$C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与若干不饱和碳氢化合物反应的温度效应

胡仁志 张 群* 陈 旻*

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

摘要: 运用脉冲激光光解-激光诱导荧光(PLP-LIF)的方法研究了 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与若干不饱和碳氢化合物(C_2H_4 (k_1), C_2H_2 (k_2), C_3H_6 (k_3)和 $2-C_4H_8$ (k_4))气相反应的温度效应. 在 298–673 K 的温度范围内, 获得了这些反应的双分子反应速率常数. 获得的速率常数可以用 Arrhenius 公式表达如下: $k_1(T)=(4.53\pm0.05)\times10^{-11}\exp[(196.41\pm5.20)/T]$, $k_2(T)=(3.94\pm0.04)\times10^{-11}\exp[(143.04\pm4.28)/T]$, $k_3(T)=(7.96\pm0.17)\times10^{-11}\exp[(185.10\pm8.86)/T]$, $k_4(T)=(1.04\pm0.02)\times10^{-10}\exp[(180.34\pm7.67)/T]$, 误差为 $\pm2\sigma$. 由获得的双分子反应速率常数及其所呈现的负温度效应, 在 298–673 K 温度范围内, $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基和这些不饱和碳氢化合物的反应遵循加成机理.

关键词: $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基; 激光诱导荧光; 速率常数; 温度效应

中图分类号: O643

Temperature Dependence of Reactions of $C_2(a^3\Pi_u)$ Radical with Several Unsaturated Hydrocarbons

HU Ren-Zhi ZHANG Qun* CHEN Yang*

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract: We studied the temperature dependence on the gas phase reactions of the $C_2(a^3\Pi_u)$ radical with several unsaturated hydrocarbons (C_2H_4 (k_1), C_2H_2 (k_2), C_3H_6 (k_3), and $2-C_4H_8$ (k_4)) by means of pulsed laser photolysis-laser induced fluorescence (PLP-LIF) technique. The bimolecular rate constants for these reactions were obtained in the temperature range of 298–673 K. The obtained kinetics data were used to derive the following Arrhenius expressions: $k_1(T)=(4.53\pm0.05)\times10^{-11}\exp[(196.41\pm5.20)/T]$, $k_2(T)=(3.94\pm0.04)\times10^{-11}\exp[(143.04\pm4.28)/T]$, $k_3(T)=(7.96\pm0.17)\times10^{-11}\exp[(185.10\pm8.86)/T]$, and $k_4(T)=(1.04\pm0.02)\times10^{-10}\exp[(180.34\pm7.67)/T]$, where all error estimates are $\pm2\sigma$ and represent the precision of the fit. The observed bimolecular rate constants along with the negative temperature dependences of $k(T)$ allow us to reach a conclusion that the reactions of $C_2(a^3\Pi_u)$ with these unsaturated hydrocarbons in the temperature range of 298–673 K proceed *via* an addition mechanism.

Key Words: $C_2(a^3\Pi_u)$ radical; Laser induced fluorescence; Rate constant; Temperature dependence

C_2 自由基被认为广泛存在于各种各样的环境中, 如碳氢化合物火焰^[1]、恒星大气层^[2–3]、彗星^[4]、恒星周包层^[5]、星际云^[6–7]、等离子体^[8–9]等. C_2 自由基是一种比较独特的自由基物种, 其电子基态($X^1\Sigma_g^+$)和

第一电子激发态($a^3\Pi_u$)仅相距约 610 cm^{-1} ^[10]. 处于这两个电子态的 C_2 自由基可经由 Mulliken 带($D^1\Sigma_u^+-X^1\Sigma_g^+$)和 Swan 带($d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$)^[11]加以甄别和探测, 这就为我们提供了一个研究 $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ 及 $C_2(a^3\Pi_u)$ 化学反

Received: April 7, 2010; Revised: May 7, 2010; Published on Web: August 3, 2010.

*Corresponding authors. ZHANG Qun, Email: qunzh@ustc.edu.cn. CHEN Yang, Email: yangchen@ustc.edu.cn; Tel: +86-551-3606619; Fax: +86-551-3607084.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20673107, 20873133), National Key Basic Research Program of China (973) (2007CB815203, 2010CB923302), and Funds of the Chinese Academy of Sciences for Key Topics in Innovation Engineering (KJX2-YW-N24). 国家自然科学基金(20673107, 20873133), 国家重点基础研究发展规划项目(973)(2007CB815203, 2010CB923302)及中国科学院知识创新工程(KJX2-YW-N24)资助

应动力学的机会.

自上世纪 70 年代末以来, C_2 自由基与碳氢化合物和无机小分子等的反应动力学在室温及以上已被广泛研究^[12-29]. 最近我们在 298–673 K 温度范围内研究了 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与小分子饱和烷烃反应的温度效应^[30]. 近几年来, 对 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与其他物种反应的温度效应的研究有转向低温的趋势. 如 Daugey 等^[31]研究了 C_2 与乙炔、丙炔、丙二烯和丙烷在 77–296 K 范围内反应的温度效应; Páramo 等^[32-33]研究了 C_2 与甲烷、乙炔、乙烯、乙烷、丙烷、 O_2 和 NO 在 24–300 K 范围内反应的温度效应. 然而在室温以上, C_2 与烯炔分子反应的温度效应的研究仍很缺乏. 就我们所知, 目前仅见 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙烯反应的温度效应的报道^[20,23], 其与乙炔、丙烯、2-丁烯反应的温度效应至今未见报道.

本文研究了 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与乙烯、乙炔、丙烯和 2-丁烯(顺式占 74%) 在 298–673 K 温度范围内的反应动力学, 获得了它们的双分子反应速率常数及温度关系.

1 实验

反应腔体为一套典型的脉冲激光光解-激光诱导荧光(PLP-LIF)装置, 详细描述见我们前期的工作^[26-30]. $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基是由 266 nm 的激光(Nd:YAG 四倍频, INDI-40-1, Spectra Physics, USA, 单脉冲能量 5.5 mJ, 重复频率 10 Hz)光解四氯乙烯(C_2Cl_4)产生的. 光解光由一个焦距为 500 mm 的石英透镜聚焦到反应腔体的中心, 检测光是由 Nd:YAG (GCR-170, Spectra Physics, USA)泵浦的染料激光器(Sirah, Spectra Physics, USA)输出的可调谐激光(单脉冲能量 1.5 mJ, 重复频率 10 Hz). 光解光和检测光共线并相向地通过反应腔体. 为了减小杂散光对实验的影响, 这两束光在腔体内都通过一系列的光阑, 并且检测光的直径被限制在 1 mm. 516.5 nm 检测光用于激发 $C_2(a^3\Pi_u)$ Swan ($d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$) 的(0,0)带^[11], $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基的浓度则通过(0,1)带的激光诱导荧光探测. 发射的荧光由光电倍增管(R928, Hamamatsu, Japan)接收, 信号输入到一台数字存储示波器(TDS 380, Tektronix, USA), 平均 256 次后输入电脑进行分析和处理. 一个数字延迟脉冲发生器(DG535, Stanford Research, USA)被用来改变光解光和检测光之间的时间延迟. 反应腔体的温度由一个数字控温仪(AI-708P, 厦门宇电自动化)控制在 298–673 K 温度范围

内(精度约 0.5 K), 并由一个安装于反应腔体中心附近几毫米处的 K 型热电偶探头监测.

实验时, 三路进气(C_2Cl_4 /Ar, 反应物/Ar 和纯 Ar)由三个质量流量控制器(D07-7A/2M, 北京七星华创)分别控制, 缓慢地进入反应腔体. 反应物(R)分子的浓度[R]可由下式计算:

$$[R]=7.25\times 10^{16}\frac{p}{T}\frac{x_{R/Ar}f_{R/Ar}}{f_{total}} \quad (1)$$

式中 p 和 T 分别是腔体内气体的压力(Pa)和温度(K), $f_{R/Ar}$ 和 f_{total} 分别是 R/Ar 和所有气体的进气速度, $x_{R/Ar}$ 是反应物在预配气体中的体积百分含量. 所有实验都是在腔内总压为 1267 Pa, 温度在 298–673 K 的范围内保持稳定流速的条件下进行的. 由 266 nm 聚焦光解 C_2Cl_4 产生的 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基的转动温度很高^[26-30], 使用 Ar 载气一方面是为了弛豫反应物和初生的 $C_2(a^3\Pi_u)$ 的量子态分布, 另一方面是为了减缓 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基和反应物的扩散速度. 实验表明, $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基经过 8 μ s 后弛豫到室温^[26-30], 故我们的动力学数据均采集于 8 μ s 之后.

实验用到的试剂如下: C_2Cl_4 (>98%, 中国医药集团上海化学试剂公司), C_2H_4 (99.9%, 南京特种气体厂), C_3H_6 (99.9%, 南京特种气体厂), 2- C_4H_8 ($\geq 99\%$, Aldrich, USA), C_2H_2 (99.95%, 南京特种气体厂), 所有反应物样品都在真空架上经过三次低温减压去气和蒸馏纯化, Ar(99.999%, 南京特种气体厂)未进一步纯化.

2 结果与讨论

与我们以前的工作^[26-30]相似, 为了满足假一级反应条件, 在实验过程中保持前置气体 C_2Cl_4 的分压比反应物的分压低很多. 例如, 在 323 K, 前置气体 C_2Cl_4 分子的数密度约为 5.13×10^{13} molecules $\cdot$ cm^{-3} , 反应物分子的数密度在 2.72×10^{14} – 1.22×10^{15} molecules $\cdot$ cm^{-3} 范围内. 在此条件下, $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基的激光诱导荧光强度(I)与反应时间(>8 μ s)的关系为:

$$I=I_0\exp(-k't) \quad (2)$$

其中 I_0 为反应开始时 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基的激光诱导荧光强度, k' 为包含所有过程的假一级反应速率常数, t 为光解光与检测光之间的时间延迟. 作为例子, 图 1 为假一级近似下 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基在 523 K 与 3.92×10^{14} molecules $\cdot$ cm^{-3} 浓度 C_2H_4 反应的激光诱导荧光强度随时间的变化. 改变反应物的浓度, 通过公式

(2)可获得相应浓度的 k' 值.

根据假一级近似的结果,在一定浓度下的 k' 满足下式:

$$k'=k[R]+k_n \tag{3}$$

式中 k 是 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与反应物反应的双分子反应速率常数, k_n 是除反应物外其它过程对 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基的消耗速率.对(3)式线性最小二乘法拟合可得 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与反应物反应的双分子反应速率常数.图2给出了 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与 C_2H_4 、 $2-C_4H_8$ 、 C_2H_2 在573 K的温度下反应的假一级速率常数 k' 与它们浓度的关系,可以看出都满足好的线性关系,直线的斜率代表了双分子反应速率常数.

表1给出了在298–673 K范围内测得的 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与 C_2H_4 、 C_3H_6 、 $2-C_4H_8$ 和 C_2H_2 反应的双分子反应速率常数,单位为 $10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,所列误差为 2σ (σ 为标准偏差).

对 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙烯的反应,双分子反应速率常数(k_1)与温度的关系如图3所示.可以看出,就常温下的速率常数而言,我们的实验结果 $(8.74 \pm 0.20) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 与Páramo等^[33]的结果 $(9.7 \pm 1.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 符合得很好,但仅为Reisler等^[15]所给结果 $(17 \pm 2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 的一半,也比Donnelly等^[13]的结果 $(14.4 \pm 0.6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 小约40%.实验结果的差异可能是由于实验条件的不同,Reisler等^[15]使用红外多光子解离产生 $C_2(a^3\Pi_u)$ 会使乙烯升温和分解,Donnelly等^[13]则使用193 nm双光子光解乙烯产生 $C_2(a^3\Pi_u)$.对实验数据使用Arrhenius公式进行拟合,得到:

$$k_1(T)=(4.53 \pm 0.05) \times 10^{-11} \exp[(196.41 \pm 5.20)/T] \tag{4}$$

图1 典型的 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基激光诱导荧光衰减曲线
Fig.1 Typical laser-induced fluorescence (LIF) decay trace for $C_2(a^3\Pi_u)$

$p_{\text{total}}=1267 \text{ Pa}$; The solid curve is an exponential fit of the experimental data.

图2 假一级近似速率常数(k')与 C_2H_4 、 $2-C_4H_8$ 、 C_2H_2 浓度的关系图

Fig.2 Plots of pseudo-first-order rate constants (k') versus the concentrations of C_2H_4 , $2-C_4H_8$, and C_2H_2 at 573 K

$p_{\text{total}}=1267 \text{ Pa}$; The solid lines are linear least-squares fits of the experimental data.

可以看出,实验结果满足很好的线性关系.负活化能的出现表明该反应沿反应坐标方向没有能垒.这也说明 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙烯分子反应可能是加成而非抽氢的过程.Pasternack等^[20]研究了在320–511 K温度范围内 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙烯反应的温度效应,他们认为反应速率在 $(12.2 \pm 0.5) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内,对温度的依赖不明显.Becker等^[23]在298–1000 K范围内仅测了三个温度下的速率常数,他们认为 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙烯分子反应的速率常数与温度的依赖也不明显,大约为 $(9.5 \pm 1.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.但是,从Becker等^[23]在298–500 K范围内获得的实验数据以及Pasternack等^[20]在320–511 K范围内获得的温度依赖关系(结合Donnelly等^[13]在常温下的结

表1 在298–673 K温度范围内, $C_2(a^3\Pi_u)$ 与 C_2H_4 、 C_3H_6 、 $2-C_4H_8$ 和 C_2H_2 反应的双分子反应速率常数($10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Table 1 Bimolecular rate constants k ($10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) for reactions of $C_2(a^3\Pi_u)$ with C_2H_4 , C_3H_6 , $2-C_4H_8$ and C_2H_2 over the temperature range 298–673 K

T/K	C_2H_4	C_3H_6	$2-C_4H_8$	C_2H_2
298	8.74 ± 0.20	14.82 ± 0.30	19.22 ± 0.26	6.38 ± 0.12
323	8.29 ± 0.22	14.09 ± 0.24	18.08 ± 0.33	6.12 ± 0.14
373	7.69 ± 0.12	13.10 ± 0.16	16.81 ± 0.43	5.78 ± 0.08
423	7.19 ± 0.16	12.34 ± 0.24	15.94 ± 0.27	5.54 ± 0.10
473	6.89 ± 0.18	11.76 ± 0.20	15.17 ± 0.24	5.34 ± 0.08
523	6.59 ± 0.20	11.35 ± 0.20	14.62 ± 0.16	5.20 ± 0.12
573	6.39 ± 0.10	11.03 ± 0.14	14.23 ± 0.25	5.06 ± 0.10
623	6.22 ± 0.12	10.71 ± 0.22	13.90 ± 0.17	4.96 ± 0.04
673	6.05 ± 0.08	10.46 ± 0.14	13.53 ± 0.18	4.87 ± 0.08

The error bars represent standard deviation $\pm 2\sigma$ estimates of the total experimental error.

果)可以看出, $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙烯分子反应确实有比较小的负温度效应, 这与我们的实验结果比较吻合. Páramo 等^[33]研究了 24–300 K 范围内 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙炔反应的温度依赖关系, 他们发现在 87–200 K 之间存在负温度效应. 我们还发现 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙烯的反应速率比相应温度下与乙烷^[30]反应速率约大一个量级, 而且有不同的温度依赖关系, 说明它们的反应机理是不同的.

Páramo^[33]和 Daugey^[31]等研究了 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙炔反应速率常数(k_2)在低温(< 300 K)时的温度依赖关系, 但是对于室温以上的温度效应研究未见报道. 我们在 298–673 K 温度范围内研究的 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙炔反应的双分子反应速率常数与温度的关系如图 3 所示. 可以看出, 就常温下的速率常数而言, 我们的实验结果($(6.38 \pm 0.12) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)与 Páramo 等^[33]的结果($(8.7 \pm 1.1) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)符合得较好, 但比 Donnelly 等^[13]的结果($(9.6 \pm 0.3) \times 10^{-11} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)和 Becker 等^[23]的结果($(10 \pm 1) \times 10^{-11} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)小约 35%. 如上讨论, 实验结果的差异可能是由于实验条件的不同. 对实验数据采用 Arrhenius 公式进行拟合, 得到:

$$k_2(T) = (3.94 \pm 0.04) \times 10^{-11} \exp[(143.04 \pm 4.28)/T] \quad (5)$$

实线是拟合的结果, 数据满足很好的线性关系. 在整个温度范围内, 随着温度的升高反应速率常数减小, 表现出负的温度依赖关系. Páramo 等^[33]研究了在 24–300 K 的温度范围内 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙炔反应, 发现也表现出负的温度依赖关系. 同样, $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙炔的反应速率比相应温度下与乙烷^[30]的反应速率

图3 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与 C_2H_4 和 C_2H_2 反应的双分子速率常数(k)与温度倒数($1/T$)的半对数关系图

Fig.3 An Arrhenius plot of the bimolecular rate constants k versus $1/T$ for the reaction of $C_2(a^3\Pi_u)$ with C_2H_4 and C_2H_2

Solid lines are linear least-squares fits of the experimental data.

约大一个量级, 而和与乙烯的反应速率差不多, 这说明 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙烯和乙炔反应的机理是相同的, 而与乙烷反应的机理是不同的.

为了进一步了解 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与烯烃反应的温度依赖关系, 在 298–673 K 温度范围内, 我们继续研究了 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与丙烯和 2-丁烯(顺式占 74%)反应的双分子速率常数与温度的依赖关系.

我们获得了常温下 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与丙烯(k_3)和 2-丁烯(k_4)反应的速率常数, 并且研究了它们的温度效应, 实验结果如图 4 所示. 对实验数据使用 Arrhenius 公式进行拟合, 得到:

$$k_3(T) = (7.96 \pm 0.17) \times 10^{-11} \exp[(185.10 \pm 8.86)/T] \quad (6)$$

$$k_4(T) = (1.04 \pm 0.02) \times 10^{-10} \exp[(180.34 \pm 7.67)/T] \quad (7)$$

实线是拟合的结果, 数据满足很好的线性关系. 与乙烯的反应一样, $C_2(a^3\Pi_u)$ 与丙烯和 2-丁烯反应也都呈现负的温度效应. 为了方便对比, 我们把 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙烯反应的结果也示于图 4 中. 我们发现, 三个反应通过 Arrhenius 公式进行拟合得到的活化能也非常接近; 在相同的温度下, $k_4(T) > k_3(T) > k_1(T)$, 这是因为 $C_2(a^3\Pi_u)$ 具有很强的电子亲和势(3.27 eV)^[34], 当 $C_2(a^3\Pi_u)$ 接近不饱和碳氢化合物时, 由于 Π 键的存在, 会诱导产生很大的偶极矩, 诱导偶极矩在两个反应物分子间产生很强的吸引力, 所以反应速率常数的大小依赖于在反应入口通道产生的诱导偶极矩的强弱^[35]. 由于诱导偶极矩的强弱顺序对我们所研究的不饱和碳氢化合物表现为 2-丁烯 > 丙烯 > 乙烯, 因此 $k_4(T) > k_3(T) > k_1(T)$.

$C_2(a^3\Pi_u)$ 与我们研究的烯炔烃反应的速率都非

图4 $C_2(a^3\Pi_u)$ 自由基与 C_2H_4 , C_3H_6 和 2- C_4H_8 反应的双分子速率常数(k)与温度($1/T$)的半对数关系图

Fig.4 An Arrhenius plot of the bimolecular rate constants k versus $1/T$ for the reaction of $C_2(a^3\Pi_u)$ with C_2H_4 , C_3H_6 , and 2- C_4H_8

Solid lines are linear least-squares fits of the experimental data.

常接近理想气体碰撞频率, 且都显示负的温度效应, 这表明反应机理应该是 $C_2(a^3\Pi_u)$ 加成到碳碳双键或三键上^[36-38]. Gu 等^[39-40]通过交叉分子束实验和从头计算的方法认为, $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙烯的反应是一个加成-消除的过程, 主要产物是 $i\text{-C}_4\text{H}_3$ 自由基和氢原子,

Kaiser^[41-42]和 Leonori^[43]等通过交叉分子束实验认为, $C_2(a^3\Pi_u)$ 与乙炔反应也是加成-消除的过程, 反应产物是 C_4H 自由基和氢原子,

没有观察到 C_4 自由基和氢气; Kaiser 等^[39,41-42,44-45]的理论计算支持了这种结果, 并且证实这是一个无能垒的过程. 这种加成-消除的过程也已在其它的含碳自由基例如 CH 和 CN^[46-48]与不饱和碳氢化合物的反应中被观察到.

3 结 论

采用 PLP-LIF 方法对 $C_2(a^3\Pi_u)$ 与 C_2H_4 (k_1), C_2H_2 (k_2), C_3H_6 (k_3) 和 $2\text{-C}_4\text{H}_8$ (k_4) 的反应进行了研究, 获得了它们在 298–673 K 温度范围内的双分子反应速率常数(单位为 $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$):

$$k_1(T) = (4.53 \pm 0.05) \times 10^{-11} \exp[(196.41 \pm 5.20)/T] \\ k_2(T) = (3.94 \pm 0.04) \times 10^{-11} \exp[(143.04 \pm 4.28)/T] \\ k_3(T) = (7.96 \pm 0.17) \times 10^{-11} \exp[(185.10 \pm 8.86)/T] \\ k_4(T) = (1.04 \pm 0.02) \times 10^{-10} \exp[(180.34 \pm 7.67)/T]$$

在相同的温度下, $C_2(a^3\Pi_u)$ 与所研究的三种烯烃的反应速率表现为 $k_4(T) > k_3(T) > k_1(T)$. 这些反应都呈现出负的温度效应, 支持了加成反应机理.

References

- Baronovski, A. P.; McDonald, J. R. *J. Chem. Phys.*, **1977**, **66**: 3300
- McKellar, A. J. R. *Astron. Soc. Can.*, **1960**, **54**: 97
- Brault, J. W.; Delbouille, L.; Grevesse, N.; Roland, G.; Sauval, A. J.; Testerman, L. *Astron. Astrophys.*, **1982**, **108**: 201
- A'Hearn, M. F.; Millis, R. C.; Schleicher, D. O.; Osip, D. J.; Birch, P. V. *Icarus*, **1995**, **118**: 223
- Bakker, E. J.; van Dishoeck, E. F.; Waters, L. B. F. M.; Schoenmaker, T. *Astron. Astrophys.*, **1997**, **323**: 469
- Cecchi-Pestellini, C.; Dalgarno, A. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **2002**, **331**: L31
- Oka, T.; Thorburn, J. A.; McCall, B. J.; Friedman, S. D.; Hobbs, L. M.; Sonnentrucker, P.; Welty, D. E.; York, D. G. *Astrophys. J.*, **2003**, **582**: 823
- Rennick, C. J.; Smith, J. A.; Ashfold, M. N. R.; Orr-Ewing, A. J. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **383**: 518
- Gordillo-Vazquez, F. J.; Albella, J. M. *J. Appl. Phys.*, **2003**, **94**: 6085
- Ballik, E. A.; Ramsay, D. A. *Astrophys. J.*, **1963**, **137**: 84
- Herzberg, G. *Molecular spectra and molecular structure I. Spectra of diatomic molecules*. Princeton: van Nostrand, 1950
- Krause, H. F. *J. Chem. Phys.*, **1979**, **70**: 3871
- Donnelly, V. M.; Pasternack, L. *Chem. Phys.*, **1979**, **39**: 427
- Pasternack, L.; McDonald, J. R. *Chem. Phys.*, **1979**, **43**: 173
- Reisler, H.; Mangir, M.; Wittig, C. *J. Chem. Phys.*, **1979**, **71**: 2109
- Reisler, H.; Mangir, M.; Wittig, C. *Chem. Phys.*, **1980**, **47**: 49
- Mangir, M. S.; Reisler, H.; Wittig, C. *J. Chem. Phys.*, **1980**, **73**: 829
- Reisler, H.; Mangir, M. S.; Wittig, C. *J. Chem. Phys.*, **1980**, **73**: 2280
- Pasternack, L.; Baronovski, A. P.; McDonald, J. R. *J. Chem. Phys.*, **1980**, **73**: 3508
- Pasternack, L.; Pitts, W. M.; McDonald, J. R. *Chem. Phys.*, **1981**, **57**: 19
- Pitts, W. M.; Pasternack, L.; McDonald, J. R. *Chem. Phys.*, **1982**, **68**: 417
- Kruse, T.; Roth, P. *Int. J. Chem. Kin.*, **1999**, **31**: 11
- Becker, K. H.; Donner, B.; Dinis, C. M. F.; Geiger, H.; Schmidt, F.; Wiesen, P. *Z. Phys. Chem.*, **2000**, **214**: 503
- Fontijn, A.; Fernandez, A.; Ristanovic, A.; Randall, M. Y.; Jankowiak, J. T. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 3182
- Ristanovic, A.; Fernandez, A.; Fontijn, A. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, **106**: 8291
- Huang, C. S.; Zhu, Z. Q.; Xin, Y.; Pei, L. S.; Chen, C. X.; Chen, Y. *J. Chem. Phys.*, **2004**, **120**: 2225
- Huang, C. S.; Zhao, D. F.; Pei, L. S.; Chen, C. X.; Chen, Y. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **389**: 230
- Huang, C. S.; Li, Z. X.; Zhao, D. F.; Xin, Y.; Pei, L. S.; Chen, C. X.; Chen, Y. *Chin. Sci. Bull.*, **2004**, **49**: 438
- Huang, C. S.; Zhu, Z. Q.; Wang, H. L.; Pei, L. S.; Chen, Y. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, **109**: 3921
- Hu, R. Z.; Zhang, Q.; Chen, Y. *J. Chem. Phys.*, **2010**, **132**: 164312
- Daugey, N.; Caubet, P.; Bergeat, A.; Costes, M.; Hickson, K. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, **10**: 729
- Páramo, A.; Canosa, A.; Le Picard, S. D.; Sims, I. R. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 3121
- Páramo, A.; Canosa, A.; Le Picard, S. D.; Sims, I. R. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, **112**: 9591
- <http://webbook.nist.gov>.
- Ochimizu, T.; Seki, K.; Yagi, M.; Halpern, J. B.; Okabe, H. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, **313**: 451
- Berman, M. R.; Fleming, J. W.; Harvey, A. B.; Lin, M. C. *Chem. Phys.*, **1982**, **73**: 27

- 37 Lichtin, D.; Lin, M. C. *Chem. Phys.*, **1986**, **104**: 325
- 38 Atkinson, R. *Chem. Rev.*, **1985**, **85**: 69
- 39 Gu, X. B.; Guo, Y.; Zhang, F. T.; Mebel, A. M.; Kaiser, R. I. *Faraday Discuss.*, **2006**, **133**: 245
- 40 Gu, X. B.; Guo, Y.; Zhang, F. T.; Mebel, A. M.; Kaiser, R. I. *Chem. Phys.*, **2007**, **335**: 95
- 41 Kaiser, R. I.; Balucani, N.; Charkin, D. O.; Mebel, A. M. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **382**: 112
- 42 Gu, X. B.; Guo, Y.; Mebel, A. M.; Kaiser, R. I. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, **110**: 11265
- 43 Leonori, F.; Petrucci, R.; Hickson, K. M.; Segolini, E.; Le Picard, S. D.; Balucani, N.; Foggi, P.; Casavecchia, P. *Planet. Space Sci.*, **2008**, **56**: 1658
- 44 Kaiser, R. I.; Le, T. N.; Nguyen, T. L.; Mebel, A. M.; Balucani, N.; Lee, Y. T.; Stahl, F.; Schleyer, P. V.; Schaefer, H. F. *Faraday Discuss.*, **2001**, **119**: 51
- 45 Guo, Y.; Kislov, V. V.; Gu, X.; Zhang, F.; Mebel, A. M.; Kaiser, R. I. *Astrophys. J.*, **2006**, **653**: 1577
- 46 McKee, K.; Blitz, M. A.; Hughes, K. J.; Pilling, M. J.; Qian, H. B.; Taylor, A.; Seakins, P. W. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, **107**: 5710
- 47 Choi, N.; Blitz, M. A.; McKee, K.; Pilling, M. J.; Seakins, P. W. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, **384**: 68
- 48 Gannon, K. L.; Glowacki, D. R.; Blitz, M. A.; Hughes, K. J.; Pilling, M. J.; Seakins, P. W. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, **111**: 6679