

Кинетика газофазных реакций при сверхнизких температурах: современные достижения в химии углерода с использованием метода CRESU

А.Каноза

Университет Ренна 1, лаборатория PALMS

35042 Ренн, кампус Больё, стр. 11, Франция, факс +33(223)23–6786

Кратко рассмотрена химия межзвездных облаков, в частности влияние бимолекулярных реакций нейтральных частиц на их эволюцию. Описаны экспериментальные методы, дающие информацию о реакционной способности и динамике этих процессов, особое внимание уделено методу CRESU (кинетика реакций в равномерных сверхзвуковых потоках), позволяющему определять константы скоростей реакций двух нейтральных частиц при сверхнизких температурах. Проанализированы результаты исследований реакционной способности углеродсодержащих молекул, прежде всего кинетика реакций радикалов C_2 и C_4H с малыми молекулами стабильных углеводородов. Библиография — 161 ссылка.

Оглавление

I. Введение	1171
II. Бимолекулярные реакции нейтральных частиц в астрохимии	1173
III. Определение констант скоростей реакций при сверхнизких температурах	1174
IV. Современные достижения химии углерода при сверхнизких температурах	1177
V. Перспективные направления в химии сверхнизких температур	1181

I. Введение

В течение многих лет изучение кинетики газофазных реакций нейтральных частиц ограничивалось в основном экспериментами при комнатной или повышенной температуре. Интерес к химии стратосферы Земли, возникший в начале 1970-х годов, стимулировал модифицирование экспериментальных установок, чтобы расширить температурную область исследования кинетики до 200 К. Это привело к значительному, хотя и ограниченному увеличению числа известных значений констант скоростей реакций при низких температурах.^{1–3} По причинам, которые будут объяснены ниже, только в отдельных случаях экспериментальные данные были получены вплоть до температуры 77 К.^{4–7} Тем не менее разработка и модернизация новых технологий, проводившаяся в последние двадцать лет, открыла возможность исследования области гораздо более низких температур, что привело к определению значительного числа констант скоростей реакций, измеренных при температурах вплоть до 13 К.^{8,9} Ряд экспериментов, посвященных процессам переноса энергии при неупругих столкновениях, проведен⁸ при 7 К. Следует отметить, что в химии твердого тела достигнуты еще более низкие

температуры; так, в течение последних двух десятилетий активно развиваются исследования автоволновых химических превращений при температурах ~ 4 К.^{10–13}

С фундаментальной точки зрения новые данные, полученные для газовой фазы при сверхнизких температурах, имели огромное значение, поскольку оказалось, что уравнение Аррениуса не выполняется для многих реакций нейтральных частиц, в том числе для тех, в которых принимают участие молекулы насыщенных углеводородов. Действительно, безактивационные реакции оказались значительно менее редкими, чем ожидалось. Кроме того, новые эксперименты стимулировали развитие новых теорий активных столкновений.^{14–31} Сравнение эксперимента и теории при таких малых энергиях (13 К соответствует ~ 1.3 мэВ) оказалось хорошим тестом для определения качества рассчитанной поверхности потенциальной энергии, необходимой для корректного описания химических процессов. Множество теоретических работ посвящено воспроизведению экспериментальных результатов, но до настоящего времени большинство этих работ проводилось независимо друг от друга (см., например,^{14, 18, 24, 26}), поэтому до сих пор не существует общих подходов к количественному определению эффективности химической реакции при сверхнизких температурах. Лишь совсем недавно были сделаны попытки пролить свет на эту сложную проблему.^{21, 30–32}

Помимо фундаментального значения исследование реакционной способности частиц при температурах вблизи 10 К важно для понимания разнообразных химических процессов, протекающих в (сверх)холодных природных средах. Так, средняя температура поверхности Земли в настоящее время составляет ~ 288 К, однако существуют области с гораздо более низкими температурами: например, в Верхоянске

А.Каноза. Доктор наук, руководитель исследовательской группы экспериментальной астрохимии лаборатории PALMS (UMR 6627 CNRS) Университета Ренна 1. Телефон: +33(223)23–6996, e-mail: andre.canosa@univ-rennes1.fr
Область научных интересов: химическая кинетика, газофазные реакции при сверхнизких температурах, астрохимия.

Дата поступления 8 июня 2007 г.

Таблица 1. Частицы, обнаруженные в межзвездном пространстве.^{39, 40}

Число (N) атомов в частице

$N = 2$	$N = 3$	$N = 4$	$N = 5$	$N = 6$	$N = 7$	$N = 8$	$N = 9$		
CH (1937) CH ⁺ (1941) H ₂ (1970) CS (1971) SO (1973) SiS (1975) NO (1978) AlCl (1987) KCl (1987) PN (1987) CP (1990) SiN (1992) CO ⁺ (1993) LiH (1998) ^a FeO (2002) CF ⁺ (2006) PO (2007)	CN (1940) OH (1963) CO (1970) SiO (1971) NS (1975) C ₂ (1977) HCl (1985) AlF (1987) NaCl (1987) SiC (1989) NH (1991) SO ⁺ (1992) HF (1997) SH (2000) N ₂ (2004) O ₂ (2007)	H ₂ O (1969) OCS (1971) H ₂ S (1972) C ₂ H (1974) HDO (1975) HCO (1976) HCS ⁺ (1981) c-SiC ₂ (1984) C ₂ S (1987) CO ₂ (1989) C ₂ O (1991) N ₂ O (1994) MgCN (1995) SiCN (2000) SiNC (2004)	HCO ⁺ (1970) HCN (1971) HNC (1973) N ₂ H ⁺ (1974) SO ₂ (1975) HNO (1977) HOC ⁺ (1983) MgNC (1986) C ₃ (1988) CH ₂ (1989) NH ₂ (1993) NaCN (1994) H ₃ ⁺ (1996) AlNC (2002)	NH ₃ (1968) H ₂ CO (1969) HNCO (1972) H ₂ CS (1973) C ₃ N (1977) HNCS (1979) HOCO ⁺ (1981) C ₃ H (1985) C ₃ O (1985) H ₃ O ⁺ (1986) HCNH ⁺ (1986) c-C ₃ H (1987) C ₃ S (1987) C ₂ H ₂ (1989) HC ₂ N (1991) H ₂ CN (1991) H ₂ CN (1994) SiC ₃ (1999) CH ₃ (2000)	HCO ₂ H (1971) HC ₃ N (1971) CH ₂ NH (1973) NH ₂ CN (1975) H ₂ CCO (1977) C ₄ H (1978) SiH ₄ (1984) c-C ₃ H ₂ (1985) CH ₂ CN (1988) C ₅ (1989) SiC ₄ (1989) CH ₄ (1991) C ₃ H ₂ (1991) HCCNC (1992) HNCCC (1992) H ₂ COH ⁺ (1996) C ₄ H ⁻ (2007)	CH ₃ OH (1970) CH ₃ CN (1971) NH ₂ CHO (1971) CH ₃ SH (1979) C ₂ H ₄ (1983) C ₃ H (1986) CH ₃ NC (1988) HC ₂ CHO (1988) HC ₃ NH ⁺ (1994) C ₅ N (1998) C ₄ H ₂ (2001) HC ₄ N (2004) CH ₂ CNH (2006) c-H ₂ C ₃ O (2006)	CH ₃ CHO (1973) CH ₃ CCH (1973) CH ₃ NH ₂ (1974) CH ₂ CHCN (1975) HC ₅ N (1978) C ₆ H (1986) c-C ₂ H ₄ O (1997) CH ₂ CHOH (2001) C ₆ H ⁻ (2006)	HCO ₂ CH ₃ (1975) CH ₃ C ₃ N (1984) CH ₃ CO ₂ H (1997) C ₇ H (1997) HOCH ₂ CHO (2000) C ₆ H ₂ (2001) CH ₂ CHCHO (2004) CH ₂ CCHCN (2006)	CH ₃ OCH ₃ (1974) CH ₃ CH ₂ OH (1975) CH ₃ CH ₂ CN (1977) HC ₇ N (1978) HC ₉ N (1978) CH ₃ C ₄ H (1984) (CH ₃) ₂ CO (1987) C ₈ H (1996) HC ₁₁ N (1997) C ₆ H ₆ (2001) (CH ₂ OH) ₂ (2002) NH ₂ CH ₂ CO ₂ H (2003) ^a CH ₃ CH ₂ CHO (2004) CO(CH ₂ OH) ₂ (2005) ^a CH ₃ C ₅ N (2006) CH ₃ C ₆ H (2006) CH ₃ CONH ₂ (2006) C ₈ H ⁻ (2007) CH ₂ CHCH ₃ (2007)

Примечание. В скобках указан год открытия; символ «с» означает циклические частицы. ^a Предполагательные или спорные определения.

(в Сибири) столбик термометра может опускаться до 200 К. Недавние исследования показывают, что в атмосфере Земли температура на больших широтах в области мезопаузы может быть ниже 150 К.³³ Благодаря развитию космических исследований, в том числе с использованием наземных телескопов и спутников, обнаружено существование еще более холодных внеземных сред. Так, атмосферы планет-гигантов и их спутников имеют температуру всего в несколько десятков кельвинов: 70 К вблизи тропопаузы у Титана,³⁴ достаточно хорошо изученного спутника Сатурна; 50 К в атмосферах Нептуна³⁵ и Плутона.³⁶ Температура оболочки кометы в зависимости от расстояния до Солнца и близости к ядру варьируется в диапазоне от 10 до 200 К.³⁷ Межзвездное пространство — это весьма разреженная (средняя плотность ~ 1 атом $\cdot$ см $^{-3}$) и достаточно неоднородная среда: имеются как сильно разреженные (< 0.01 атом $\cdot$ см $^{-3}$) и горячие области (с температурой $\sim 10^6$ К) — следы взрыва сверхновых звезд, в которых атомы могут терять до нескольких электронов, — так и значительно более холодные (10 К) и плотные (10^4 частиц $\cdot$ см $^{-3}$) зоны, исследование которых в настоящее время открывает удивительно разнообразную химию. Такие плотные области называют молекулярными облаками (или темными облаками), поскольку большинство молекул, обнаруженных в межзвездном пространстве, были открыты именно в этих средах по спектрам поглощения УФ-излучения соседних звезд.³⁸ Благодаря радиоастрономии и спутникам, подобным Инфракрасной космической обсерватории (ISO) или орбитальным телескопам, в частности космическому телескопу «Хаббл» (HST), к настоящему времени в межзвездном пространстве идентифицировано около 150 различных молекул (с учетом изотопомеров — 230).^{39,40} Это число постоянно растет, и строящийся в Чили интерферометр ALMA (Atacama Large Millimeter Array), а также космический телескоп «Хершел» (Herschel) Европейского космического агентства, который будет запущен 31 июля 2008 г., безусловно, помогут значительно расширить данный список. Перечень известных на сегодняшний день молекул, существующих в межзвездном и околозвездном пространстве, представлен в табл. 1 вместе с датами их открытия. Более детальная информация, в частности ссылки на работы, объявлявшие об открытии каждой из частиц, содержится на интернет-сайте³⁹. Как такое разнообразие молекул, среди которых большое число органических, образуется и существует в столь жестких условиях — основной вопрос, поиски ответа на который обусловили около 40 лет назад появление нового направления в астрономии — астрохимии.

В настоящем обзоре основное внимание уделено межзвездным молекулярным облакам и экспериментальным методам, которые могут быть использованы для изучения кинетики газофазных реакций нейтральных частиц при сверхнизких температурах.

II. Бимолекулярные реакции нейтральных частиц в астрохимии

Вопрос о том, как формируются звезды и связанные с ними планетарные системы, представляет одну из главных проблем современной астрофизики. В настоящее время общепринято, что молекулярные облака — это «колыбель» звезд, которые возникают вследствие локальных гравитационных коллапсов внутри облака, приводящих к сильному повышению давления и началу термоядерных реакций. В рамках этой модели молекулы играют критическую роль в динамической стабильности облака и действуют подобно тепловому резервуару.⁴¹ Неупругие столкновения с другими частицами, особенно с молекулами водорода H_2 — наиболее распространенными молекулами, позволяют превращать кинетическую энергию в излучение миллиметрового диапазона длин

волн. Это излучение способно покинуть облако, которое имеет низкую оптическую плотность в данной области спектра. Вследствие охлаждения молекул тепловое давление внутри облака снижается и в итоге не может более противостоять гравитации, что приводит к коллапсу облака.⁴²

Таким образом, необходимо хорошо понимать «судьбу» молекул, находящихся в межзвездном пространстве. С этой целью в середине 1970-х гг. астрономы начали разрабатывать газофазные фотохимические модели межзвездных облаков.^{43–48} Они пытались воспроизвести наблюдаемые величины распространенностей известных молекул, принимая во внимание все химические и физические процессы, которые, как предполагалось, играют роль в их образовании и разрушении. Для этого было необходимо знание большого числа параметров, таких как потоки фотонов и космических лучей, падающих на облако извне, константы скоростей реакций и неупругих столкновений, а также коэффициенты ветвления реакций. Наиболее разработанные модели в настоящее время включают около 400 частиц (нейтральных и заряженных) и около 4000 процессов.^{49,50} Следует отметить, что в самых последних моделях начали учитывать гетерогенные процессы, происходящие на границе газ–твердое тело, поскольку существование таких важных молекул, как H_2 , не может быть объяснено при рассмотрении только газофазных химических реакций. Однако физические условия в молекулярных облаках (низкие температура и давление) ограничивают круг возможных химических реакций бимолекулярными экзотермическими и безактивационными процессами. Различные группы реакций, рассматриваемые в моделях межзвездных облаков, перечислены в табл. 2.

Химические процессы инициируются ионизацией молекулярного и атомарного водорода, гелия и атомов углерода под действием вакуумного ультрафиолетового (VUV) излучения звезд во внешней части облака и под действием космических лучей во внутренней части, которая непрозрачна для VUV-фотонов. Ряд ионно-атомных (с участием H) и ионно-молекулярных (H_2) реакций приводит к образованию более крупных ионизированных многоатомных молекул, которые в результате диссоциативной рекомбинации дают

Таблица 2. Классы химических реакций, включенных в химические модели межзвездного облака.

Название реакции	Схема реакции
<i>Ионно-молекулярные реакции</i>	
Перенос заряда	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$
Ассоциация с излучением фотона	$A^+ + B \rightarrow AB^+ + h\nu$
Перенос атомов	$AB^+ + C \rightarrow A^+ + BC$
<i>Реакции электронной рекомбинации</i>	
Излучательные	$A^+ + e^- \rightarrow A + h\nu$
Диссоциативные	$AB^+ + e^- \rightarrow A + B$
<i>Фотохимические реакции</i>	
Фотодиссоциация	$AB + h\nu \rightarrow A + B$
Фотоионизация	$AB + h\nu \rightarrow AB^+ + e^-$
<i>Бимолекулярные реакции нейтральных частиц</i>	
Перенос атомов	$A + BC \rightarrow AB + C$
Ассоциация с излучением фотона	$A + B \rightarrow AB + h\nu$
<i>Другие реакции</i>	
Реакции нейтрализации ионов	$A^+ + B^- \rightarrow AB$
Реакции нейтральных частиц с анионами	$A^- + B \rightarrow AB + e^-$ $A^- + BC \rightarrow AB^- + C$
Присоединение электрона	$A + e^- \rightarrow A^-$ или $AB + e^- \rightarrow A^- + B$

нейтральные молекулы. Кроме того, последние могут быть продуктами процессов излучательной ассоциации и бимолекулярных реакций нейтральных частиц, которые и составляют предмет данного обзора. Несмотря на то что обнаруженные в межзвездном пространстве катионы представляют только 10% от всех известных в настоящее время частиц, они играют основную роль в усложнении структуры молекул. Необходимо подчеркнуть, что первые отрицательно заряженные частицы C_8H^- (см.^{51,52}), C_6H^- (см.⁵³) и C_4H^- (см.⁵⁴) были открыты совсем недавно в молекулярном «окружении» звезды IRC + 10 216 и в плотном молекулярном облаке TMC-1, что, безусловно, уже в ближайшем будущем привлечет внимание исследователей к химии анионов.

В течение 20 лет до начала 1990-х гг. считалось, что химические процессы в межзвездных облаках обусловлены реакциями между нейтральными молекулами и ионами, поскольку благодаря сильному взаимодействию между ионом и постоянным или наведенным диполем молекулы эти процессы в основном протекают без энергии активации (E_a) с очень высокой скоростью ($> 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{молекул}^{-1}$). В то же время в течение долгих лет считалось, что реакции нейтральных частиц при низких температурах молекулярных облаков должны иметь низкую эффективность, поскольку, как предполагалось, они должны протекать с положительной энергией активации. Температурная зависимость константы скорости реакции (k) обычно описывалась уравнением Аррениуса, что приводило к пренебрежимо малым константам скорости при температуре около 10 К. В моделях молекулярных облаков рассматривались лишь некоторые радикальные реакции, такие как $O + OH \rightarrow O_2 + H$, поскольку можно было предположить, что реакции этого класса протекают без активационного барьера.⁴⁷ Более того, в то время имелось лишь небольшое количество данных о процессах при температуре ниже 200 К, поскольку экспериментальные методы не были приспособлены к таким измерениям.

В начале 1990-х гг. адаптация метода CRESU (см. ниже) к исследованию реакций типа радикал–нейтральная частица пролила новый свет на эту область химии. Было показано, что большое число таких процессов, в частности реакции радикалов с молекулами насыщенными углеводородов, могут эффективно протекать при очень низких температурах (13 К). Исследователи, моделирующие молекулярные облака, тщательно изучили это открытие, и вскоре был опубликован ряд работ^{49,55,56}, посвященных анализу новых представлений. На основании новых экспериментальных данных было увеличено число включаемых в модели бимолекулярных реакций нейтральных частиц и переоценены константы их скоростей (изначально рассматривались реакции радикалов CN и CH). Главным следствием этих улучшений моделей стало уменьшение скорости образования сложных частиц за счет более быстрого распада малых радикалов, которые иницируют цепочки реакций, приводящие к формированию сложных молекул.⁵⁵

Хотя теперь изучено значительное число бимолекулярных реакций нейтральных частиц при сверхнизких температурах, еще большее количество данных необходимо получить. В следующем разделе описаны основные трудности, возникающие при таких исследованиях, и показано, как методика CRESU помогает справиться с большинством из них.

III. Определение констант скоростей реакций при сверхнизких температурах

Как уже упоминалось выше, в течение долгого времени экспериментальные значения констант скоростей низкотемпературных реакций были недоступны. Теоретикам, разрабатывающим модели молекулярных облаков, приходилось

использовать оценки этих параметров, поэтому результаты моделирования химических процессов в межзвездных облаках содержали большие погрешности, хотя и могли воспроизводить некоторые общие характеристики. Широко распространенным методом получения низкотемпературных данных была (и часто остается по сей день) экстраполяция температурной зависимости константы скорости реакции, значения для которой были измерены при комнатной и более высоких температурах. Как показано на рис. 1, это может приводить к огромным ошибкам при температурах около 20 К. В приведенном примере реакция $CN + C_2H_6$ была изначально изучена Гербертом и соавт.⁵⁷ в температурном интервале 297–694 К. Данные, представленные на рис. 1,а, описываются уравнением Аррениуса с невысокой энергией активации. На рис. 1,б показана попытка экстраполяции этих измерений к температурам межзвездного пространства. Как видно из рисунка, полученная таким образом константа скорости уменьшается приблизительно на 7 порядков при изменении температуры от комнатной до 20 К. Однако полученные через год экспериментальные результаты показывают,⁵⁸ что поведение константы скорости при охлаждении полностью изменяется. Так, при 200 К на температурной зависимости имеется минимум, а затем константа скорости вновь растет. При температуре 25 К это приводит к расхождению в 6 порядков между экспериментальным и экстраполированным значением. К счастью, не для всех реакций ситуация настолько критична, но приведенный пример дает понять, что для создания адекватных моделей межзвездных облаков совершенно необходимы экспериментальные данные. Следовательно, нужно создать холодную среду, в которой можно изучать кинетику химических реакций.

Самая простая идея — использовать охлаждаемый до криогенных температур проточный реактор. Однако в этом случае сразу возникнет проблема уменьшения давления

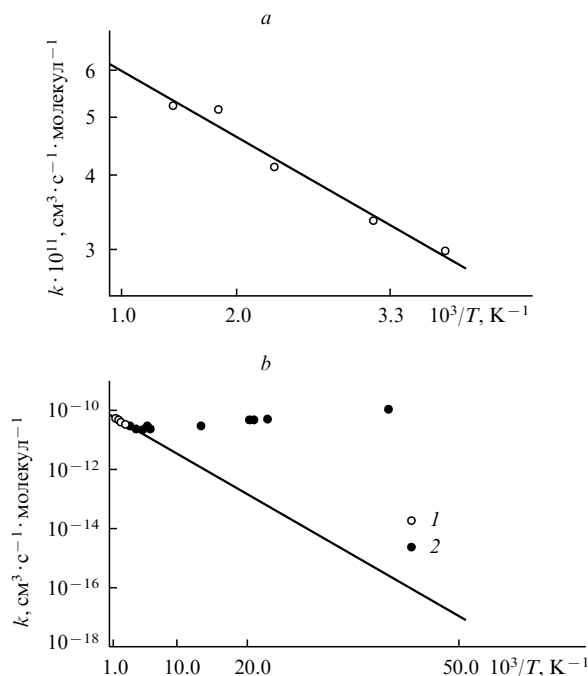


Рис. 1. Температурные зависимости константы скорости реакции $CN + C_2H_6$.

а — температурный интервал 297–694 К,⁵⁷ б — данные рис. 1,а (1) дополнены данными для низких температур (2).⁵⁸ Прямая линия соответствует аррениусовской экстраполяции данных, полученных при температуре выше 297 К, к низким температурам.

насыщенного пара при охлаждении и, как следствие, конденсации на стенках охлаждаемого сосуда. Решение этой проблемы заключается в уменьшении концентрации реагентов в реакторе до таких величин, чтобы их парциальные давления были ниже соответствующих значений давления насыщенных паров при температуре стенок. Однако концентрации должны оставаться достаточными для проведения кинетических экспериментов, поэтому подходят только газы со значительным давлением паров при температуре стенок. В результате данный метод сильно ограничен при температурах ниже 200 К и никогда не применялся ниже температуры жидкого азота (77 К). При этой температуре было проведено лишь несколько экспериментов с небольшим числом реакций, включающих такие газы, как СО (см.^{6,7}) и Н₂,^{4,5} которые обладают достаточно высоким давлением насыщенного пара при 77 К. Более подробную информацию об этих работах можно найти в обзоре³.

Низкие температуры могут также быть достигнуты при сверхзвуковом расширении газа. В основе этого метода лежит перевод части внутренней энергии квазистационарного потока в кинетическую энергию. Существует несколько видов сверхзвукового расширения. Наиболее простой из них — «свободная струя», образующаяся при расширении газа из резервуара с высоким давлением (обычно ~1 бар) в высоковакуумную камеру через небольшое отверстие или сопло. Температуры, достигаемые таким образом, могут быть чрезвычайно малы (до 0.1 К), но обычно не превышают 20 К. Типичная плотность в большинстве пригодных для изучения областей струи составляет менее 10¹⁵ частиц·см⁻³ (см.^{59,60}). Однако расширение происходит неравномерно, и имеются сильные пространственные градиенты плотности и температуры.^{61,62} В результате расширения снижается частота столкновений, поэтому различные составляющие температуры (трансляционная, колебательная и вращательная) не могут достичь равновесия.⁶³ Существование этих градиентов, низкая частота столкновений частиц в потоке и короткая область струи, доступная для изучения, делают этот метод сложным для использования в кинетических экспериментах. Однако некоторые реакции типа ион–молекула были изучены с его помощью,⁶⁰ поскольку для данного класса процессов дальнедействующие силы достаточны для сближения частиц реагентов, имеющих практически нулевую трансляционную скорость. Тем не менее расширение свободной струи широко используется в спектроскопии, для которой неважны проблемы неравновесности потока.⁶⁴

Молекулярный пучок — это модернизированный метод свободной струи, заключающийся в отделении центрального пучка от струи и откачивании избытка газа. Удаление лишнего газа позволяет избежать распространения сверхзвуковых волн обратно в газ и увеличения поступательной температуры частиц. В то же время оно дает возможность получать хорошо коллимированный пучок с узким распределением частиц по скоростям. Молекулярные пучки оказались очень полезны при изучении динамики столкновений.^{65,66} Поскольку частота столкновений внутри молекулярного пучка очень мала, то исследование области рассеяния в экспериментах, где два коллимированных пучка реагентов пересекаются под заданным углом, дает информацию о единичных реакционных или неупругих столкновениях компонентов.^{65–72} Частицы каждого пучка характеризуются строго заданными скоростями, а часто и квантовыми состояниями. Изменяя скорость молекулярных пучков и угол их пересечения, можно измерять дифференциальные сечения рассеяния (распределение частиц продуктов по углам и скоростям) при различных энергиях столкновения. Данная методика дает важную информацию о природе продуктов реакции и о ее механизме.⁷² Однако в большинстве экспериментальных приборов, использующих методику скрещенных

молекулярных пучков, угол их пересечения составляет 90°, следовательно, энергии столкновения частиц довольно высоки по сравнению с тем, что происходит в богатой молекулами межзвездной среде. Некоторые приборы позволяют изменять угол пересечения пучков, что дает возможность несколько снизить относительную энергию столкновений.^{73–77} Наименьшее значение энергии столкновения было получено авторами работы⁷⁶, которые использовали прибор, позволяющий изменять угол пересечения пучков от 90° до 22°. При этом энергия столкновения уменьшается до 0.35 кДж·моль⁻¹ (т.е. ~30 К). В таком эксперименте полные сечения (называемые также в литературе функциями возбуждения) можно проинтегрировать, предполагая существование максвелловского распределения по относительным скоростям при температуре *T* и больцмановского распределения по внутренним энергиям, чтобы определить константу скорости *k*(*T*). Найденное значение константы, однако, является относительным и должно быть нормировано с использованием данных других методов. Наиболее интересно то, что этот метод позволяет рассчитать температурную зависимость константы скорости, которую можно напрямую сравнивать со значениями, полученными другими экспериментальными методами.^{76,78}

Абсолютные значения константы скорости реакции при различных температурах можно получить, используя «коллимированные» сверхзвуковые потоки, возникающие при изэнтропийном расширении буферного газа через аксиально-симметричное сужающееся – расширяющееся сопло Лаваля (см.[†]).⁷⁹ После выхода из сопла сверхзвуковая струя, обычно имеющая диаметр от 10 до 20 мм, движется параллельно оси сопла со скоростью, которая не изменяется на протяжении нескольких десятков сантиметров. Остаются постоянными также температура, давление и, следовательно, плотность. Скорость диффузии всегда пренебрежимо мала по сравнению со скоростью потока, поэтому в данном методе отсутствуют проблемы, связанные с конденсацией при использовании криогенных реакторов. Вследствие этого создаются условия для сильного пересыщения и такие вещества, как вода, аммиак⁸⁰ и даже полициклические ароматические углеводороды,^{81,82} могут быть получены в газовой фазе при очень низких температурах. В отличие от расширения свободной струи и молекулярных пучков, для которых использование понятия температуры не совсем корректно, относительно высокие плотности газа (10¹⁶–10¹⁷ молекул·см⁻³) в равномерных сверхзвуковых потоках обеспечивают частые столкновения при расширении и последующем истечении, что приводит к тепловому равновесию. Необходимо также подчеркнуть, что температура сверхзвукового потока не является изменяемым параметром, поскольку она определяется расширяющимся профилем сопла Лаваля, которое конструируется специально для получения заданной температуры и давления; поэтому требуется набор сопел, соответствующих исследуемому диапазону температур. Очевидно, что равномерные сверхзвуковые потоки являются идеальными химическими реакторами.^{8,79,83}

Равномерные сверхзвуковые потоки были изначально разработаны⁷⁹ в начале 1980-х гг. в Медоне (Франция). Метод использовался в варианте непрерывного потока для изучения реакций типа ион–молекула. Методику называли CRESU (аббревиатура от французского *Cinetique de Reaction en Ecoulement Supersonique Uniforme*, что можно перевести

† Можно отметить, что изначально сопла Лаваля разрабатывались в авиации из-за их способности поддерживать коллимированные потоки газа. Они используются для отвода газов — продуктов горения ракетного топлива, при этом улучшается тяга при старте космического корабля.

как «кинетика реакций в равномерных сверхзвуковых потоках»). Спустя десятилетия эта методология была адаптирована к изучению реакций нейтральных частиц⁸³ в университете Ренна (Франция), а в середине 1990-х гг. аналогичная установка была создана в Бирмингемском университете (Великобритания).⁸⁴

Типичные достигаемые в этой методике температуры лежат в диапазоне 15–300 К.^{8,9} Однако, если охлаждать резервуар сопла и само сопло, например, жидким азотом, можно получить сверхзвуковые потоки с температурой до 7 К.^{85,86} При этом сокращается выбор реагентов, поскольку они должны иметь достаточно высокое давление насыщен-

ных паров, чтобы избежать конденсации на стенках резервуара, где поток практически неподвижен.

При определении констант скоростей реакций ограничение метода CRESU связано со сверхзвуковой природой потока, что ограничивает гидродинамическое время несколькими сотнями микросекунд. Вследствие этого могут быть измерены только константы скорости, превышающие величину $5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{молекул}^{-1}$. Еще одна трудность может возникать из-за размера установки. Сверхзвуковой поток состоит из внутреннего изоэнтропийного ядра, заключенного в граничный слой, образующийся из-за вязкости газа. Минимизация этого граничного слоя (и, следовательно,

Таблица 3. Бимолекулярные реакции нейтральных частиц с радикалами, изученные методом CRESU.

Нейтральная частица	Радикал	$T_{\min}$, К ^a	Ссылки	Нейтральная частица	Радикал	$T_{\min}$, К ^a	Ссылки
O(³ P _J)	ОН	39	93	C ₂ H ₆	CN	25	58
O ₂	CN	13	83, 94		CH ($v = 0$)	23	110
	CH ($v = 0$)	13	95		NH	53	105
	C ₂ H	15	96		C ₂ H	96	116
	¹ C ₂ (¹ Σ _g ⁺)	24	97		¹ C ₂ (¹ Σ _g ⁺)	24	111
	C(³ P _J)	15	18, 98, 99		³ C ₂ (³ Π _u)	200	113
	Al(² P _J)	23	24, 100		C ₄ H	39	112
	Si(³ P _J)	15	101, 102	MeC≡CH	CN	15	117
	B(² P _J)	24	103		CH ($v = 0$)	77	87
D ₂	CH ($v = 0$)	13	104		C ₂ H	63	117
NO	CH ($v = 0$)	13	95		C ₄ H	39	112
	NH	53	105		C(³ P _J)	15	118
	¹ C ₂ (¹ Σ _g ⁺)	24	97	CH ₂ =C=CH ₂	CN	15	117
	³ C ₂ (³ Π _u)	24	97		CH ($v = 0$)	77	87
	C(³ P _J)	15	18, 99		C ₂ H	63	117
	Si(³ P _J)	15	101		C ₄ H	39	См. ^c
H ₂ O ₂	ОН	96	106		C(³ P _J)	15	118
HBr	ОН	23	107, 108	MeCH=CH ₂	CH ($v = 0$)	77	87
NH ₃	CN	25	83		NH ^b	53	105
	CH ($v = 0$)	23	95		C ₂ H	15	96
	C ₂ H	104	109		C ₄ H	39	См. ^c
CH ₄	CH ($v = 0$)	23	110		C(³ P _J)	15	98
	NH	53	105		O(³ P _J)	23	31
	¹ C ₂ (¹ Σ _g ⁺)	24	111	C ₃ H ₈	C ₂ H	96	116
	C ₄ H	200	112		¹ C ₂ (¹ Σ _g ⁺)	24	111
C ₂ H ₂	CN	25	58		³ C ₂ (³ Π _u)	36	113
	CH ($v = 0$)	23	110		C ₄ H	39	112
	NH ^b	53	105	C ₄ H ₂	NH ^b	53	105
	C ₂ H	15	96	Бут-1-ин	C ₄ H	39	См. ^c
	¹ C ₂ (¹ Σ _g ⁺)	24	111	Бута-1,3-диен	C ₂ H	104	119
	³ C ₂ (³ Π _u)	24	113		C ₄ H	39	См. ^c
	C(³ P _J)	15	14, 98	цис-Бут-2-ен	O(³ P _J)	23	31
	Si(³ P _J)	15	114	Бут-1-ен	CH ($v = 0$)	23	110
	B(² P _J)	23	78		C ₂ H	103	119, 120
	O(³ P _J)	23	31		C ₄ H	39	См. ^c
C ₂ H ₄	CN	25	58		O(³ P _J)	23	31
	CH ($v = 0$)	23	110	Me ₂ C=CH ₂	C ₂ H	104	119
	NH ^b	53	105		O(³ P _J)	23	31
	C ₂ H	15	96	транс-Бут-2-ен	O(³ P _J)	23	31
	¹ C ₂ (¹ Σ _g ⁺)	24	111	н-Бутан	C ₂ H	96	116
	³ C ₂ (³ Π _u)	24	113		C ₄ H	39	См. ^c
	C ₄ H	39	112		O(³ P _J)	23	31
	C(³ P _J)	15	98	Изобутан	C ₂ H	104	119
	Si(³ P _J)	15	114	Бензол	C ₂ H	105	121
	B(² P _J)	23	115	Антрацен	CH ($v = 0$)	58	82
	O(³ P _J)	23	31	MeCN	C ₂ H	165	119
				EtCN	C ₂ H	104	119
				Pr ⁿ CN	C ₂ H	104	119

^a $T_{\min}$ — минимальная температура проведения эксперимента. ^b Бимолекулярный механизм данных реакций точно не установлен.

^c Неопубликованные данные автора.

оптимизация длины сверхзвукового потока) требует больших скоростей подачи газа в резервуар ($\sim 50 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$). Поскольку сопла Лавала обычно конструируются для получения низких (доли миллибар) давлений в сверхзвуковом потоке, чтобы избежать возможных тримолекулярных реакций, параллельных изучаемой бимолекулярной реакции, необходимы высокие скорости откачки ($\sim 25\,000 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$). Размер насосов и определяет размеры камеры: 3 м в длину и 50 см в диаметре.

Однако, если для данного процесса приемлемо давление в сверхзвуковом потоке ~ 1 мбар, можно значительно снизить требования к производительности системы откачки. Вариант такой системы (мини-CRESU) был сконструирован⁸⁷ в университете Бордо. Но данная система не позволяет достичь температур ниже 50 К из-за ограниченных возможностей откачки. Чтобы уменьшить затраты, необходимые для создания системы с непрерывным сверхзвуковым потоком, можно использовать альтернативный подход — импульсный сверхзвуковой поток. При этом большие потоки создаются в течение нескольких миллисекунд, поэтому размеры системы откачки могут быть значительно уменьшены. Импульсный метод CRESU был впервые разработан⁸⁸ в университете Аризоны (США) и используется⁸⁹ теперь в университете Беркли (США), а также в университете Геттингена (Германия).^{90–92} Еще одна установка в настоящее время создается в университете Лидса (Великобритания).

В табл. 3 перечислены бимолекулярные реакции нейтральных частиц, которые были экспериментально изучены непрерывным или импульсным методом CRESU.

IV. Современные достижения химии углерода при сверхнизких температурах

В данном разделе рассмотрены результаты работ последних лет, посвященных исследованию реакционной способности нейтральных углеродсодержащих радикалов, в частности C_2 и C_4H , при взаимодействии с углеводородами. Одна из основных причин проведения этих исследований заключается в том, что данные частицы участвуют в фотохимическом

цикле диацетилена (бута-1,3-диина, C_4H_2) в атмосфере Титана. Диацетилен считается важным звеном в образовании полиацетиленовых полимеров и, в конечном итоге, в формировании наблюдаемых туманов.¹²² Кроме того, оба радикала обнаружены^{123–129} в межзвездном пространстве и участвуют в образовании более сложных молекул, реагируя с другими углеводородами.

Константы скорости измеряли непрерывным методом CRESU в температурном интервале 23–300 К для реакций с участием C_2 (см.^{111,113}) и 39–300 К для реакций C_4H (см.¹¹²). Прибор для создания сверхзвуковых потоков был объединен с лазерной установкой для получения и детектирования радикалов *in situ* с использованием методики импульсный лазерный фотолиз — лазерно-индуцированная флуоресценция (ИЛФ — ЛИФ). Основы метода были изложены ранее,⁸³ поэтому в данной работе кратко рассмотрим особенности, связанные с настоящими исследованиями. В методе ИЛФ — ЛИФ используется два импульсных лазера, лучи которых объединяются и распространяются вдоль оси сверхзвукового потока (рис. 2). Первый лазер создает однородную концентрацию необходимого радикала путем фотолиза подходящего предшественника. Затем через определенный промежуток времени, который можно изменять, радикалы переводят в электронно-возбужденное состояние при помощи настраиваемого импульса второго лазера, работающего в качестве зонда. После этого излучение флуоресценции собирается при помощи быстрой телескопической комбинации зеркал, закрепленных внутри главной вакуумной камеры под прямым углом к сверхзвуковому потоку. Собранные фотоны направляются в фотоэлектронный умножитель через интерференционный фильтр. Условия получения и детектирования частиц $\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+)$, $\text{C}_2(a^3\Pi_u)$ и $\text{C}_4\text{H}(\tilde{B}^2\Pi)$ приведены в табл. 4.

Для данной концентрации реагентов скорость гибели радикалов вдоль оси потока определяется путем изменения времени между импульсами двух лазеров, задаваемого генератором задержки. По мере увеличения интервала между импульсами сигнал флуоресценции уменьшается, поскольку радикалы расходятся в реакциях во время движения в потоке. Типичный вид уменьшения сигнала ЛИФ представ-

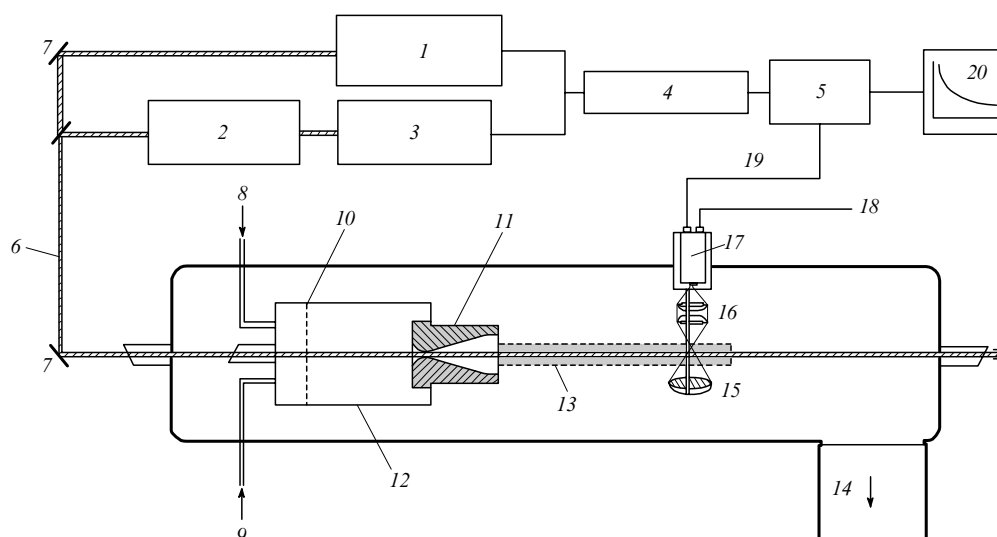


Рис. 2. Схема установки для исследований методом CRESU.

1 — лазер Nd:YAG (266 нм) или эксимерный (193 или 248 нм); 2 — лазер МОРО 730 или лазер на красителе; 3 — лазер Nd:YAG (355 нм); 4 — генератор задержки; 5 — компьютер; 6 — лазерные лучи; 7 — оптика, объединяющая лучи; 8 — предшественник радикалов; 9 — основной газовый поток (реагент + носитель); 10 — диффузор; 11 — сопло Лавала; 12 — подвижный резервуар; 13 — сверхзвуковой поток; 14 — к системе откачки; 15 — зеркало; 16 — линзы; 17 — фотоумножитель; 18 — высокое напряжение; 19 — полученный сигнал; 20 — экран компьютера.

Таблица 4. Условия получения и определения радикалов C_2 и C_4H .

Радикал	Предшественник	Рабочий лазер	Возбуждающее излучение, ^a краситель	Собираемое излучение ^a	Интерференционный фильтр
$C_2(X^1\Sigma_g^+)$	C_2Cl_4	Эксимерный лазер Lambda Physik LPX 210i 193 нм	231 нм $(D^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+)(0,0)$ Кумарин 460	231 нм $(D^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+)(0,0)$	228 нм Полуширина 11 нм
$C_2(a^3\Pi_u)$	C_2Cl_4	Эксимерный лазер Lambda Physik LPX 210i 193 нм	516 нм $(d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u)(0,0)$ Кумарин 307	563 нм $(d^3\Pi_g \leftarrow a^3\Pi_u)(0,1)$	561.4 нм Полуширина 9 нм
C_4H	C_4H_2	Эксимерный лазер Lambda Physik LPX 210i 248 нм	408 нм $\tilde{B}^2\Pi_i - \tilde{X}^2\Sigma^+$ $^2\Sigma^+ - ^2\Sigma^+$ Стирил 9М (удвоение частоты)	> 430 нм $\tilde{B}^2\Pi_i - \tilde{X}^2\Sigma^+$ $^2\Sigma^+ - ^2\Sigma^+$	Стеклоанный фильтр GG435

^a Приведены длина волны и соответствующий переход (подробнее см. текст).

лен на рис. 3 вместе с описывающей зависимость экспоненциальной кривой, из которой можно определить константу скорости реакции первого порядка. Зависимость этой константы скорости от концентрации реагента, которая изменяется контроллерами потока, дает прямую линию с наклоном, равным искомой константе скорости реакции второго порядка. Типичный график для реакции второго порядка приведен на рис. 4. Необходимо отметить, что эксперименты такого типа исследуют только расхождение радикальных частиц реагентов, при этом не давая информации о природе продуктов и константах разветвления в случае нескольких реакционных каналов.

Радикал C_2 — это особенная частица, поскольку ее первое возбужденное электронное состояние $a^3\Pi_u (v=0)$ отличается от основного состояния $X^1\Sigma_g^+ (v=0)$ всего на 610 см^{-1} ($\sim 880\text{ К}$).¹³⁰ По нашим экспериментальным данным,⁹⁷ фотоллиз предшественника (тетрахлорэтилена) излучением с длиной волны 193 нм дает главным образом триплетное состояние радикала, которое затем может релаксировать в основное состояние при наличии подходящих условий в потоке. Использование в качестве буферных газов сверхзвукового потока He, Ar или N_2 приводит к существованию обоих состояний с бальмановским распределением. Это нежелательная ситуация при изучении реакционной способности триплета, поскольку введение реагента может при-

вести к релаксации части молекул в основное состояние с характеристическими временами того же порядка, что и реакция основного состояния с реагентом. В этом случае на сигнал ЛИФ будет накладываться дополнительный сигнал, занижая определяемые константы скорости. Чтобы избавиться от этой сложной проблемы, в резервуар с реагентом с постоянной скоростью подают молекулярный кислород. Показано,⁹⁷ что молекулы O_2 являются эффективными ловушками для триплетного состояния радикала C_2 в температурном интервале 50–200 К, что позволило в этом диапазоне провести эксперименты только с основным синглетным состоянием. При температурах ниже 50 К имеется смесь состояний, что приводит к последствиям, которые обсуждаются в следующем разделе. При комнатной температуре кислород также вводили в смесь для получения равновесной заселенности триплетных и синглетных уровней, до того как произойдет реакция с реагентом. Изучение удаления триплетного состояния C_2 проводили в отсутствие кислорода.

Как указано в табл. 4, основное состояние C_2 определяли по полосе Малликена вблизи 231 нм, тогда как триплетное состояние идентифицировали по полосе Свана в области 516 нм. Были изучены реакции пяти углеводородов: CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 и C_3H_8 . Полученные результаты представлены на рис. 5–9, на которых собраны данные по реакциям с синглетным и триплетным состояниями радикала C_2 . В случае CH_4 триплетное состояние оказалось неактивным, поэтому на рис. 5 приведены данные только для синглета.

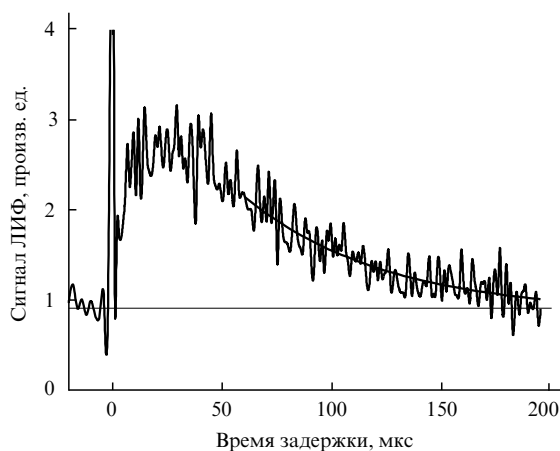


Рис. 3. Уменьшение сигнала ЛИФ частицы $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ при температуре 36 К в присутствии C_2H_2 и He в качестве буферного газа. $c(C_2H_2) = 3.8 \cdot 10^{13}$ молекул $\cdot$ см $^{-3}$, $c(He) = 5.3 \cdot 10^{16}$ атомов $\cdot$ см $^{-3}$.

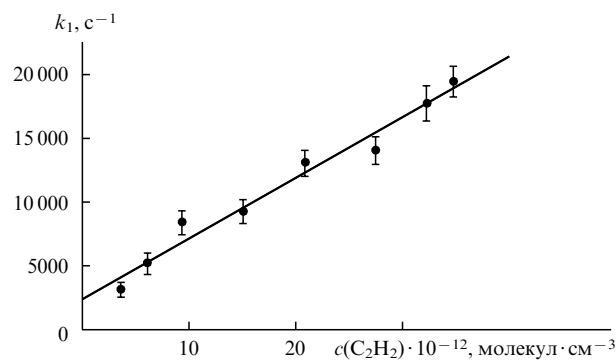


Рис. 4. Зависимость скорости расхождения $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ в зависимости от концентрации C_2H_2 при температуре 36 К в He, позволяющая определить константу скорости реакции второго порядка $k_2 = 4.7 \cdot 10^{-10}$ см $^3 \cdot$ с $^{-1} \cdot$ молекул $^{-1}$.

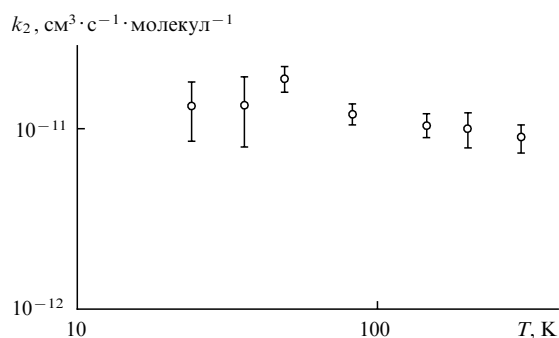


Рис. 5. Температурная зависимость константы скорости реакции второго порядка $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ с CH_4 .

Видно, что реакционная способность триплетного состояния оказывается всегда ниже активности основного состояния. При этом синглет плохо реагирует с насыщенными углеводородами. В случае C_2H_6 измерения проводили только при температурах 200 и 300 К, поскольку эффективность процесса при более низких температурах была слишком мала для проведения измерений. В то же время оказалось, что поглощение частиц $C_2(a^3\Pi_u)$ усиливается с ростом сложности строения углеводорода, поскольку константа скорости реакции с пропаном на порядок больше, чем с этаном. Однако при наименьшей температуре эксперимента (24 К) константа скорости также была за пределами измерений. Хотя расход триплетных частиц в реакции с пропаном и был измерим, он все же был на порядок ниже, чем в случае основного состояния. В реакции с ненасыщенными углеводородами частицы C_2 в триплетном состоянии вступали значительно легче, но эффективность процесса все равно была в 2–3 раза ниже, чем для синглета. Важно подчеркнуть, что в данных экспериментах невозможно разделить реакционную способность и возможную релаксацию триплетного состояния в основное состояние. Таким образом, корректнее говорить об общем удалении триплетного состояния, чем о химических реакциях. Более детально эти результаты представлены в работе¹¹³.

Найденные константы скорости реакций с участием основного синглетного состояния радикала C_2 оказались очень большими во всем температурном диапазоне (выше, чем $10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{молекул}^{-1}$), исключая метан, для которого константа скорости была практически постоянна и по крайней мере на порядок меньше, чем в случае реакций с углеводородами, содержащими два или три атома углерода. Температурная зависимость констант обычно довольно слабая, хотя можно обнаружить невысокий максимум при тем-

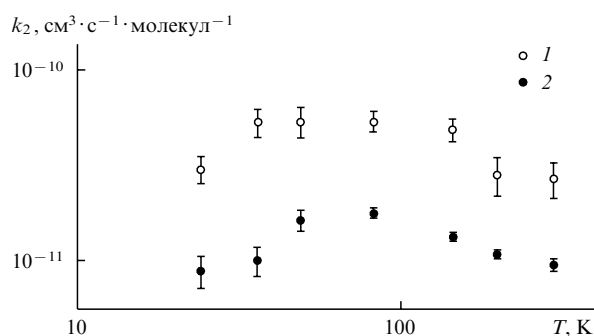


Рис. 6. Температурные зависимости констант скорости реакций второго порядка $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ (1) и $C_2(a^3\Pi_u)$ (2) с C_2H_2 .

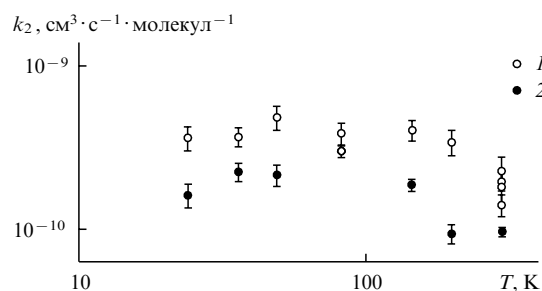


Рис. 7. Температурные зависимости констант скорости реакций второго порядка $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ (1) и $C_2(a^3\Pi_u)$ (2) с C_2H_4 .

пературах 50–70 К. Реакции с радикалом C_2 происходят практически мгновенно, особенно в случае C_2H_2 и C_2H_4 .

Анализ данных, полученных для основного состояния при температурах ниже 50 К, показывает, что уменьшение концентрации синглета происходит исключительно в ходе реакций с насыщенными углеводородами, поскольку расход триплетного состояния при этих температурах очень мал или неизмерим. В случае ненасыщенных углеводородов ситуация усложняется тем, что расход и триплетного, и синглетного состояний оказывается очень быстрым. Таким образом, уменьшение константы скорости при температуре ниже 50 К может быть результатом релаксации триплетного состояния. Поскольку влияние этого процесса нельзя точно оценить, мы осторожно говорим, что данные результаты являются нижним пределом констант скорости для реакций $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ с C_2H_2 и C_2H_4 . Следует подчеркнуть, что такое же поведение уже наблюдали для некоторых низкотемпературных реакций, например для реакций атомов бора⁷⁸ или кремния^{101, 114} с углеводородами. Так, в реакции $B + C_2H_2$ (см.⁷⁸) очень низкий активационный барьер также обуславливает наблюдаемое уменьшение константы скорости.

Более подробно эти исследования описаны в работе¹¹¹, в частности проведено обсуждение возможных последствий таких высоких констант скоростей для фотохимии атмосфер Титана и планет-гигантов. Так, показано, что реакции с C_2H_2 , C_2H_4 и C_2H_6 являются важными путями разрушения радикала C_2 , которые не рассматриваются в современных фотохимических моделях, описывающих атмосферы этих космических тел. Более того, в моделях, описывающих химию околозвездного пространства,¹³¹ константы скорости реакции C_2 с C_2H_2 , являющийся потенциальным источником C_4H , были обновлены в соответствии с нашими новыми

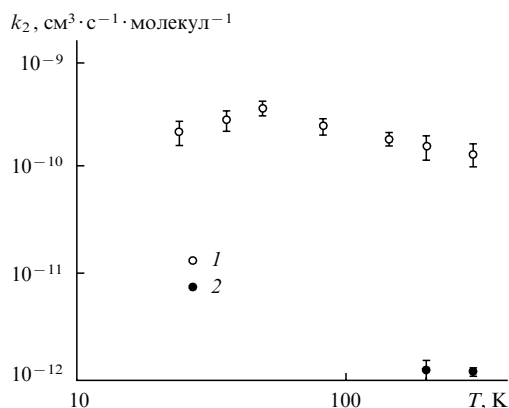


Рис. 8. Температурные зависимости констант скорости реакций второго порядка $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ (1) и $C_2(a^3\Pi_u)$ (2) с C_2H_6 .

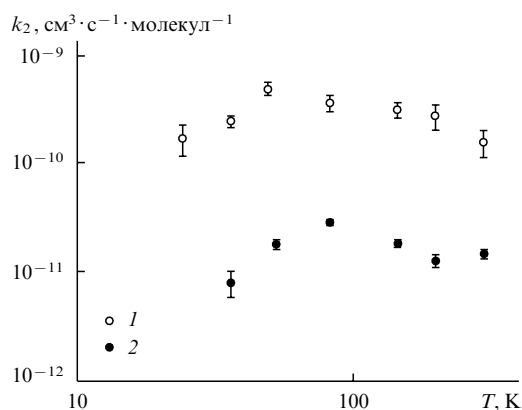


Рис. 9. Температурные зависимости констант скорости реакций второго порядка $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ (1) и $C_2(a^3\Pi_u)$ (2) с C_3H_8 .

измерениями, поскольку использовавшиеся ранее константы были занижены по крайней мере в четыре раза (см.⁵⁰ и соответствующий интернет-сайт <http://www.udfa.net/>). В эти модели добавлены также отсутствовавшие реакции с C_2H_4 и CH_4 .

В заключение стоит отметить, что поведение частиц $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ в реакциях с C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 и C_3H_8 очень похоже на взаимодействие радикала CH с теми же молекулами,¹¹⁰ что говорит о возможном подобии механизмов: происходит внедрение или присоединение радикала с последующим отщеплением водорода. В литературе имеется мало данных относительно продуктов этих реакций. Реакция основного состояния C_2 с CH_4 предположительно протекает через стадию внедрения C_2 по связи C—H.^{132, 133} Проведены эксперименты^{134, 135} со скрещенными молекулярными пучками для изучения динамики взаимодействия $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ и $C_2(a^3\Pi_u)$ с C_2H_2 и C_2H_4 при энергиях столкновения в диапазоне 14.7–28.9 кДж·моль⁻¹ (т.е. ~1100–2300 К), а также неэмпирические расчеты электронной структуры. Авторы пришли к выводу, что существует только один реакционный канал, приводящий к отщеплению одного атома водорода.

Радикал C_4H получают в лаборатории при фотодиссоциации диацетилена под действием ультрафиолетового излучения. Одна из основных трудностей при изучении реакций этого радикала с углеводородами заключается в синтезе диацетилена, который не входит в число готовых (продажных) реактивов. В нашей лаборатории это очень неустойчивое вещество получали дегидрохлорированием 1,4-дихлорбут-2-ина ($C_4H_4Cl_2$). Затем его помещали в стеклянный сосуд емкостью 20 л с гелием в качестве буферного газа под давлением 1.2 бар. Смесь подавали в сопло Лавала при помощи вентил тонкой регулировки. Радикал C_4H получали фотолизом C_4H_2 с использованием эксимерного лазера с длиной волны 248 нм. Узкий пучок частиц C_4H детектировали методом ЛИФ, возбуждающим вибронную полосу $^2\Sigma^+ - ^2\Sigma^+$ электронной системы $\tilde{B}^2\Pi_i - \tilde{X}^2\Sigma^+$ излучением с длиной волны ~408 нм. Интенсивность флуоресценции определяли при помощи фотоэлектронного умножителя со стеклянным фильтром низких частот (см. табл. 4).

Были изучены реакции C_4H с двенадцатью углеводородами: CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 (пропином и пропadiеном), C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_6 (бутином и бутадиеном), C_4H_8 и C_4H_{10} . Температура эксперимента в данной работе была выше 39 К, поскольку при более низких температурах вращательная релаксация радикала C_4H происходит слишком медленно и не успевает завершиться за гидродинамическое время эксперимента. Часть результатов по реакциям C_4H с участием CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 (пропина) и C_3H_8

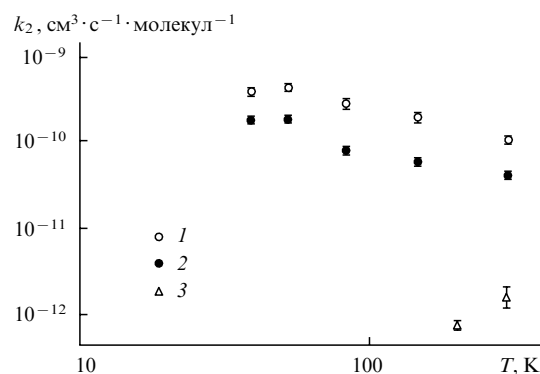


Рис. 10. Температурные зависимости констант скорости реакций второго порядка радикала C_4H с алканами C_3H_8 (1), C_2H_6 (2), CH_4 (3).

представлены на рис. 10 и 11. Во всех случаях реакционная способность увеличивалась при понижении температуры и, как и для радикала C_2 , константа скорости достигала невысокого максимума, перед тем как начать слегка уменьшаться. Необходимо отметить, что константы скорости реакции увеличиваются с длиной углеводородной цепи внутри каждого из классов веществ (алканы, алкены, алкины и диены). Как и для $C_2(X^1\Sigma_g^+)$, константы скорости очень велики и реакции происходят практически мгновенно, что определенно свидетельствует о безактивационной природе данных процессов. Более подробную информацию об этих исследованиях можно найти в работе¹¹².

Шесть из изученных углеводородов были обнаружены в атмосфере Титана (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , пропиин и C_3H_8). В фотохимических моделях этого спутника Сатурна учитываются реакции C_4H только с первыми четырьмя соединениями, по-видимому, из-за слишком малой распространенности пропана и пропиана. Мы сравнили результаты наших измерений со значениями констант скоростей в этих моделях^{136–140} и обнаружили, что выбранные константы всегда занижены, иногда более чем на порядок. Наиболее близкие оценки были предложены¹⁴⁰ в одной из последних моделей, где использованы константы скоростей, сравнимые с недавно измеренными значениями для реакций C_2H с CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 и C_2H_6 (см. ссылки в табл. 3). Это отчетливо показывает необходимость пересмотра фотохимических моделей.

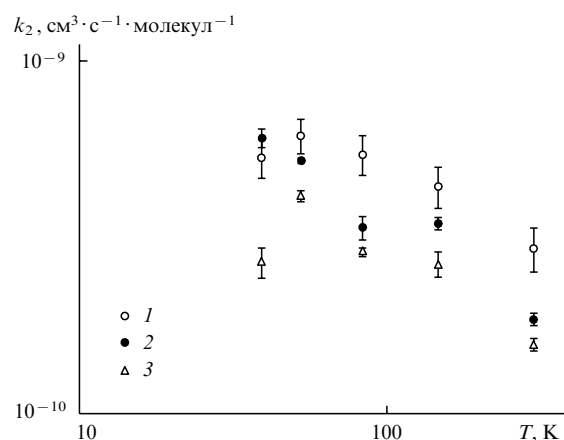


Рис. 11. Температурные зависимости констант скорости реакций второго порядка радикала C_4H с пропином (1), этиленом (2), ацетиленом (3).

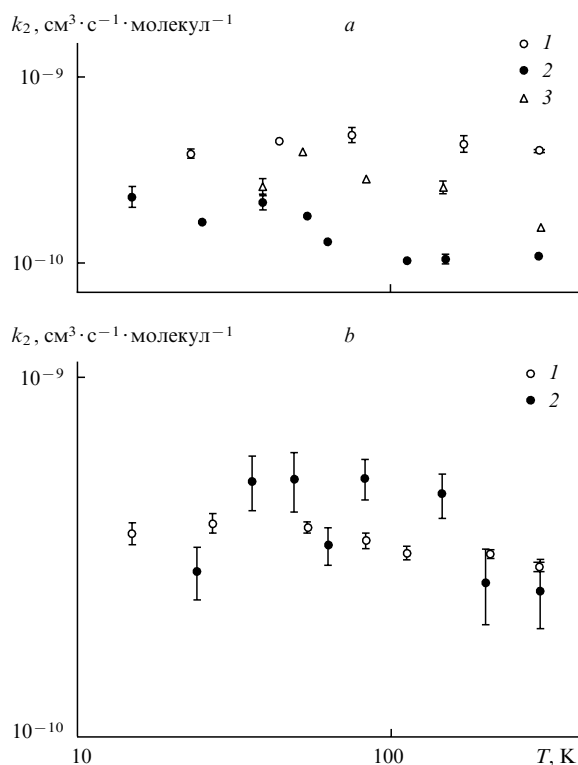


Рис. 12. Температурные зависимости констант скорости реакций второго порядка C_2H_2 с различными радикалами. *a* — радикалы CH (1),¹¹⁰ C_2H (2),⁹⁶ C_4H (3);¹¹² *b* — радикалы $C(^3P)$ (1),⁹⁸ $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ (2).¹¹¹

Например, новые экспериментальные данные могут пролить свет на формирование ароматических полимеров — один из возможных путей появления плотных туманов в верхних слоях атмосферы Титана.^{122, 141}

На данном этапе полезно провести сравнение известных констант скоростей, измеренных при сверхнизких температурах за последние 15 лет. В частности, к настоящему времени изучены реакции некоторых стабильных соединений с большим количеством различных радикалов. Так, реакционная способность ацетилена была изучена в реакциях с радикалами $C(^3P)$, CH , C_2 , C_2H и C_4H (см. табл. 3). Температурные зависимости констант скорости для этих пяти реакций представлены на рис. 12. Все константы скорости достаточно велики, а температурные зависимости похожи. Данные наблюдения могут помочь при оценке констант, которые нельзя измерить экспериментально, а также открыть для изучения новые возможные пути реакций.

V. Перспективные направления в химии сверхнизких температур

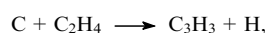
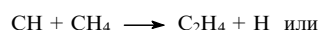
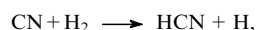
Несмотря на многочисленные экспериментальные работы по определению констант скорости реакций при сверхнизких температурах, проводимые в течение последних 15 лет, необходимо выполнить еще значительное количество исследований. Помимо химии углерода, существуют и другие интересные направления.

В большинстве опубликованных до сих пор работ рассматриваются системы малого размера, т.е. атомные или простые молекулярные радикалы и реагенты (см. табл. 3). При этом некоторые аспекты остаются неизученными. Так, например, химия серы при сверхнизких температурах абсолютно неизвестна, хотя такие молекулы, как SO и SO_2 , используются при поиске областей ударных волн в межзвезд-

ном пространстве.^{142, 143} Реакционная способность атомов серы представляет несомненный интерес для понимания путей формирования более сложных серосодержащих молекул. Химия метастабильных атомов также играет важную роль в нашей атмосфере и в атмосфере других планетарных систем. В настоящее время имеются лишь данные о реакционной способности частицы $O(^1D)$ при температуре около 200 К.^{144–146} Расширение диапазона температур в низкотемпературную область, а также определение констант скорости реакций таких атомов, как $N(^2D)$, $C(^1D)$ или $S(^1D)$, имело бы большое значение для изучения атмосферы Титана. Гораздо более сложную задачу представляет экспериментальное изучение реакций радикал–радикал, поскольку для этого необходимо получение одного из реагентов в большом и точно заданном количестве (обычно 10^{13} молекул·см⁻³), чтобы можно было измерить достаточно малые характеристические времена реакций при помощи сверхзвуковых потоков. Стоит упомянуть недавно проведенное исследование⁹³ реакции $O + OH$ при температурах ~ 39 К.¹¹⁸ Предметом будущих работ могут стать такие реакции, как $N + OH$, $O + CN$, $O + CH$ или более простая — $N + NO$, представляющие интерес для химии межзвездного пространства.

Другой важной проблемой, возникшей в современной астрофизике, является сложность молекул, существующих в межзвездном пространстве (см. табл. 1). Важно понимать, как можно достичь такой сложности и до какого уровня она может быть доведена. Хотя полициклические ароматические углеводороды не обнаружены непосредственно в межзвездном пространстве, в настоящее время принято считать, что они существуют. Таким образом, их реакции с другими молекулами представляют интерес, поскольку механизмы внедрения могут способствовать созданию новых частиц, содержащих увеличивающееся число ароматических циклов. Изучение димеризации и нуклеации полициклических ароматических углеводородов также может пролить свет на механизмы создания наночастиц и межзвездной пыли. Наконец, необходимо закончить изучение реакций простых стабильных углеводородов (C_2 , C_3 и C_4) с радикалами, хотя эта область уже довольно хорошо описана.

Измерение констант скорости реакций, безусловно, очень важно, однако оно дает лишь частичное понимание природы химических процессов. Очевидно, что необходимо также идентифицировать продукты и количественно определять скорости ветвления. Сделать это с помощью существующих методов изучения химической кинетики в газовой фазе гораздо сложнее. Хотя продукты реакции можно идентифицировать такими методами, как ЛИФ или масс-спектрометрия, определение их концентрации обычно невозможно. Примечательны недавние работы в этой области. Реакции, для которых существует только один путь, могут использоваться как эталон для определения количества продуктов другого процесса. Эта идея была реализована двумя группами исследователей (в Лидсе (Великобритания)^{147, 148} и в Бордо (Франция)^{149–153}) для определения вероятностей ветвления в реакциях с атомом водорода. Использовались калибровочные реакции



в которых генерирование атомов водорода определяли методом ЛИФ в области вакуумного ультрафиолета. К сожалению, эксперименты были проведены при комнатной температуре, поэтому следовало бы расширить температурный диапазон этих исследований до области межзвездных температур. Разработка инфракрасных лазеров открывает новые возможности для определения констант ветвления.

Многoproходные ячейки могут быть использованы для идентификации молекулярных радикалов и количественного определения их концентрации по поглощению в ИК-области спектра. С использованием этого метода были получены результаты при комнатной температуре и выше.^{154–159} Одна из главных проблем заключается в заселенности колебательных уровней получаемых молекул, которые могут быть далеки от равновесного состояния, при этом процессы релаксации будут мешать проведению измерений. Авторы решали эту проблему путем использования SF₆ в качестве буферного газа,¹⁶⁰ что не может быть применено в методе CRESU из-за возможной в случае высоких концентраций SF₆ его полимеризации при расширении. Более перспективный подход заключается в фотоионизации продуктов VUV-излучением и определении полученных ионов методом времяпролетной масс-спектрометрии. Вакуумное ультрафиолетовое излучение можно получать методом волнового лазерного смещения. Недостаток этого подхода заключается в ограниченной перестраиваемости такого лазера. Более того, количество фотонов обычно довольно низкое. Для такого рода измерений больше подходит синхротронное излучение. Недавно в Беркли были проведены исследования¹⁶¹ при комнатной температуре с использованием проточного реактора и синхротрона ALS. Путем изменения длины волны VUV-света можно определять продукты в соответствии с их потенциалом ионизации, что дает возможность разделения изомеров. Если сечение ионизации известно, концентрацию продуктов можно определить из эксперимента. Уменьшенная версия установки CRESU может быть соединена с синхротроном (SOLEIL во Франции) и затем использоваться для таких экспериментов при низких температурах.

Решением другой сложной проблемы экспериментальной кинетики в газовой фазе могло бы стать изучение реакционной способности молекул при еще более низких температурах. Метод CRESU хорошо подходит для этих целей, хотя проточная версия установки требует значительных мощностей откачки для достижения температуры в несколько кельвинов. Напомним, что сейчас пределом является температура 15 K для резервуара, находящегося при комнатной температуре. Использование импульсного метода CRESU с возможностями откачки, имеющимися на установке в Ренне, позволит достичь температуры ниже 5 K, что в три раза ниже существующего предела. Данная идея в настоящее время разрабатывается в нашей лаборатории и может открыть новые перспективы обсуждаемой области исследований. В частности, она даст возможность сравнивать результаты эксперимента и теоретических расчетов при этих экстремальных условиях. Действительно, теоретические предсказания говорят о необычном поведении констант скорости при температуре ниже 10 K. Например, согласно теории захвата, ожидается максимум константы скорости вблизи этой температуры и значительное уменьшение для более низких температур.

Как видно из рассмотренного материала, химическая кинетика газозафазных реакций при низких температурах — активно развивающаяся и до сих пор малоизученная область химии. Разработка новых технологий позволит экспериментаторам отодвинуть имеющиеся ограничения современных методов еще дальше и позволит ожидать интересных результатов в будущем.

* * *

Данная работа была бы невозможна без эффективного сотрудничества с моими коллегами по Университету Ренна: К.Бертлуат, П.Бирзой, С.Ле Пикаром, А.Парамо, Б.Р.Рове, А.Р.Симсом и Д.Траверсом. Я особенно благодарен Б.Р.Рове и А.В.М.Смиту, внесшим большой вклад в развитие иссле-

дований бимолекулярных реакций нейтральных частиц при сверхнизких температурах. Работа проводилась при финансовой поддержке двух французских программ: Physique et Chimie du Milieu Interstellaire (PCMI), Planetologie (PNP); Европейской комиссии через сеть «Molecular Universe», а также области Бретань и ее столицы Ренна, которым автор выражает глубокую признательность.

Литература

1. R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, R.G. Hynes, M.E. Jenkin, M.J. Rossi, J. Troe. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 3625 (2006)
2. R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, R.G. Hynes, M.E. Jenkin, M.J. Rossi, J. Troe. *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 1461 (2004)
3. I.W.M. Smith. *Chem. Rev.*, **103**, 4549 (2003)
4. D.W. Trainor, D.O. Ham, F. Kaufman. *J. Chem. Phys.*, **58**, 4599 (1973)
5. D.O. Ham, D.W. Trainor, F. Kaufman. *J. Chem. Phys.*, **53**, 4395 (1970)
6. M.J. Frost, P. Sharkey, I.W.M. Smith. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12254 (1993)
7. M.J. Frost, P. Sharkey, I.W.M. Smith. *Faraday Discuss.*, 305 (1991)
8. I.W.M. Smith, B.R. Rowe. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 261 (2000)
9. I.W.M. Smith. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 2842 (2006)
10. V.V. Barelko, I.M. Barkalov, V.I. Goldanskii, D.P. Kiryukhin, A.M. Zanin. *Adv. Chem. Phys.*, **74**, 339 (1988)
11. В.В.Барелко, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский, А.М.Занин, Д.П.Кирюхин. *Успехи химии*, **59**, 353 (1990)
12. Д.П.Кирюхин, И.М.Баркалов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **42**, 244 (2000)
13. Д.П.Кирюхин, И.М.Баркалов. *Успехи химии*, **72**, 245 (2003)
14. D.C. Clary, E. Buonomo, I.R. Sims, I.W.M. Smith, W.D. Geppert, C. Naulin, M. Costes, L. Cartechini, P. Casavecchia. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 5541 (2002)
15. A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov. *J. Chem. Phys.*, **105**, 6277 (1996)
16. A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov. *J. Chem. Phys.*, **108**, 5265 (1998)
17. A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov. *J. Chem. Phys.*, **108**, 9987 (1998)
18. W.D. Geppert, D. Reignier, T. Stoecklin, C. Naulin, M. Costes, D. Chastaing, S.D. Le Picard, I.R. Sims, I.W.M. Smith. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2873 (2000)
19. D.C. Clary. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 61 (1990)
20. J. Troe. *Z. Phys. Chem.-Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys.*, **218**, 457 (2004)
21. Y. Georgievskii, S.J. Klippenstein. *J. Chem. Phys.*, **122**, 194103 (2005)
22. E.I. Dashevskaya, A.I. Maergoiz, J. Troe, I. Litvin, E.E. Nikitin. *J. Chem. Phys.*, **118**, 7313 (2003)
23. T. Stoecklin, C.E. Dateo, D.C. Clary. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1667 (1991)
24. D. Reignier, T. Stoecklin, S.D. Le Picard, A. Canosa, B.R. Rowe. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1681 (1998)
25. J. Troe, J.C. Lorquet, J. Manz, R.A. Marcus, M. Herman. In *Advances in Chemical Physics. Vol. 101. Chemical Reactions and their Control on the Femtosecond Time Scale. The 20th Solvay Conference on Chemistry*. Wiley, New York, 1997. P. 819
26. L.B. Harding, A.I. Maergoiz, J. Troe, V.G. Ushakov. *J. Chem. Phys.*, **113**, 11019 (2000)
27. A. Faure, L. Wiesenfeld, P. Valiron. *Chem. Phys.*, **254**, 49 (2000)
28. J. Troe. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 2303 (1994)
29. J. Troe, V.G. Ushakov. *J. Chem. Phys.*, **115**, 3621 (2001)
30. A. Fernandez-Ramos, J.A. Miller, S.J. Klippenstein, D.G. Truhlar. *Chem. Rev.*, **106**, 4518 (2006)
31. H. Sabbah, L. Biennier, I.R. Sims, Y. Georgievskii, S.J. Klippenstein, I.W.M. Smith. *Science*, **317**, 102 (2007)
32. I.W.M. Smith, A.M. Sage, N.M. Donahue, E. Herbst, D. Quan. *Faraday Discuss.*, 137 (2006)

33. O.Gusev, M.Kaufmann, K.U.Grossmann, F.J.Schmidlin, M.G.Shepherd. *J. Atmos. Solar-Terr. Phys.*, **68**, 1684 (2006)
34. M.Fulchignoni, F.Ferri, F.Angrilli, A.J.Ball, A.Bar-Nun, M.A.Barucci, C.Bettanini, G.Bianchini, W.Borucki, G.Colombatti, M.Coradini, A.Coustenis, S.Debei, P.Falkner, G.Fanti, E.Flamini, V.Gaborit, R.Grard, M.Hamelin, A.M.Harri, B.Hathi, I.Jernej, M.R.Leese, A.Lehto, P.F.L.Stoppato, J.J.Lopez-Moreno, T.Makinen, J.A.M.McDonnell, C.P.Mckay, G.Molina-Cuberos, F.M.Neubauer, V.Pirronello, R.Rodrigo, B.Saggin, K.Schwingschuh, A.Seiff, F.Simoes, H.Svedhem, T.Tokano, M.C.Towner, R.Trautner, P.Withers, J.C.Zarnecki. *Nature (London)*, **438**, 785 (2005)
35. R.V.Yelle, F.Herbert, B.R.Sandel, R.J.Vervack, T.M.Wentzel. *Icarus*, **104**, 38 (1993)
36. D.F.Strobel, X.Zhu, M.E.Summers, M.H.Stevens. *Icarus*, **120**, 266 (1996)
37. S.D.Rodgers, S.B.Charnley, W.F.Huebner, D.C.Boice. In *Comets II*. (Eds M.Festou, H.U.Keller, H.A.Weaver). University Arizona Press, Tucson, 2005. P. 505
38. J.Lequeux, E.Falgarone, C.Ryter. *The Interstellar Medium*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 2005
39. D.E.Woon. www.astrochymist.org/astrochymist_ism.html (2007)
40. www.astrochemistry.net (2007)
41. P.F.Goldsmith, W.D.Langer. *Astrophys. J.*, **222**, 881 (1978)
42. J.Rawlings. *Astrophys. Space Sci.*, **285**, 777 (2003)
43. W.D.Watson. *Rev. Mod. Phys.*, **48**, 513 (1976)
44. Y.P.Viala, C.M.Walmsley. *Astron. Astrophys.*, **50**, 1 (1976)
45. G.F.Mitchell, J.L.Ginsburg, P.J.Kuntz. *Astrophys. J.*, **212**, 71 (1977)
46. J.H.Black, A.Dalgarno. *Astron. Astrophys., Suppl. Ser.*, **34**, 405 (1977)
47. E.Herbst, W.Klemperer. *Astrophys. J.*, **185**, 505 (1973)
48. T.J.Millar, D.A.Williams. *Astron. Astrophys.*, **173**, 527 (1975)
49. I.W.M.Smith, E.Herbst, Q.Chang. *Astron. Astrophys.*, **350**, 323 (2004)
50. J.Woodall, M.Agúndez, A.J.Markwick-Kemper, T.J.Millar. *Astron. Astrophys.*, **466**, 1197 (2007)
51. S.Brünken, H.Gupta, C.A.Gottlieb, M.C.McCarthy, P.Thaddeus. *Astrophys. J.*, **664**, L43 (2007)
52. A.J.Remijan, J.M.Hollis, F.J.Lovas, M.A.Cordiner, T.J.Millar, A.J.Markwick-Kemper, P.R.Jewell. *Astrophys. J.*, **664**, L47 (2007)
53. M.C.McCarthy, C.A.Gottlieb, H.Gupta, P.Thaddeus. *Astrophys. J.*, **652**, L141 (2006)
54. J.Cernicharo, M.Guélin, M.Agúndez, K.Kawaguchi, M.C.McCarthy, P.Thaddeus. *Astron. Astrophys.*, **467**, L37 (2007)
55. E.Herbst, H.H.Lee, D.A.Howe, T.J.Millar. *Astron. Astrophys.*, **268**, 335 (1994)
56. R.P.A.Bettens, H.H.Lee, E.Herbst. *Astrophys. J.*, **443**, 664 (1995)
57. L.Herbert, I.W.M.Smith, R.D.Spencer-Smith. *Int. J. Chem. Kinet.*, **24**, 791 (1992)
58. I.R.Sims, J.L.Queffelec, D.Travers, B.R.Rowe, L.B.Herbert, J.Karthäuser, I.W.M.Smith. *Chem. Phys. Lett.*, **211**, 461 (1993)
59. M.A.Smith, M.Hawley. In *Advances in Gas Phase Ion Chemistry*. Vol. 1. Elsevier, Amsterdam, 1992. P. 167
60. M.A.Smith. In *Unimolecular and Bimolecular Reaction Dynamics*. (Eds C.Y.Ng, T.Baer, I.Powis). Wiley, New York, 1994. P. 183
61. B.Maté, A.Graur, T.Elizarova, I.Chirokov, G.Tejada, J.M.Fernández, S.Montero. *J. Fluid Mech.*, **426**, 177 (2001)
62. T.L.Mazely, M.A.Smith. *J. Chem. Phys.*, **89**, 2048 (1988)
63. L.K.Randeniya, M.A.Smith. *J. Chem. Phys.*, **93**, 661 (1990)
64. M.Herman, R.Georges, M.Hepp, D.Hurtmans. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **19**, 277 (2000)
65. P.Casavecchia. *Rep. Prog. Phys.*, **63**, 355 (2000)
66. R.D.Levine. *Molecular Reaction Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005
67. Y.T.Lee, J.D.McDonald, P.R.Le Breton, D.R.Herschbach. *Rev. Sci. Instrum.*, **40**, 1402 (1969)
68. Y.T.Lee. In *Atomic and Molecular Beam Methods*. (Ed. G.Scoles). Oxford University Press, New York, 1988. P. 553
69. K.P.Liu. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **20**, 189 (2001)
70. K.P.Liu. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **52**, 139 (2001)
71. R.I.Kaiser. *Chem. Rev.*, **102**, 1309 (2002)
72. N.Balucani, G.Capozza, F.Leonori, E.Segoloni, P.Casavecchia. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **25**, 109 (2006)
73. G.Hall, K.Liu, M.J.McAuliffe, C.F.Giese, W.R.Gentry. *J. Chem. Phys.*, **81**, 5577 (1984)
74. W.R.Gentry. In *Atomic and Molecular Beam Methods*. (Ed. G.Scoles). Oxford University Press, New York, 1988. P. 54
75. R.G.Macdonald, K.Liu. *J. Chem. Phys.*, **91**, 821 (1989)
76. C.Naulin, M.Costes. *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 231 (1999)
77. P.Casavecchia, G.Capozza, E.Segoloni. In *Modern Trends in Chemical Reaction Dynamics: Experiment and Theory. Pt II*. (Eds X.Yang, K.Liu). World Sci., Singapore, 2004. P. 329
78. W.D.Geppert, F.Goulay, C.Naulin, M.Costes, A.Canosa, S.D.Le Picard, B.R.Rowe. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 566 (2004)
79. G.Dupeyrat, J.B.Marquette, B.R.Rowe. *Phys. Fluids*, **28**, 1273 (1985)
80. J.B.Marquette, B.R.Rowe, G.Dupeyrat, G.Poissant, C.Rebrion. *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 431 (1985)
81. F.Goulay, C.Rebrion-Rowe, J.L.Le Garrec, S.D.Le Picard, A.Canosa, B.R.Rowe. *J. Chem. Phys.*, **122**, 104308 (2005)
82. F.Goulay, C.Rebrion-Rowe, L.Biennier, S.D.Le Picard, A.Canosa, B.R.Rowe. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 3132 (2006)
83. I.R.Sims, J.-L.Queffelec, A.Defrance, C.Rebrion-Rowe, D.Travers, P.Bocherel, B.R.Rowe, I.W.M.Smith. *J. Chem. Phys.*, **100**, 4229 (1994)
84. P.L.James, I.R.Sims, I.W.M.Smith. *Chem. Phys. Lett.*, **272**, 412 (1997)
85. P.L.James, I.R.Sims, I.W.M.Smith. *Chem. Phys. Lett.*, **276**, 423 (1997)
86. P.L.James, I.R.Sims, I.W.M.Smith, M.H.Alexander, M.Yang. *J. Chem. Phys.*, **109**, 3882 (1998)
87. N.Daugey, P.Caubet, B.Retail, M.Costes, A.Bergeat, G.Dorthe. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 2921 (2005)
88. D.B.Atkinson, M.A.Smith. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 4434 (1995)
89. S.Lee, R.J.Hoobler, S.R.Leone. *Rev. Sci. Instrum.*, **71**, 1816 (2000)
90. E.Vohringer-Martinez, B.Hansmann, H.Hernandez, J.S.Francisco, J.Troe, B.Abel. *Science*, **315**, 497 (2007)
91. T.Spangenberg, S.Köhler, B.Hansmann, U.Wachsmuth, B.Abel, M.A.Smith. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 7527 (2004)
92. B.Hansmann, B.Abel. *ChemPhysChem.*, **8**, 343 (2007)
93. D.Carty, A.Goddard, S.Köhler, I.R.Sims, I.W.M.Smith. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 3101 (2006)
94. I.R.Sims, J.L.Queffelec, A.Defrance, C.Rebrion-Rowe, D.Travers, B.R.Rowe, I.W.M.Smith. *J. Chem. Phys.*, **97**, 8798 (1992)
95. P.Bocherel, L.B.Herbert, B.R.Rowe, I.R.Sims, I.W.M.Smith, D.Travers. *J. Phys. Chem.*, **100**, 3063 (1996)
96. D.Chastaing, P.L.James, I.R.Sims, I.W.M.Smith. *Faraday Discuss.*, **109**, 165 (1998)
97. A.Páramo, A.Canosa, S.D.Le Picard, I.R.Sims. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 3121 (2006)
98. D.Chastaing, P.L.James, I.R.Sims, I.W.M.Smith. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 2247 (1999)
99. D.Chastaing, S.D.Le Picard, I.R.Sims. *J. Chem. Phys.*, **112**, 8466 (2000)
100. S.D.Le Picard, A.Canosa, D.Travers, D.Chastaing, B.R.Rowe, T.Stoecklin. *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9988 (1997)
101. S.D.Le Picard, A.Canosa, D.Reignier, T.Stoecklin. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3659 (2002)
102. S.D.Le Picard, A.Canosa, G.Pineau des Forêts, C.Rebrion-Rowe, B.R.Rowe. *Astron. Astrophys.*, **372**, 1064 (2001)
103. S.D.Le Picard, A.Canosa, W.D.Geppert, T.Stoecklin. *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 502 (2004)
104. R.A.Brownsword, A.Canosa, B.R.Rowe, I.R.Sims, I.W.M.Smith, D.W.A.Stewart, A.C.Symonds, D.Travers. *J. Chem. Phys.*, **106**, 7662 (1997)
105. C.Mullen, M.A.Smith. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 1391 (2005)
106. A.B.Vakhtin, D.C.McCabe, A.R.Ravishankara, S.R.Leone. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 10642 (2003)
107. V.Jaramillo, S.Gougeon, S.D.Le Picard, A.Canosa, M.Smith, B.R.Rowe. *Int. J. Chem. Kinet.*, **34**, 339 (2002)

108. I.R.Sims, I.W.M.Smith, D.C.Clary, P.Bocherel, B.R.Rowe. *J. Chem. Phys.*, **101**, 1748 (1994)
109. B.Nizamov, S.R.Leone. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 3766 (2004)
110. A.Canosa, I.R.Sims, D.Travers, I.W.M.Smith, B.R.Rowe. *Astron. Astrophys.*, **323**, 644 (1997)
111. A.Canosa, A.Páramo, S.D.Le Picard, I.R.Sims. *Icarus*, **187**, 558 (2007)
112. C.Berteloite, S.D.Le Picard, P.Birza, M.C.Gazeau, A.Canosa, Y.Benilan, I.R.Sims. *Icarus*, (2007) (in the press)
113. M.A.Páramo-Martínez. Ph.D. School of Chemistry, University of Birmingham, Birmingham, UK, 2005
114. A.Canosa, S.D.Le Picard, S.Gougeon, C.Rebrion-Rowe, D.Travers, B.R.Rowe. *J. Chem. Phys.*, **115**, 6495 (2001)
115. A.Canosa, S.D.Le Picard, W.D.Geppert. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 6183 (2004)
116. J.E.Murphy, A.B.Vakhtin, S.R.Leone. *Icarus*, **163**, 175 (2003)
117. D.Carty, V.Le Page, I.R.Sims, I.W.M.Smith. *Chem. Phys. Lett.*, **344**, 310 (2001)
118. D.Chastaing, S.D.Le Picard, I.R.Sims, I.W.M.Smith, W.D.Geppert, C.Naulin, M.Costes. *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 170 (2000)
119. B.Nizamov, S.R.Leone. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 1746 (2004)
120. A.B.Vakhtin, D.E.Heard, I.W.M.Smith, S.R.Leone. *Chem. Phys. Lett.*, **348**, 21 (2001)
121. F.Goulay, S.R.Leone. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 1875 (2006)
122. E.H.Wilson, S.K.Atreyia. *Planet. Space Sci.*, **51**, 1017 (2003)
123. E.J.Bakker, E.F.van Dishoeck, L.B.F.M.Waters, T.Schoenmaker. *Astron. Astrophys.*, **323**, 469 (1997)
124. C.Cecchi-Pestellini, A.Dalgarno. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **331**, L31 (2002)
125. T.Oka, J.A.Thorburn, B.J.McCall, S.D.Friedman, L.M.Hobbs, P.Sonnentrucker, D.E.Welty, D.G.York. *Astrophys. J.*, **582**, 823 (2003)
126. S.P.Souza, B.L.Lutz. *Astrophys. J.*, **216**, L49 (1977)
127. M.Guelin, S.Green, P.Thaddeus. *Astrophys. J.*, **224**, L27 (1978)
128. M.B.Bell, T.J.Sears, H.E.Matthews. *Astrophys. J.*, **255**, L75 (1982)
129. M.B.Bell, P.A.Feldman, H.E.Matthews. *Astrophys. J.*, **273**, L35 (1983)
130. E.A.Ballick, D.A.Ramsay. *Astrophys. J.*, **137**, 84 (1963)
131. T.J.Millar, E.Herbst. *Astron. Astrophys.*, **288**, 561 (1994)
132. W.M.Pitts, L.Pasternack, J.R.McDonald. *Chem. Phys.*, **68**, 417 (1982)
133. D.A.Horner, L.A.Curtiss, D.M.Dieter. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 243 (1995)
134. R.I.Kaiser, T.N.Le, T.L.Nguyen, A.M.Mebel, N.Balucani, Y.T.Lee, F.Stahl, P.V.Schleyer, H.F.Schaefer. *Faraday Discuss.*, **119**, 51 (2001)
135. R.I.Kaiser, N.Balucani, D.O.Charkin, A.M.Mebel. *Chem. Phys. Lett.*, **382**, 112 (2003)
136. Y.L.Yung, M.Allen, J.P.Pinto. *Astrophys. J., Suppl. Ser.*, **55**, 465 (1984)
137. D.Toublanc, J.P.Parisot, J.Brillet, D.Gautier, F.Raulin, C.P.Mckay. *Icarus*, **113**, 2 (1995)
138. L.M.Lara, E.Lellouch, J.J.López-Moreno, R.Rodrigo. *J. Geophys. Res.*, **101**, 23261 (1996)
139. S.Lebonnois, D.Toublanc, F.Hourdin, P.Rannou. *Icarus*, **152**, 384 (2001)
140. E.H.Wilson, S.K.Atreyia. *J. Geophys. Res. Planet.*, **109**, E06002 (2004)
141. S.K.Atreyia, E.Y.Adams, H.B.Niemann, J.E.Mick-Montelara, T.C.Owen, M.Fulchignoni, F.Ferri, E.H.Wilson. *Planet. Space Sci.*, **54**, 1177 (2006)
142. G.Pineau des Forêts, E.Roueff, P.Schilke, D.R.Flower. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **262**, 915 (1993)
143. F.F.S.van der Tak, A.M.S.Boonman, R.Braakman, E.F.van Dishoeck. *Astron. Astrophys.*, **412**, 133 (2003)
144. E.J.Dunlea, A.R.Ravishankara. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 2152 (2004)
145. E.J.Dunlea, A.R.Ravishankara. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 3333 (2004)
146. M.A.Blitz, T.J.Dillon, D.E.Heard, M.J.Pilling, I.D.Trought. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 2162 (2004)
147. N.Choi, M.A.Blitz, K.McKee, M.J.Pilling, P.W.Seakins. *Chem. Phys. Lett.*, **384**, 68 (2004)
148. K.McKee, M.A.Blitz, K.J.Hughes, M.J.Pilling, H.-B.Qian, A.Taylor, P.W.Seakins. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 5710 (2003)
149. J.C.Loison, A.Bergeat. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 5396 (2004)
150. N.Galland, F.Caralp, Y.Hannachi, A.Bergeat, J.-C.Loison. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 5419 (2003)
151. P.Fleurat-Lessard, J.C.Rayez, A.Bergeat, J.-C.Loison. *Chem. Phys.*, **279**, 87 (2002)
152. A.Bergeat, J.C.Loison. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 2038 (2001)
153. A.Bergeat, T.Calvo, F.Caralp, J.H.Fillion, G.Dorthe, J.C.Loison. *Faraday Discuss.*, **119**, 67 (2001)
154. C.A.Taatjes, J.F.Hershberger. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **52**, 41 (2001)
155. W.D.Thweatt, M.A.Erickson, J.F.Hershberger. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 74 (2004)
156. J.P.Meyer, J.F.Hershberger. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8363 (2005)
157. J.P.Meyer, J.F.Hershberger. *J. Phys. Chem. A*, **109**, 4772 (2005)
158. W.Feng, J.P.Meyer, J.F.Hershberger. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 4458 (2006)
159. W.Feng, J.F.Hershberger. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 12184 (2006)
160. W.F.Cooper, J.F.Hershberger. *J. Phys. Chem.*, **96**, 771 (1992)
161. G.Meloni, P.Zou, S.J.Klippenstein, M.Ahmed, S.R.Leone, C.A.Taatjes, D.L.Osborn. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13559 (2006)

GAS PHASE REACTION KINETICS AT VERY LOW TEMPERATURES: RECENT ADVANCES ON CARBON CHEMISTRY USING THE CRESU TECHNIQUE

A.Canosa

Université de Rennes 1, Laboratoire PALMS

Bâtiment 11 C, Campus de Beaulieu, Université de Rennes 1, 35042 Rennes Cedex, France,

Fax +33(223)23-6786

The review describes briefly the chemistry of interstellar clouds and focuses on how bimolecular neutral neutral reactions may influence its evolution. Experimental techniques that give information on the reactivity and the dynamics of these processes are presented with a special attention to the CRESU (Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme) technique, which is the only one able to deliver rate coefficients at very low temperatures for reactions between two neutral partners. Recent advances concerning the reactivity of carbon-bearing molecules is described in more detail with a special attention to the reaction kinetics of C₂ and C₄H with small stable hydrocarbons.

Bibliography — 161 references.

Received 8th June 2007