs. la presión inicial de O_3 en la celda.

Como se mostró en la Figura 1 el flujo de O_3 posee dos estados estacionarios asociados a la muestra sin irradiar e irradiada, respectivamente. La transición entre dichos estados no es instantánea y fue tenida en cuenta en la expresión (1) como los parámetros β y γ .

La Figura 4 muestra la velocidad de recuperación, γ , y la de destrucción, β , al variar la presión inicial en la celda. Se observa que la velocidad de recuperación permanece prácticamente constante e igual a la velocidad de relleno dado que al apagar el láser los únicos sumideros de ozono que compiten con la velocidad de escape son las reacciones con los reactivos O y O_2^* que, al ser únicamente importantes en el régimen de alta presión, dichos reactivos se consumen rápidamente comparado con el tiempo de relleno. La velocidad de destrucción crece al aumentar la presión lo que indica que se requieren menos pulsos para alcanzar el estado estacionario. Esto se debe a que al incrementar la presión crece la fracción disociada por pulso debido a los canales (2a), (2b), (3) y (4). El valor de saturación a baja presión corresponde a que el único canal de

disociación es el debido al láser, el cual es proporcional a la concentración instantánea de O_3 y constante para una energía dada del láser. Al considerar la tasa de destrucción constante, el decremento por pulso sigue una ley exponencial con una velocidad, β , que depende sólo de la fracción disociada por pulso por el láser, f , de la velocidad de llenado, κ_{O_3} , y del tiempo entre pulsos, τ , dada por la expresión:

$$\beta = \kappa_{O_3} - \frac{1}{\tau} \ln(1 - f) \quad (10)$$

La ec. (10) se verificó experimentalmente usando las mediciones de baja presión en función de la energía obteniéndose un coeficiente de correlación $R = 0,89$ recuperándose los valores ya medidos de κ_{O_3} y τ con una precisión del 15 %.

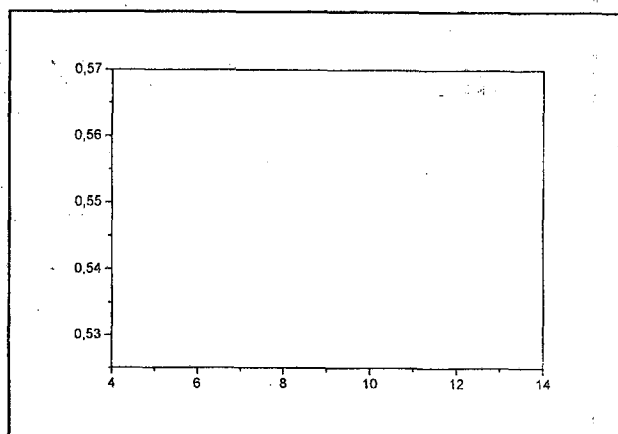


Figura 5a: Fracción disociada de O_3 vs. Presión inicial de O_3 .

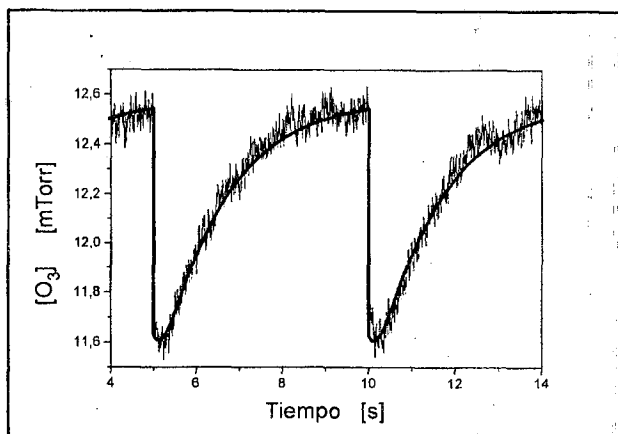


Figura 5b: Fracción disociada de O_3 vs. Presión inicial de O_3 .

Finalmente en las Figuras 5a y 5b se muestra la evolución temporal de la concentración de O_3 obtenida a una frecuencia de repetición del láser de 0,2 Hz, que permitía que la concentración se recupere totalmente entre pulsos, para dos situaciones límite, baja y alta presión, respectivamente. También se muestra la evolución calculada mediante el modelo, ec. (8). La diferencia en la relación señal ruido de ambas señales se debe a una variación de más de 25 veces en el valor de la señal detectada. Estas señales muestran una rápida

caída en la concentración debida al láser y al O^* seguida de una recuperación regida esencialmente por la velocidad de escape de la muestra. La contribución del ciclo lento de las reacciones con O y O_2^* se observa únicamente en el régimen de alta presión resultando en una curvatura redondeada en los primeros cientos de milisegundos después del pulso.

VI- CONCLUSIONES

Se implementó la técnica de flash fotólisis con detección por espectrometría de masas en tiempo real en un sistema de flujos de muy baja presión y se aplicó al estudio de la disociación del O_3 . Se midió la variación de la fracción disociada del O_3 y su relación con la presión en la celda, la energía y la frecuencia de repetición del láser. Se propuso un modelo que concuerda muy bien con los resultados experimentales utilizando sólo 2 parámetros libres. Los valores obtenidos a partir del ajuste indican: en primer lugar una muy alta eficiencia de destrucción del O^* con las paredes ($\omega = 1,07$) dado que su velocidad coincide esencialmente con la frecuencia de colisiones calculada

a partir de la teoría cinética. Por otro lado, la baja eficiencia de conversión de O^* a O en estas colisiones, $\xi < 10^{-3}$, muestra que el O^* se pierde reaccionando con las paredes de la celda.

Actualmente se está utilizando esta técnica para el estudio de la reacción del O_3 con el CF_2Cl_2 y la determinación de los canales de la reacción entre el O^* y el CF_2Cl_2 .

Referencias

- 1- J. Codnia, F.A. Manzano, M. L. Azcárate. Anales AFA, Vol. 13, 2001.
- 2- H. Okabe, Photochemistry of small molecules. Wiley & sons. Pag. 237. 1978.
- 3- Atkinson et al., J. Phys. Chem. Ref. Data, vol 21, N° 6, 1401-1402, 1992.
- 4- G. Brasseur, J. Oelando, G. Tyndall. Atmospheric Chemistry and Global Change, Oxford University Press, Inc. USA, 1999.
- 5- Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation. 11, JPL Publications, 94-26, 1994.