过氧硝酸乙酰酯分解反应的速率常数

韦文美 郑仁慈 田燕 何天敬* 陈东明 刘凡镇

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要 在 G3MP2B3 结构优化和能量计算的基础上, 采用 RRKM 理论和疏松过渡态模型重新估算了过氧硝酸乙酰酯(PAN)的热分解反应 $\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{NO}_2(\text{R1})$ 的反应速率常数, 得到与实验值吻合的结果. 用同样的模型计算了 $\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O} + \text{NO}_3(\text{R2})$ 的反应速率常数. 结果表明, 在相同的反应条件下, R1 是主要的分解通道, R2 是次要通道, R2 的反应速率常数比 R1 的小两个数量级.

关键词: 过氧硝酸乙酰酯, G3MP2B3, RRKM 理论, 反应速率常数, 疏松过渡态

中图分类号: O643

Theoretical Studies of the Rate Constants for Peroxyacetyl Nitrate Decomposing to $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O} + \text{NO}_3$

WEI, Wen-Mei ZHENG, Ren-Hui TIAN, Yan HE, Tian-Jing* CHEN, Dong-Ming LIU, Fan-Chen

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract The rate constants for the thermal decomposition reaction of peroxyacetyl nitrate (PAN), $\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{NO}_2(\text{R1})$ were reestimated by RRKM theory and loose transition state model based on the optimized structures and energies at the G3MP2B3 level of theory and the results agree with the experiment values. Then using the same models, the rate constants for another thermal decomposition reaction of PAN, $\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O} + \text{NO}_3(\text{R2})$ were studied. In Troe's notation, the RRKM curves are presented by the following expressions for the limiting low- and high-pressure rate constants, $k_0(1) = 8.0 \times 10^{-3} \exp[-11912.8/T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_\infty(1) = 2.8 \times 10^{16} \exp[-13531.8/T] \text{ s}^{-1}$; $k_0(2) = 6.1 \times 10^{16} \exp[-13011.9/T] \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_\infty(2) = 4.0 \times 10^{16} \exp[-15463.1/T] \text{ s}^{-1}$. The results of calculation suggested that the reaction R1 is the main dissociation channel, while R2 is the minor one and the difference between the rates of the two reactions is about 10^2 at the same conditions.

Keywords: Peroxyacetyl nitrate, G3MP2B3, RRKM theory, Rate constant, Loose transition state

过氧硝酸乙酰酯(PAN)是由人造的或生物体系中的有机化合物氧化降解形成的大气成分^[1-2], 在1956年由Stephens等人^[3]首次在洛杉矶烟雾中检测到. PAN是光化学烟雾的重要氧化剂成分^[4], 在对流层中起传递 NO_x 的重要作用^[5], 并且是对流层中发生反应的含量最丰富的含氮化合物之一^[6-7]. 正是因为在大气化学中的这种中枢的作用, 科学家对PAN的全球性分布进行了广泛的测量^[6-7], 而且对它的热

化学^[5, 8-24]和光化学^[25-29]性质进行了一系列的研究. 研究表明, PAN的损失机制在对流层的上部主要是光分解, 在低层大气中($< 7 \text{ km}$)主要是热分解.

PAN中的O—N键很弱, 在热分解中它很容易断裂, 因此几乎所有早先的实验研究都表明PAN的热分解只有通过O—N键的断裂^[9-12, 14, 16-20, 24]来实现,

科学家们已经采用各种不同的方法测定了PAN的

Received: June 22, 2005; Revised: August 1, 2005. *Correspondent, E-mail: tj16@ustc.edu.cn; Tel: 0551-3607409.

国家教育部博士点基金(2002035806)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

气相热稳定性和分解反应 R1 的反应速率常数, 并得到它的阿伦尼乌斯公式^[9-14]. 在此基础上, Bridier 等人^[14]使用 Troe 等的 RRKM 算法^[30-32]得到了反应 R1 随温度和压强变化的速率表达式, 结果与实验吻合得很好.

此外, Miller 等人^[8]在理论上提出了 PAN 的另外一个热分解反应通道, 即

我们的理论研究也表明 R2 可能是除 R1 之外的另一个 PAN 热分解途径^[33]. 最近 Ahsen 等人^[15]预测, 与 O—N 键断裂的反应通道相比, O—O 键断裂反应是一个较弱的反应通道, 并且在光谱上可以证实它的初级反应产物再次分解所得的二级反应产物. 虽然理论和实验上都已经证明了 R2 是 PAN 热分解仅次于 R1 重要性的反应通道, Miller 等人^[8]也通过定性的量化计算指出 R1 和 R2 的能垒, 科学家们也已经采用各种不同的方法在理论和实验上给出了 R1 随温度和压强变化的反应速率常数并得到它的阿伦尼乌斯公式^[9-14], 但是没有任何理论或者实验进行 R2 的动力学研究, 给出它的反应速率常数.

我们基于 G3MP2B3 的理论计算, 根据 Troe 的 RRKM 计算方法, 重新估算了 R1 的反应速率常数, 得到与实验值一致的 RRKM 曲线, 并计算了 R2 的反应速率常数, 得到了它的低压和高压极限的反应速率常数的表达式, 最后给出了这两个反应的相对产率.

1 计算方法

研究表明, 以 Becke 的三参数交换泛函为基础的杂化密度泛函理论(hybrid DFT)计算所得 PAN 分子的几何结构和红外振动频率, 与实验结果吻合较好^[8,15]. 采用 B3LYP 方法, 即 Becke 的三参数非局域交换泛函^[34]与 Lee 等^[35]的非局域相关泛函的 DFT 方法, 以 6-31G(d)为基组优化了 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ 及其分解产物的几何构型, 并在同等水平上进行频率计算. 最后, 用 G3MP2B3 方法^[36]计算了 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ 分解反应的势能面. 全部计算工作用 Gaussian 03 程序包^[37]在 Pentium IV 计算机上完成.

2 RRKM 计算

使用 Troe 的 RRKM 方法^[30-32]对 PAN 热分解反应 R1 的动力学数据进行了重新估算, 并对 PAN 热分解反应 R2 的速率进行计算. Troe 的 RRKM 算法的

解析式^[30]为

$$\lg k(T, c) = \lg \{k_0(T)c / \{1 + k_0(T)c/k_\infty(T)\}\} + \lg F / \{1 + [\lg(k_0(T)c/k_\infty(T))N_c]^2\} \quad (1)$$

其中 $k_0(T)$ 和 $k_\infty(T)$ 分别是低压极限和高压极限反应速率常数. c 是反应物浓度, $N_c = 0.75 - 1.27 \lg(F_c)$, 其中 F_c 是压降曲线增宽系数, 它由微正则分解反应速率常数的能量依赖和弱碰撞效应引起. 低压极限反应速率常数表达式为

$$k_0(T) = c Z_{\text{LJ}} \beta_c \rho_{\text{vib,h}}(E_0) k_B T / Q_{\text{vib}} \exp[(-E_0)/k_B T] F_E F_{\text{anh}} F_{\text{rot}} F_{\text{rot int}} \quad (2)$$

其中 Z_{LJ} 是 Lennard-Jones 碰撞频率, β_c 是弱碰撞系数, $\rho_{\text{vib,h}}(E_0)$ 是阈能 E_0 时的振动态密度, k_B 是玻尔兹曼常数, Q_{vib} 是振动配分函数, F_E 是态密度能量依赖的修正因子, F_{anh} 表示振动的非谐性修正, F_{rot} 表示转动效应的修正因子, $F_{\text{rot int}}$ 表示内转动效应的修正因子. 高压极限反应速率常数表达式为

$$k_\infty(T) = (k_B T/h)(Q^\ddagger/Q) \exp(-E_0/k_B T) \quad (3)$$

其中 $Q^\ddagger$ 、 Q 分别是过渡态和反应物的配分函数. 参考文献[14]和[30]已给出 $k(T, c)$, k_0 和 k_∞ 公式中各项的含义及计算方法. 具体如下:

(1) 假设碰撞是在 Lennard-Jones 势下发生的, 采用 Stiel 和 Thodos 的方法^[38]和相应的临界常数^[39-40]来确定其参数. 对于 PAN, 通过以上参考文献算得 Lennard-Jones 参数^[14]是 $\sigma_{\text{LJ}} = 0.57 \text{ nm}$, $(\varepsilon/k_B)_{\text{LJ}} = 410 \text{ K}$, 其中 σ_{LJ} 是距离参数, ε 是能量参数;

(2) 因为 PAN 分解反应 R1 和 R2 均没有明显的能垒^[33], 都属于疏松过渡态类型, 因此, 它们的反应临界能量取为产物和反应物在 0 K 时的焐变, G3MP2B3 结果表明, 分解反应 R1 的临界能量 $(E_0)_1 = 118.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (即 O—N bond dissociation energy, 以下简称 BDE), R2 的 $(E_0)_2 = 132.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (即 O—O BDE);

(3) 假设疏松过渡态位于有效势能面上的最大点, 它的结构在本质上和反应分子相同. 在形成过渡态时, 对于反应 R1, 沿 O—N 键伸缩方向为反应坐标; 对于反应 R2, 沿 O—O 键伸缩方向为反应坐标. 采用 Forst 提到的确定反应类型 1 过渡态的方法^[41], 可以得到 R1 的过渡态大概位于 O—N 键伸长到 0.52 nm 处, R2 的过渡态大概位于 O—O 键伸长到 0.50 nm 处;

(4) 表 1 给出基于 B3LYP/6-31G(d) 计算的 PAN 的振动频率和转动惯量. 由于过渡态的结构疏松, 因此将 PAN 的代表二面角扭曲振动的四个最低频率

振子(见表 1)在过渡态时看成自由转子. 采用折合转动惯量的方法^[42] $I_r = I_a I_b / (I_a + I_b)$, 即自由转子的惯量 I_r 为绕自由转动轴两部分转动惯量 I_a 和 I_b 的折合值. 对于 R1 反应的过渡态, 四个自由转子计算得到的折合转动惯量分别为 1.95×10^{-38} 、 8.39×10^{-39} 、 5.30×10^{-40} 和 $5.83 \times 10^{-39} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$; R2 的分别为 1.13×10^{-38} 、 8.40×10^{-39} 、 5.26×10^{-40} 和 $6.27 \times 10^{-39} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$;

(5) 通过因子 B 来表示过渡态振动频率相对反应物的降低. 计算最初是在 $T=313.6 \text{ K}$ 时进行的, 这也是 PAN 分解反应的实验温度范围内一个最普通的温度, 此时取 $B=1$, 弱碰撞系数 $\beta_c=0.32$ (此时由 Troe, Gilbert 等^[31-32]的方法得到的 F_c 值为 0.30) 能得到很好地表示分解反应的压降曲线. 如果进一步把 B 值调整到 0.92, 计算值将会更好地与实验值吻合 (见图 1). 然后在不改变任何参数的情况下把计算的温度范围 (296.9~326.3 K) 展开, 图 1 中给出了理论拟合的温度分别为 296.9、299.5、302.6、306.4、313.6、320.9 和 326.3 K 下 PAN 分解为 $\text{PA} + \text{NO}_2$ 的曲线, 并画出了相应温度下的实验值, 两者吻合很好. 这表明 Troe 的 RRKM 计算方法具有 PAN 的动力学性质的预见性能力^[14]: 用一个温度下校准其压降曲线

表 1 G3MP2B3 理论计算的过氧硝酸乙酰酯的振动频率和内转动惯量

Table 1 Vibrational frequencies(f_v) and moments of inertia (J) of peroxyacetyl nitrate at the level of G3MP2B3

PAN		
f_v / cm^{-1}		
44.3 torsion	978.7 rock CH_3	
80.1 torsion	1006.4 rock CH_3	
94.8 torsion	1073.6 stretch CO	
97.0 torsion	1191.0 stretch O—O	
314.3	1370.4 stretch NO_2	
330.7	1420.8 deform CH_3	
370.9	1497.5 deform CH_3	
494.2	1500.1 deform CH_3	
578.2	1841.3 stretch NO_2	
611.9	1908.3 stretch C=O	
720.3 deform NO_2	3077.1 stretch CH_3	
726.4 deform NO_2	3145.1 stretch CH_3	
807.3 stretch CC	3187.5 stretch CH_3	
837.5 stretch NO		
$J / (\text{g} \cdot \text{cm}^2)$	I_A	I_B
	167.6×10^{-40}	651.1×10^{-40}
	I_C	654.8×10^{-40}

I_A , I_B and I_C are the main moments of inertia relative to the main axes of PAN.

的程序, 可以估计 PAN 分解反应的整个实验的动力学行为. 因此, 对于 R2 分解反应, 采用与 R1 反应相同的弱碰撞系数和过渡态振动频率降低因子来估算 R2 的分解反应速率常数.

3 结果与讨论

根据 Troe 的 RRKM 计算方法和以上给定的参数, 采用非线性最小二乘法得到了 R1 和 R2 的低压和高压极限的反应速率常数的表达式. 在此基础上, 研究了这两个反应在一定压强和一定温度下的分解反应速率常数.

3.1 分解反应 R1

对于分解反应 R1, Bridier 等人^[14]在 MNDO/UHF 结构优化和频率计算的基础上已经用 Troe 的 RRKM 方法^[30-32]进行了理论拟合, 我们在 B3LYP/6-31G(d) 计算的基础上在实验的浓度范围内重新拟合得到 R1 低压和高压极限的反应速率常数表达式分别为:

$$k_0(1) = 8.0 \times 10^{-3} \exp[-11912.8/T] \quad (4)$$

$$k_\infty(1) = 2.8 \times 10^{16} \exp[-13531.8/T] \quad (5)$$

表 2 中列出了计算所得 R1 高压极限的反应速率常数和阿伦尼乌斯参数及相应的实验值.

从表 2 中看出, Bridier 等人^[14]的高压极限反应速率常数的指前因子对数值是 16.6, 阿伦尼乌斯活化能是 $(113.4 \pm 2.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 我们拟合的结果分别是 16.4 和 $112.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 两者吻合较好. 从此表还可以看出, 由于实验方法和条件的不同, 对于 R1 反应, 不同人得到的实验值不尽相同, 尽管这样, 除了 Cox 等人^[12]的实验外, 其他人^[9-11, 13-14]及我们的计算结果都表明 R1 反应的指前因子达到了 10^{16} s^{-1} 数量级甚至

图 1 不同温度下 R1 的分解反应速率常数随压强变化曲线

Fig.1 Pressure dependence of total rate constants for the reaction R1 at different temperatures

The points are experimental values reported by Bridier *et al.*^[14]

表 2 过氧硝酸乙酰酯热分解反应 R1 和 R2 的高压极限的反应速率常数与实验值的比较

Table 2 Thermal decomposition rates for R1 and R2 of peroxyacetyl nitrate at the high pressure limit and compare with reported results

Reaction	T / K	$\lg(A / s^{-1})$	$E_a / (kJ \cdot mol^{-1})$	$10^4 k_{298} / s^{-1}$	Ref.
R1	283~343	16.4	112.5	3.5	This work
	303~323	17.4 ± 0.4	119.2 ± 2.1	3.1	[9]
	283~313	16.4 ± 0.2	112.5 ± 2.5	4.2	[10]
	288~298	16.2 ± 1.6	112.5 ± 8.8	3.0	[11]
	294~328	14.9 ± 0.6	104.2 ± 3.3	4.3	[12]
	298~313	16.3 ± 0.6	112.5 ± 3.8	3.7	[13]
	296~314	16.6	113.4 ± 2.92	5.3	[14]
R2	283~343	16.6	128.4	8.9×10^{-3}	This work

更大, 远大于有经典过渡态的一般反应($10^{13} s^{-1}$), 这表明 PAN 分解成 $PA+NO_2$ 经历了一个疏松过渡态的过程. 此外, 对比表 2 中 298 K 时的 R1 实验分解速率: 3.1×10^{-4} , 4.2×10^{-4} , 3.0×10^{-4} , 4.3×10^{-4} , 3.7×10^{-4} 和 $5.3 \times 10^{-4} s^{-1}$, 考虑到实验本身的误差及不确定性, 在 298 K 时的 $3.5 \times 10^{-4} s^{-1}$ 还是比较好的.

使用以上得到的 $k_0(1)$, $k_\infty(1)$ 及 $k(T,c)$ 的表达式分别计算了在压强为 1.0×10^3 和 8.0×10^4 Pa 下, 温度为 283~343 K 时过氧硝酸乙酰酯(PAN)的热分解反应 R1 的反应速率常数, 并和 Bridier 等^[14]测得的实验值进行了比较, 结果绘在图 2 中.

从图 2 可以看到温度的变化对 R1 的反应速率常数影响很大, 并且随着温度升高, R1 的反应速率常数逐渐增加, 拟合结果与实验值吻合得很好. 同样, 为了更清楚地看到 R1 反应随反应压强的变化规律, 我们还绘出了 298 K 压强范围为 $1.0 \times 10^3 \sim$

1.3×10^5 Pa 时 R1 分解反应速率常数随压强变化曲线(见图 3).

由图 3 可以看到, 在 1.0×10^5 Pa 的实验条件下, 反应速率常数已经接近最大值, 在 4.8×10^3 Pa 左右反应速率常数达到最大值的一半. 总之, 对于象 PAN 这样大又没有经典过渡态的分子, 用严格的 RRKM 处理是不现实和不大可能的, 这时, Troe 的 RRKM 计算方法不失为一种有效的处理方法, 它虽然有一些经验参数, 但因为考虑了很多效应的修正, 能够得到和实验值吻合很好的结果.

3.2 分解反应 R2

在对 R1 的反应速率常数进行计算的基础上, 对 R2 的反应速率常数也进行了类似的计算. 在文献 [14] 的实验条件范围内用非线性最小二乘法拟合, 得到 R2 低压和高压极限的反应速率常数表达式分别为

$$k_0(2) = 6.1 \times 10^{-3} \exp[-13011.9/T] \quad (6)$$

$$k_\infty(2) = 4.0 \times 10^{16} \exp[-15463.1/T] \quad (7)$$

对比 R1 高压极限的反应速率常数指前因子, 发现 R2 的与 R1 的基本处于同一量级 ($10^{16} s^{-1}$), 这说明 PAN 分解生成 $CH_3C(O)O+NO_3$ 是一个经历疏松过渡态的过程; 但是 R2 拟合得到的阿伦尼乌斯活化能是 $128.4 kJ \cdot mol^{-1}$, 比 R1 的 $112.5 kJ \cdot mol^{-1}$ 大了 $15.9 kJ \cdot mol^{-1}$, 直接原因是 PAN 中 O—O 的 $132.6 kJ \cdot mol^{-1}$ 比 O—N 的 BDE($118.8 kJ \cdot mol^{-1}$) 大(G3MP2B3 的结果). 较大的断键能直接对应着较大反应能垒, 而较大的反应能垒直接导致了 R2 的高压极限的反应速率常数比 R1 的低得多, 例如, 表 2 列出的结果表明, 298 K 时的 R1 高压实验分解速率为 $10^{-4} s^{-1}$ 量级, 而同样温度 8.0×10^4 Pa 气压下 R2 的反应速率常数只有 $8.9 \times 10^{-7} s^{-1}$. 也由于这个原因, R2 的低压

图 2 在 1.0×10^3 和 8.0×10^4 Pa 压强下 PAN 分解反应 R1 的阿伦尼乌斯曲线

Fig.2 Arrhenius plots for the decomposition reaction R1 of PAN at the pressure of 1.0×10^3 and 8.0×10^4 Pa

The points are experimental values reported by Bridier *et al.*^[14]

图3 298 K 时 R1 分解反应速率常数随压强变化曲线
Fig.3 Pressure dependence of total rate constants for the reaction R1 at 298 K

图5 298 K 时 R2 分解反应速率常数随压强变化曲线
Fig.5 Pressure dependence of total rate constants for the reaction R2 at 298 K

极限的反应速率常数也比 R1 的低得多。

图4给出在 1.0×10^3 和 8.0×10^4 Pa 压强下, 温度为 283~343 K 时 PAN 分解反应 R2 的速率常数随温度变化的曲线。图4表明, 温度的变化对 R2 的反应速率常数影响同样很大, 并且随着温度升高, R2 的反应速率常数也逐渐增加。对比图2和图4, 发现 R2 分解反应的速率不管在低压和高压下都只有 R1 的百分之一左右。这说明 PAN 的热分解主要以 R1 通道为主, R2 为次要反应通道; 反应生成产物以 PA+NO₂ 为主, CH₃C(O)O+NO₃ 的生成占的比率很少。同时又由于生成物 CH₃C(O)O 和 NO₃ 的热不稳定性^[15], CH₃C(O)O 自由基比较容易分解为 CH₃ 和 CO₂, NO₃ 具有很高的反应活性, 能够很快地和大气成分反应而生成 NO₂(NO₃+RH/CO/O₃/H₂O $\cdots$ →NO₂+其它产物), 这可能是长期以来 PAN 热分解实验^[9-12, 14, 16-20, 24]都只观察到 NO₂ 产物的重要原因。虽然 R2 的反应速率

图4 在 1.0×10^3 和 8.0×10^4 Pa 压强下 PAN 分解反应 R2 的阿伦尼乌斯曲线
Fig.4 Arrhenius plots for the decomposition reaction R2 of PAN at the pressure of 1.0×10^3 and 8.0×10^4 Pa

常数相对反应 R1 很小, 但最近 Ahsen 等人^[15]采用光谱检测的方法证实 R2 的初级反应产物再次分解所得的二级反应产物, 这说明 R2 反应也是可以发生并且可以间接观测的。图5给出 298 K 时 R2 的分解反应速率常数随压强变化曲线。

从图5可看出, 这个温度下的高压反应速率常数约为 $1.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 在 1.0×10^4 Pa 左右反应速率常数达到最大值的一半。

4 结 论

在 G3MP2B3 结构优化和能量计算的基础上, 采用 Troe 的 RRKM 计算方法, 用理论和疏松过渡态模型计算了过氧硝酸乙酰酯热分解反应通道 R1 和 R2 分别随温度和压强变化的反应速率常数, 得到低压和高压极限速率常数表达式(4)~(7)。计算结果表明, R1 是主要的分解通道, R2 是次要通道, R2 的反应速率常数比 R1 的小两个数量级。

References

- 1 Stephens, E. R. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **1969**, **1**: 119
- 2 Roberts, J. M. *Atmos. Environ. A*, **1990**, **24**: 243
- 3 Stephens, E. R.; Hanst, P. L.; Doerr, R. C.; Scott, W. E. *Ind. Chem. Eng.*, **1956**, **48**: 1498
- 4 Taylor, O. C. *J. Air Pollu. Contr. Assoc.*, **1969**, **19**: 347
- 5 Stephan, S.; David, J. K.; Kerr, J. A. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, **101**: 55
- 6 Singh, H. B.; Salas, L. J.; Viezee, W. *Nature*, **1986**, **321**: 588
- 7 Ridley, B. A.; Shetter, J. D.; Gandrud, B. W.; Salas, L. J.; Singh, H. B.; Carroll, M. A.; Hubler, G.; Albritton, D. L.; Hastie, D. R.; Schiff, H. I.; Mackay, G. I.; Karechi, D. R.; Davis, D. D.;

- Bradshaw, J. D.; Rodgers, M. O.; Sandholm, S. T.; Torres, A. L.; Condon, E. P.; Gregory, G. L.; Beck, S. M. *J. Geophys. Res. (D7)*, **1990**, **95**: 10179
- 8 Miller, C. E.; Lynton, J. I.; Keevil, D. M. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**: 11451
- 9 Roberts, J. M.; Bertman, S. B. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1992**, **24**: 297
- 10 Tuazon, E. C.; Carter, W. P. L.; Atkinson, R. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**: 2434
- 11 Grosjean, D.; Grosjean, E.; Williams, II E. L. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **1994**, **44**: 391
- 12 Cox, R. A.; Roffey, M. *J. Environ. Sci. Technol.*, **1977**, **11**: 900
- 13 Hendry, D. G.; Kenley, R. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, **99**: 3198
- 14 Bridier, I.; Caralp, F.; Loirat, H.; Lesclaux, R.; Veyret, B.; Becker, K. H.; Reimer, A.; Zabel, F. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**: 3594
- 15 Ahsen, S. V.; Willner, H.; Francisco, J. S. *J. Chem. Phys.*, **2004**, **121**: 2048
- 16 Nieboer, H.; Duyzer, J. H. Photochemical smog formation in the Netherlands. Dutch; Guicherit R, TNO Research Institute for Environmental Hygiene, 1978:89
- 17 Schurath, U.; Wipprecht, V. Proceedings of the First European Symposium on Physio-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants, Version B. Ispra, Italy: Ott, H.(Ed.), Commission of the European Communities, 1979
- 18 Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Calvert, J. G. *Atmos. Environ. A*, **1992**, **26**: 3111
- 19 Sehested, J.; Christensen, L. K.; Mogelberg, T.; Nielsen, O. J.; Wallington, T. J.; Guschin, A.; Orlando, J. J.; Tyndall, G. S. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 1779
- 20 Kirchner, F.; Mayer-Figge, A.; Zabel, F.; Becker, K. H. *Int. J. Chem. Kinet.*, **1999**, **31**: 127
- 21 Mhin, B. J.; Chang, W. Y. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**: 2613
- 22 Domalski, E. S. *Environ. Sci. Technol.*, **1971**, **5**: 443
- 23 Jursic, B. S. *THEOCHEM*, **1996**, **370**: 65
- 24 Zabel, F. *Z. Phys. Chem.*, **1995**, **188**: 119
- 25 Harwood, M. H.; Roberts, J. M.; Frost, G. J.; Ravishankara, A. R.; Burkholder, J. B. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**: 1148
- 26 Mazely, T. L.; Friedl, R. R.; Sander, S. P. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 8162
- 27 Mazely, T. L.; Friedl, R. R.; Sander, S. P. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, **101**: 7090
- 28 Kleindienst, T. E. *Res. Chem. Intermed.*, **1994**, **20**: 335, and references cited therein.
- 29 Kasting, J. F.; Singh, H. B. *J. Geophys. Res. (D12)*, **1986**, **91**: 13239
- 30 Gardiner, Jr. W. C.; Troe, J. Combustion chemistry. New York: Springer-Verlag, 1984
- 31 Troe, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1983**, **87**: 161
- 32 Gilbert, R. G.; Luther, K.; Troe, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1983**, **87**: 169
- 33 Wei, W. M.; Tan, W.; Zheng, R. H.; He, T. J.; Chen, D. M.; Liu, F. *C. Chem. Phys.*, **2005**, **312**: 241
- 34 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- 35 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**: 785
- 36 Baboul, A. G.; Curtiss, L. A.; Redfern, P. C.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.*, **1999**, **110**: 7650
- 37 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03. Revision B.03. Pittsburgh, PA:Gaussian, Inc., 2003
- 38 Stiel, L. I.; Thodos, G. *J. Chem. Eng. Data*, **1962**, **7**: 234
- 39 Bruckmann, P. W.; Willner, H. *Environ. Sci. Technol.*, **1983**, **17**: 352
- 40 Reid, R. C.; Sherwood, T. K. The properties of gases and liquids. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1996
- 41 Forst, W. Theory of unimolecular reaction. New York: Academic Press, 1973
- 42 Caralp, F.; Lesclaux, R.; Rayez, M. T.; Rayez, J. C.; Forst, W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1988**, **84**: 569