

Theoretical Study of the Oxidation Mechanisms of Naphthalene Initiated by Hydroxyl Radicals: The OH Addition Pathway

Abolfazl Shiroudi[†], Michael S. Deleuze^{*,†} and Sébastien Canneaux[‡]

[†]Center of Molecular and Materials Modelling, Hasselt University, Agoralaan, Gebouw D, B-3590 Diepenbeek, Belgium

[‡]Université Lille1 Sciences et Technologies, Cité scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Supporting information

Table S1. Eckart tunneling factor for the final unimolecular dissociation reaction step at temperatures ranging from 300 to 407 K.

Temperature	Pathway	Second step	
		IM2a→P1	IM2b→P2
300		2.1069	2.3770
337		1.8531	2.0185
358		1.7556	1.8798
378		1.6630	1.7447
407		1.5000	1.5737

Table S2. Expectation value of the $\langle S^2 \rangle$ operator at the reported theoretical levels.

Quantum model	System	IM1	TS1a	TS1b	IM2a	IM2b	TS2a	TS2b
		(0,2)	(0,2)	(0,2)	(0,2)	(0,2)	(0,2)	(0,2)
B3LYP/aug-cc-pVTZ		0.7610	0.7731	0.7777	0.7798	0.7842	0.7773	0.7773
ω B97XD/aug-cc-pVTZ		0.7566	0.7894	0.7946	0.7976	0.8063	0.7898	0.7908
UM05-2x/aug-cc-pVTZ		0.7542	0.7955	0.7950	0.7962	0.8023	0.7804	0.7816
UM06-2x/aug-cc-pVTZ		0.7538	0.7821	0.7805	0.7805	0.7828	0.7770	0.7763
HF/6-31+G* (CBS-QB3)		0.7680	0.9025	0.9025	1.5527	1.6094	1.0360	1.8713

* Corresponding author: Tel: +32-11-268303 ; E-mail: michael.deleuze@uhasselt.be

Table S3: Kinetic rate constants for the first bimolecular reaction step involved in the chemical pathways 1–2 at different pressure and temperatures using RRKM theory.

Table S3a: $T= 300$ K.

Reaction Pressure(bar)	IM1→R (s ⁻¹)	IM1→IM2a (s ⁻¹)	IM1→IM2b (s ⁻¹)	R→IM2a (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	R→IM2b (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)
10 ⁶	2.94×10 ¹⁵	1.28×10 ¹¹	1.01×10 ⁹	1.02×10 ⁻¹²	8.07×10 ⁻¹⁵
10 ³	2.94×10 ¹⁵	1.23×10 ¹¹	1.01×10 ⁹	9.83×10 ⁻¹³	8.07×10 ⁻¹⁵
10 ²	2.94×10 ¹⁵	9.27×10 ¹⁰	1.00×10 ⁹	7.41×10 ⁻¹³	7.99×10 ⁻¹⁵
10	2.94×10 ¹⁵	2.81×10 ¹⁰	9.30×10 ⁸	2.25×10 ⁻¹³	7.43×10 ⁻¹⁵
1.0	2.94×10 ¹⁵	3.65×10 ⁹	5.82×10 ⁸	2.92×10 ⁻¹⁴	4.65×10 ⁻¹⁵
0.1	2.94×10 ¹⁵	3.78×10 ⁸	1.60×10 ⁸	3.02×10 ⁻¹⁵	1.28×10 ⁻¹⁵
10 ⁻³	2.94×10 ¹⁵	3.80×10 ⁶	2.54×10 ⁶	3.04×10 ⁻¹⁷	2.03×10 ⁻¹⁷
10 ⁻⁴	2.94×10 ¹⁵	3.80×10 ⁵	2.57×10 ⁵	3.04×10 ⁻¹⁸	2.05×10 ⁻¹⁸
10 ⁻⁵	2.94×10 ¹⁵	3.80×10 ⁴	2.57×10 ⁴	3.04×10 ⁻¹⁹	2.05×10 ⁻¹⁹
10 ⁻⁸	2.94×10 ¹⁵	3.80×10 ¹	2.57×10 ¹	3.04×10 ⁻²²	2.05×10 ⁻²²

Table S3b: $T= 337$ K.

Reaction Pressure(bar)	IM1→R (s ⁻¹)	IM1→IM2a (s ⁻¹)	IM1→IM2b (s ⁻¹)	R→IM2a (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	R→IM2b (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)
10 ⁶	1.68×10 ¹⁵	1.53×10 ¹¹	1.98×10 ⁹	1.11×10 ⁻¹²	1.44×10 ⁻¹⁴
10 ³	1.68×10 ¹⁵	1.46×10 ¹¹	1.98×10 ⁹	1.06×10 ⁻¹²	1.44×10 ⁻¹⁴
10 ²	1.68×10 ¹⁵	1.04×10 ¹¹	1.95×10 ⁹	7.55×10 ⁻¹³	1.42×10 ⁻¹⁴
10	1.68×10 ¹⁵	2.78×10 ¹⁰	1.74×10 ⁹	2.02×10 ⁻¹³	1.26×10 ⁻¹⁴
1.0	1.68×10 ¹⁵	3.42×10 ⁹	9.31×10 ⁸	2.48×10 ⁻¹⁴	6.76×10 ⁻¹⁵
0.1	1.68×10 ¹⁵	3.51×10 ⁸	2.09×10 ⁸	2.55×10 ⁻¹⁵	1.52×10 ⁻¹⁵
10 ⁻³	1.68×10 ¹⁵	3.52×10 ⁶	2.87×10 ⁶	2.55×10 ⁻¹⁷	2.08×10 ⁻¹⁷
10 ⁻⁴	1.68×10 ¹⁵	3.52×10 ⁵	2.90×10 ⁵	2.55×10 ⁻¹⁸	2.10×10 ⁻¹⁸
10 ⁻⁵	1.68×10 ¹⁵	3.52×10 ⁴	2.90×10 ⁴	2.55×10 ⁻¹⁹	2.10×10 ⁻¹⁹
10 ⁻⁸	1.68×10 ¹⁵	3.52×10 ¹	2.90×10 ¹	2.55×10 ⁻²²	2.10×10 ⁻²²

Table S3c: $T= 358$ K.

Reaction Pressure(bar)	IM1→R (s ⁻¹)	IM1→IM2a (s ⁻¹)	IM1→IM2b (s ⁻¹)	R→IM2a (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	R→IM2b (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)
10 ⁶	1.30×10 ¹⁵	1.67×10 ¹¹	2.71×10 ⁹	1.17×10 ⁻¹²	1.90×10 ⁻¹⁴
10 ³	1.30×10 ¹⁵	1.59×10 ¹¹	2.71×10 ⁹	1.12×10 ⁻¹²	1.90×10 ⁻¹⁴
10 ²	1.30×10 ¹⁵	1.09×10 ¹¹	2.67×10 ⁹	7.65×10 ⁻¹³	1.87×10 ⁻¹⁴
10	1.30×10 ¹⁵	2.74×10 ¹⁰	2.31×10 ⁹	1.92×10 ⁻¹³	1.62×10 ⁻¹⁴
1.0	1.30×10 ¹⁵	3.29×10 ⁹	1.13×10 ⁹	2.31×10 ⁻¹⁴	7.93×10 ⁻¹⁵
0.1	1.30×10 ¹⁵	3.36×10 ⁸	2.30×10 ⁸	2.36×10 ⁻¹⁵	1.61×10 ⁻¹⁵
10 ⁻³	1.30×10 ¹⁵	3.37×10 ⁶	2.96×10 ⁶	2.37×10 ⁻¹⁷	2.08×10 ⁻¹⁷
10 ⁻⁴	1.30×10 ¹⁵	3.37×10 ⁵	2.98×10 ⁵	2.37×10 ⁻¹⁸	2.09×10 ⁻¹⁸
10 ⁻⁵	1.30×10 ¹⁵	3.37×10 ⁴	2.98×10 ⁴	2.37×10 ⁻¹⁹	2.09×10 ⁻¹⁹
10 ⁻⁸	1.30×10 ¹⁵	3.37×10 ¹	2.98×10 ¹	2.37×10 ⁻²²	2.09×10 ⁻²²

Table S3d: $T= 378$ K.

Reaction Pressure(bar)	IM1→R (s ⁻¹)	IM1→IM2a (s ⁻¹)	IM1→IM2b (s ⁻¹)	R→IM2a (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	R→IM2b (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)
10 ⁶	1.04×10 ¹⁵	1.80×10 ¹¹	3.55×10 ⁹	1.24×10 ⁻¹²	2.45×10 ⁻¹⁴
10 ³	1.04×10 ¹⁵	1.69×10 ¹¹	3.54×10 ⁹	1.16×10 ⁻¹²	2.44×10 ⁻¹⁴
10 ²	1.04×10 ¹⁵	1.13×10 ¹¹	3.47×10 ⁹	7.78×10 ⁻¹³	2.39×10 ⁻¹⁴
10	1.04×10 ¹⁵	2.70×10 ¹⁰	2.93×10 ⁹	1.86×10 ⁻¹³	2.02×10 ⁻¹⁴
1.0	1.04×10 ¹⁵	3.17×10 ⁹	1.31×10 ⁹	2.18×10 ⁻¹⁴	9.02×10 ⁻¹⁵
0.1	1.04×10 ¹⁵	3.23×10 ⁸	2.44×10 ⁸	2.23×10 ⁻¹⁵	1.68×10 ⁻¹⁵
10 ⁻³	1.04×10 ¹⁵	3.24×10 ⁶	2.99×10 ⁶	2.23×10 ⁻¹⁷	2.06×10 ⁻¹⁷
10 ⁻⁴	1.04×10 ¹⁵	3.24×10 ⁵	3.00×10 ⁵	2.23×10 ⁻¹⁸	2.07×10 ⁻¹⁸
10 ⁻⁵	1.04×10 ¹⁵	3.24×10 ⁴	3.00×10 ⁴	2.23×10 ⁻¹⁹	2.07×10 ⁻¹⁹
10 ⁻⁸	1.04×10 ¹⁵	3.24×10 ¹	3.00×10 ¹	2.23×10 ⁻²²	2.07×10 ⁻²²

Table S3e: $T= 407$ K.

Reaction Pressure(bar)	IM1→R (s ⁻¹)	IM1→IM2a (s ⁻¹)	IM1→IM2b (s ⁻¹)	R→IM2a (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	R→IM2b (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)
10 ⁶	2.47×10 ¹⁴	1.97×10 ¹¹	4.99×10 ⁹	1.33×10 ⁻¹²	3.36×10 ⁻¹⁴
10 ³	2.47×10 ¹⁴	1.84×10 ¹¹	4.98×10 ⁹	1.24×10 ⁻¹²	3.36×10 ⁻¹⁴
10 ²	2.47×10 ¹⁴	1.18×10 ¹¹	4.85×10 ⁹	7.95×10 ⁻¹³	3.27×10 ⁻¹⁴
10	2.47×10 ¹⁴	2.62×10 ¹⁰	3.92×10 ⁹	1.77×10 ⁻¹³	2.64×10 ⁻¹⁴
1.0	2.47×10 ¹⁴	3.02×10 ⁹	1.54×10 ⁹	2.04×10 ⁻¹⁴	1.04×10 ⁻¹⁴
0.1	2.47×10 ¹⁴	3.06×10 ⁸	2.56×10 ⁸	2.06×10 ⁻¹⁵	1.73×10 ⁻¹⁵
10 ⁻³	2.47×10 ¹⁴	3.07×10 ⁶	2.96×10 ⁶	2.07×10 ⁻¹⁷	2.00×10 ⁻¹⁷
10 ⁻⁴	2.47×10 ¹⁴	3.07×10 ⁵	2.97×10 ⁵	2.07×10 ⁻¹⁸	2.00×10 ⁻¹⁸
10 ⁻⁵	2.47×10 ¹⁴	3.07×10 ⁴	2.97×10 ⁴	2.07×10 ⁻¹⁹	2.00×10 ⁻¹⁹
10 ⁻⁸	2.47×10 ¹⁴	3.07×10 ¹	2.97×10 ¹	2.07×10 ⁻²²	2.00×10 ⁻²²

Table S4: Kinetic rate constants for all reaction steps involved in the chemical pathways **1–2** at different pressures and temperatures, using the RRKM theory.

Table S4a:

T (K)	$P = 10^6$ bar								Effective rate constants		Branching ratio	
	step 1						step 2		(cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		(%)	
	k (s ⁻¹)		k (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		k (s ⁻¹)		k (s ⁻¹)		$k_{\text{eff}}(1)$	$k_{\text{eff}}(2)$	$R(1)$	$R(2)$
	IM1→IM2a	IM1→IM2b	R→IM2a	R→IM2b	IM2a→R	IM2b→R	IM2a→P1	IM2b→P2	R→P1	R→P2		
300	1.28×10 ¹¹	1.01×10 ⁹	1.02×10 ⁻¹²	8.07×10 ⁻¹⁵	2.87×10 ⁻²	4.91×10 ⁻¹	1.47×10 ⁻⁶	1.37×10 ⁻⁵	5.22×10 ⁻¹⁷	2.25×10 ⁻¹⁹	99.57	0.43
337	1.53×10 ¹¹	1.98×10 ⁹	1.11×10 ⁻¹²	1.44×10 ⁻¹⁴	1.28	1.57×10 ¹	1.59×10 ⁻⁴	1.19×10 ⁻³	1.38×10 ⁻¹⁶	1.09×10 ⁻¹⁸	99.21	0.79
358	1.67×10 ¹¹	2.71×10 ⁹	1.17×10 ⁻¹²	1.90×10 ⁻¹⁴	7.86	8.22×10 ¹	1.48×10 ⁻³	1.00×10 ⁻²	2.20×10 ⁻¹⁶	2.31×10 ⁻¹⁸	98.96	1.04
378	1.80×10 ¹¹	3.55×10 ⁹	1.24×10 ⁻¹²	2.45×10 ⁻¹⁴	3.67×10 ¹	3.35×10 ²	9.92×10 ⁻³	6.13×10 ⁻²	3.35×10 ⁻¹⁶	4.48×10 ⁻¹⁸	98.68	1.32
407	1.97×10 ¹¹	4.99×10 ⁹	1.33×10 ⁻¹²	3.36×10 ⁻¹⁴	2.63×10 ²	2.02×10 ³	1.13×10 ⁻¹	6.23×10 ⁻¹	5.71×10 ⁻¹⁶	1.04×10 ⁻¹⁷	98.22	1.78

Table S4b:

T (K)	$P = 1000$ bar								Effective rate constants		Branching ratio	
	step 1						step 2		(cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		(%)	
	k (s ⁻¹)		k (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		k (s ⁻¹)		k (s ⁻¹)		$k_{\text{eff}}(1)$	$k_{\text{eff}}(2)$	$R(1)$	$R(2)$
	IM1→IM2a	IM1→IM2b	R→IM2a	R→IM2b	IM2a→R	IM2b→R	IM2a→P1	IM2b→P2	R→P1	R→P2		
300	1.23×10 ¹¹	1.01×10 ⁹	9.83×10 ⁻¹³	8.07×10 ⁻¹⁵	2.87×10 ⁻²	4.91×10 ⁻¹	1.47×10 ⁻⁶	1.37×10 ⁻⁵	5.03×10 ⁻¹⁷	2.25×10 ⁻¹⁹	99.55	0.45
337	1.46×10 ¹¹	1.98×10 ⁹	1.06×10 ⁻¹²	1.44×10 ⁻¹⁴	1.28	1.57×10 ¹	1.59×10 ⁻⁴	1.19×10 ⁻³	1.32×10 ⁻¹⁶	1.09×10 ⁻¹⁸	99.18	0.82
358	1.59×10 ¹¹	2.71×10 ⁹	1.12×10 ⁻¹²	1.90×10 ⁻¹⁴	7.86	8.22×10 ¹	1.48×10 ⁻³	1.00×10 ⁻²	2.11×10 ⁻¹⁶	2.31×10 ⁻¹⁸	98.92	1.08
378	1.69×10 ¹¹	3.54×10 ⁹	1.16×10 ⁻¹²	2.44×10 ⁻¹⁴	3.67×10 ¹	3.35×10 ²	9.92×10 ⁻³	6.13×10 ⁻²	3.13×10 ⁻¹⁶	4.46×10 ⁻¹⁸	98.60	1.40
407	1.84×10 ¹¹	4.98×10 ⁹	1.24×10 ⁻¹²	3.36×10 ⁻¹⁴	2.63×10 ²	2.02×10 ³	1.13×10 ⁻¹	6.23×10 ⁻¹	5.33×10 ⁻¹⁶	1.04×10 ⁻¹⁷	98.09	1.91

Table S4c:

<i>T</i> (K)	<i>P</i> = 100 bar								Effective rate constants		Branching ratio	
	step 1						step 2		(cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		(%)	
	<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> _{eff} (1)	<i>k</i> _{eff} (2)	<i>R</i> (1)	<i>R</i> (2)
	IM1→IM2a	IM1→IM2b	R→IM2a	R→IM2b	IM2a→R	IM2b→R	IM2a→P1	IM2b→P2	R→P1	R→P2		
300	9.27×10 ¹⁰	1.00×10 ⁹	7.41×10 ⁻¹³	7.99×10 ⁻¹⁵	2.87×10 ⁻²	4.91×10 ⁻¹	1.47×10 ⁻⁶	1.37×10 ⁻⁵	3.80×10 ⁻¹⁷	2.23×10 ⁻¹⁹	99.42	0.58
337	1.04×10 ¹¹	1.95×10 ⁹	7.55×10 ⁻¹³	1.42×10 ⁻¹⁴	1.28	1.57×10 ¹	1.59×10 ⁻⁴	1.19×10 ⁻³	9.38×10 ⁻¹⁷	1.08×10 ⁻¹⁸	98.87	1.13
358	1.09×10 ¹¹	2.67×10 ⁹	7.65×10 ⁻¹³	1.87×10 ⁻¹⁴	7.86	8.22×10 ¹	1.48×10 ⁻³	1.00×10 ⁻²	1.44×10 ⁻¹⁶	2.27×10 ⁻¹⁸	98.45	1.55
378	1.13×10 ¹¹	3.47×10 ⁹	7.78×10 ⁻¹³	2.39×10 ⁻¹⁴	3.67×10 ¹	3.35×10 ²	9.92×10 ⁻³	6.13×10 ⁻²	2.10×10 ⁻¹⁶	4.37×10 ⁻¹⁸	97.96	2.04
407	1.18×10 ¹¹	4.85×10 ⁹	7.95×10 ⁻¹³	3.27×10 ⁻¹⁴	2.63×10 ²	2.02×10 ³	1.13×10 ⁻¹	6.23×10 ⁻¹	3.41×10 ⁻¹⁶	1.01×10 ⁻¹⁷	97.13	2.87

Table S4d:

<i>T</i> (K)	<i>P</i> = 10 bar								Effective rate constants		Branching ratio	
	step 1						step 2		(cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		(%)	
	<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> _{eff} (1)	<i>k</i> _{eff} (2)	<i>R</i> (1)	<i>R</i> (2)
	IM1→IM2a	IM1→IM2b	R→IM2a	R→IM2b	IM2a→R	IM2b→R	IM2a→P1	IM2b→P2	R→P1	R→P2		
300	2.81×10 ¹⁰	9.30×10 ⁸	2.25×10 ⁻¹³	7.43×10 ⁻¹⁵	2.87×10 ⁻²	4.91×10 ⁻¹	1.47×10 ⁻⁶	1.37×10 ⁻⁵	1.15×10 ⁻¹⁷	2.07×10 ⁻¹⁹	98.23	1.77
337	2.78×10 ¹⁰	1.74×10 ⁹	2.02×10 ⁻¹³	1.26×10 ⁻¹⁴	1.28	1.57×10 ¹	1.59×10 ⁻⁴	1.19×10 ⁻³	2.51×10 ⁻¹⁷	9.55×10 ⁻¹⁹	96.33	3.67
358	2.74×10 ¹⁰	2.31×10 ⁹	1.92×10 ⁻¹³	1.62×10 ⁻¹⁴	7.86	8.22×10 ¹	1.48×10 ⁻³	1.00×10 ⁻²	3.61×10 ⁻¹⁷	1.97×10 ⁻¹⁸	94.83	5.17
378	2.70×10 ¹⁰	2.93×10 ⁹	1.86×10 ⁻¹³	2.02×10 ⁻¹⁴	3.67×10 ¹	3.35×10 ²	9.92×10 ⁻³	6.13×10 ⁻²	5.03×10 ⁻¹⁷	3.70×10 ⁻¹⁸	93.15	6.85
407	2.62×10 ¹⁰	3.92×10 ⁹	1.77×10 ⁻¹³	2.64×10 ⁻¹⁴	2.63×10 ²	2.02×10 ³	1.13×10 ⁻¹	6.23×10 ⁻¹	7.60×10 ⁻¹⁷	8.14×10 ⁻¹⁸	90.33	9.67

Table S4e:

T (K)	$P = 1.0$ bar								Effective rate constants		Branching ratio	
	step 1						step 2		(cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		(%)	
	k (s ⁻¹)		k (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		k (s ⁻¹)		k (s ⁻¹)		$k_{\text{eff}}(1)$	$k_{\text{eff}}(2)$	$R(1)$	$R(2)$
	IM1→IM2a	IM1→IM2b	R→IM2a	R→IM2b	IM2a→R	IM2b→R	IM2a→P1	IM2b→P2	R→P1	R→P2		
300	3.65×10^9	5.82×10^8	2.92×10^{-14}	4.65×10^{-15}	2.87×10^{-2}	4.91×10^{-1}	1.47×10^{-6}	1.37×10^{-5}	1.50×10^{-18}	1.30×10^{-19}	92.02	7.98
337	3.42×10^9	9.31×10^8	2.48×10^{-14}	6.76×10^{-15}	1.28	1.57×10^1	1.59×10^{-4}	1.19×10^{-3}	3.08×10^{-18}	5.12×10^{-19}	85.74	14.26
358	3.29×10^9	1.13×10^9	2.31×10^{-14}	7.93×10^{-15}	7.86	8.22×10^1	1.48×10^{-3}	1.00×10^{-2}	4.35×10^{-18}	9.65×10^{-19}	81.85	18.15
378	3.17×10^9	1.31×10^9	2.19×10^{-14}	9.02×10^{-15}	3.67×10^1	3.35×10^2	9.92×10^{-3}	6.13×10^{-2}	5.89×10^{-18}	1.65×10^{-18}	78.12	21.88
407	3.02×10^9	1.54×10^9	2.03×10^{-14}	1.04×10^{-14}	2.63×10^2	2.02×10^3	1.13×10^{-1}	6.23×10^{-1}	8.76×10^{-18}	3.21×10^{-18}	73.21	26.79

Table S4f:

T (K)	$P = 0.1$ bar								Effective rate constants		Branching ratio	
	step 1						step 2		(cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		(%)	
	k (s ⁻¹)		k (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		k (s ⁻¹)		k (s ⁻¹)		$k_{\text{eff}}(1)$	$k_{\text{eff}}(2)$	$R(1)$	$R(2)$
	IM1→IM2a	IM1→IM2b	R→IM2a	R→IM2b	IM2a→R	IM2b→R	IM2a→P1	IM2b→P2	R→P1	R→P2		
300	3.78×10^8	1.60×10^8	3.02×10^{-15}	1.28×10^{-15}	2.87×10^{-2}	4.90×10^{-1}	1.47×10^{-6}	1.37×10^{-5}	1.55×10^{-19}	3.57×10^{-20}	81.24	18.76
337	3.51×10^8	2.09×10^8	2.55×10^{-15}	1.52×10^{-15}	1.28	1.57×10^1	1.59×10^{-4}	1.19×10^{-3}	3.17×10^{-19}	1.15×10^{-19}	73.33	26.67
358	3.36×10^8	2.30×10^8	2.36×10^{-15}	1.61×10^{-15}	7.83	8.15×10^1	1.48×10^{-3}	1.00×10^{-2}	4.44×10^{-19}	1.96×10^{-19}	69.41	30.59
378	3.23×10^8	2.44×10^8	2.23×10^{-15}	1.68×10^{-15}	3.65×10^1	3.30×10^2	9.92×10^{-3}	6.13×10^{-2}	6.03×10^{-19}	3.07×10^{-19}	66.22	33.78
407	3.06×10^8	2.56×10^8	2.06×10^{-15}	1.73×10^{-15}	2.60×10^2	1.97×10^3	1.13×10^{-1}	6.23×10^{-1}	8.85×10^{-19}	5.33×10^{-19}	62.39	37.61

Table S4g:

<i>T</i> (K)	<i>P</i> = 10 ⁻³ bar								Effective rate constants		Branching ratio	
	step 1						step 2		(cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		(%)	
	<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> _{eff} (1)	<i>k</i> _{eff} (2)	<i>R</i> (1)	<i>R</i> (2)
	IM1→IM2a	IM1→IM2b	R→IM2a	R→IM2b	IM2a→R	IM2b→R	IM2a→P1	IM2b→P2	R→P1	R→P2		
300	3.80×10 ⁶	2.54×10 ⁶	3.04×10 ⁻¹⁷	2.03×10 ⁻¹⁷	2.72×10 ⁻²	4.35×10 ⁻¹	1.47×10 ⁻⁶	1.37×10 ⁻⁵	1.64×10 ⁻²¹	6.39×10 ⁻²²	71.99	28.01
337	3.52×10 ⁶	2.87×10 ⁶	2.55×10 ⁻¹⁷	2.08×10 ⁻¹⁷	1.13	1.24×10 ¹	1.58×10 ⁻⁴	1.18×10 ⁻³	3.56×10 ⁻²¹	1.98×10 ⁻²¹	64.30	35.70
358	3.37×10 ⁶	2.96×10 ⁶	2.37×10 ⁻¹⁷	2.08×10 ⁻¹⁷	6.55	5.91×10 ¹	1.47×10 ⁻³	9.91×10 ⁻³	5.32×10 ⁻²¹	3.49×10 ⁻²¹	60.39	39.61
378	3.24×10 ⁶	2.99×10 ⁶	2.23×10 ⁻¹⁷	2.06×10 ⁻¹⁷	2.84×10 ¹	2.17×10 ²	9.84×10 ⁻³	6.03×10 ⁻²	7.72×10 ⁻²¹	5.72×10 ⁻²¹	57.44	42.56
407	3.07×10 ⁶	2.96×10 ⁶	2.07×10 ⁻¹⁷	2.00×10 ⁻¹⁷	1.79×10 ²	1.09×10 ³	1.11×10 ⁻¹	6.02×10 ⁻¹	1.28×10 ⁻²⁰	1.10×10 ⁻²⁰	53.75	46.25

Table S4h:

<i>T</i> (K)	<i>P</i> = 10 ⁻⁴ bar								Effective rate constants		Branching ratio	
	step 1						step 2		(cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		(%)	
	<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> _{eff} (1)	<i>k</i> _{eff} (2)	<i>R</i> (1)	<i>R</i> (2)
	IM1→IM2a	IM1→IM2b	R→IM2a	R→IM2b	IM2a→R	IM2b→R	IM2a→P1	IM2b→P2	R→P1	R→P2		
300	3.80×10 ⁵	2.57×10 ⁵	3.04×10 ⁻¹⁸	2.05×10 ⁻¹⁸	2.21×10 ⁻²	3.06×10 ⁻¹	1.46×10 ⁻⁶	1.35×10 ⁻⁵	2.01×10 ⁻²²	9.04×10 ⁻²³	68.95	31.05
337	3.52×10 ⁵	2.90×10 ⁵	2.55×10 ⁻¹⁸	2.10×10 ⁻¹⁸	8.02×10 ⁻¹	7.33	1.56×10 ⁻⁴	1.14×10 ⁻³	4.96×10 ⁻²²	3.27×10 ⁻²²	60.30	39.70
358	3.37×10 ⁵	2.98×10 ⁵	2.37×10 ⁻¹⁸	2.09×10 ⁻¹⁸	4.23	3.14×10 ¹	1.43×10 ⁻³	9.36×10 ⁻³	8.01×10 ⁻²²	6.23×10 ⁻²²	56.26	43.74
378	3.24×10 ⁵	3.00×10 ⁵	2.23×10 ⁻¹⁸	2.07×10 ⁻¹⁸	1.68×10 ¹	1.04×10 ²	9.39×10 ⁻³	5.54×10 ⁻²	1.25×10 ⁻²¹	1.10×10 ⁻²¹	53.06	46.94
407	3.07×10 ⁵	2.97×10 ⁵	2.07×10 ⁻¹⁸	2.00×10 ⁻¹⁸	9.17×10 ¹	4.51×10 ²	1.02×10 ⁻¹	5.23×10 ⁻¹	2.30×10 ⁻²¹	2.32×10 ⁻²¹	49.82	50.18

Table S4i:

<i>T</i> (K)	<i>P</i> = 10 ⁻⁵ bar								Effective rate constants		Branching ratio	
	step 1						step 2		(cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		(%)	
	<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> _{eff} (1)	<i>k</i> _{eff} (2)	<i>R</i> (1)	<i>R</i> (2)
	IM1→IM2a	IM1→IM2b	R→IM2a	R→IM2b	IM2a→R	IM2b→R	IM2a→P1	IM2b→P2	R→P1	R→P2		
300	3.80×10 ⁴	2.57×10 ⁴	3.04×10 ⁻¹⁹	2.05×10 ⁻¹⁹	1.29×10 ⁻²	1.43×10 ⁻¹	1.40×10 ⁻⁶	1.25×10 ⁻⁵	3.30×10 ⁻²³	1.79×10 ⁻²³	64.80	35.20
337	3.52×10 ⁴	2.90×10 ⁴	2.55×10 ⁻¹⁹	2.10×10 ⁻¹⁹	3.85×10 ⁻¹	2.80	1.42×10 ⁻⁴	9.74×10 ⁻⁴	9.40×10 ⁻²³	7.30×10 ⁻²³	56.28	43.72
358	3.37×10 ⁴	2.98×10 ⁴	2.37×10 ⁻¹⁹	2.09×10 ⁻¹⁹	1.82	1.08×10 ¹	1.25×10 ⁻³	7.50×10 ⁻³	1.63×10 ⁻²²	1.45×10 ⁻²²	52.86	47.14
378	3.24×10 ⁴	3.00×10 ⁴	2.23×10 ⁻¹⁹	2.07×10 ⁻¹⁹	6.51	3.24×10 ¹	7.77×10 ⁻³	4.15×10 ⁻²	2.66×10 ⁻²²	2.65×10 ⁻²²	50.10	49.90
407	3.07×10 ⁴	2.97×10 ⁴	2.07×10 ⁻¹⁹	2.00×10 ⁻¹⁹	3.09×10 ¹	1.23×10 ²	7.72×10 ⁻²	3.50×10 ⁻¹	5.16×10 ⁻²²	5.67×10 ⁻²²	47.62	52.38

Table S4j:

<i>T</i> (K)	<i>P</i> = 10 ⁻⁸ bar								Effective rate constants		Branching ratio	
	step 1						step 2		(cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		(%)	
	<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)		<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> (s ⁻¹)		<i>k</i> _{eff} (1)	<i>k</i> _{eff} (2)	<i>R</i> (1)	<i>R</i> (2)
	IM1→IM2a	IM1→IM2b	R→IM2a	R→IM2b	IM2a→R	IM2b→R	IM2a→P1	IM2b→P2	R→P1	R→P2		
300	3.80×10 ¹	2.57×10 ¹	3.04×10 ⁻²²	2.05×10 ⁻²²	2.02×10 ⁻⁴	1.10×10 ⁻³	3.29×10 ⁻⁷	1.87×10 ⁻⁶	4.94×10 ⁻²⁵	3.48×10 ⁻²⁵	58.69	41.31
337	3.52×10 ¹	2.90×10 ¹	2.55×10 ⁻²²	2.10×10 ⁻²²	3.92×10 ⁻³	1.52×10 ⁻²	2.01×10 ⁻⁵	8.56×10 ⁻⁵	1.30×10 ⁻²⁴	1.18×10 ⁻²⁴	52.52	47.48
358	3.37×10 ¹	2.98×10 ¹	2.37×10 ⁻²²	2.09×10 ⁻²²	1.49×10 ⁻²	4.93×10 ⁻²	1.32×10 ⁻⁴	4.90×10 ⁻⁴	2.08×10 ⁻²⁴	2.06×10 ⁻²⁴	50.29	49.71
378	3.24×10 ¹	3.00×10 ¹	2.23×10 ⁻²²	2.07×10 ⁻²²	4.40×10 ⁻²	1.28×10 ⁻¹	6.25×10 ⁻⁴	2.05×10 ⁻³	3.12×10 ⁻²⁴	3.26×10 ⁻²⁴	48.91	51.09
407	3.07×10 ¹	2.97×10 ¹	2.07×10 ⁻²²	2.00×10 ⁻²²	1.62×10 ⁻¹	3.97×10 ⁻¹	4.19×10 ⁻³	1.18×10 ⁻²	5.22×10 ⁻²⁴	5.77×10 ⁻²⁴	47.48	52.52