

Quantum Mechanical Simulation of the Direct Mechanism for Exchange Reaction

$$\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$$

A.A. Kroupnov, M.Ju. Pogosbekian

Institute of Mechanics, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119192, Russia

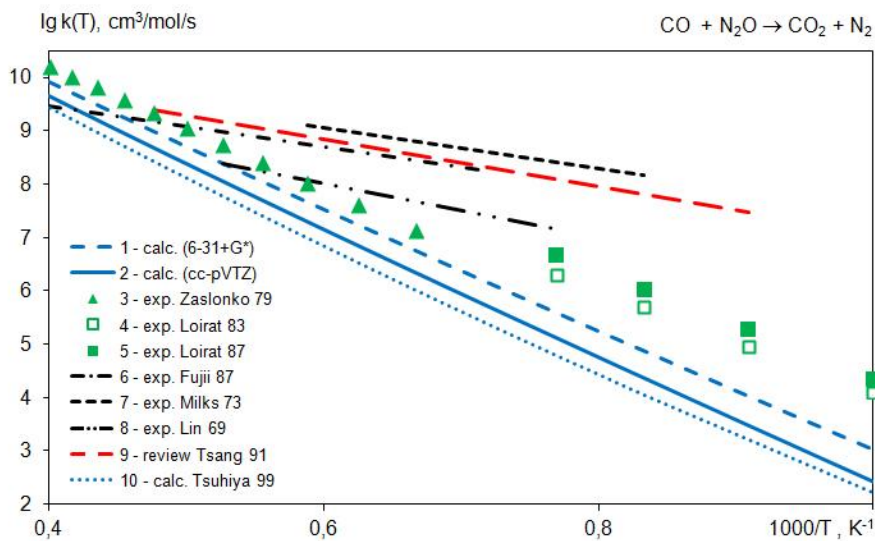
Kintech Lab Ltd., Moscow, 123298, Russia

kroupnov@relline.ru, pogosbekian@imec.msu.ru

Abstract

The paper studies exchange processes between carbon monoxide and nitrogen oxide $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ resulting in the formation of CO_2 . The methods of quantum mechanics are used to obtain transition states, vibrational frequencies and reaction paths, and their key energy characteristics. The rate constants of forward and backward reactions were calculated within the framework of the transition state theory. The critical review of the available experimental data was performed by comparison with DFT calculation results. Their approximations are presented in the form of Arrhenius in a wide temperature range of 300 to 2500 K.

Keywords: quantum mechanics, transition state theory, exchange reactions, rate constant.



Reaction rate constant for $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$, comparison of experimental data with calculation results

Arrhenius approximation for forward and backward reactions (dimensions $\text{cm}^3/\text{mol/s}$, temperature range of $300 \div 2500$ K):

$$k_1(T) = 6,361 \cdot 10^5 \cdot T^{2,38} \cdot \exp\left(-\frac{22847}{T}\right),$$

$$k_{-1}(T) = 1,244 \cdot 10^6 \cdot T^{2,50} \cdot \exp\left(-\frac{64984}{T}\right),$$

УДК 539.196+541.127

Квантово-механическое моделирование прямого механизма обменной реакции $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$

А.А. Крупнов, М.Ю. Погосбекян

*НИИ механики МГУ им. М.В.Ломоносова, Россия, Москва, 119192, Мичуринский пр. 1
Кинтех Лаб, Россия, Москва, 123298, 3-я Хорошевская ул. 12*

kroupnov@relline.ru, pogosbekian@imec.msu.ru

Аннотация

Проведено исследование обменного процесса между угарным газом и оксидом азота $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$, приводящим к образованию CO_2 . Методами квантовой механики получены переходные состояния, частоты колебаний и пути реакции, а также их ключевые энергетические характеристики. В рамках теории переходного состояния были рассчитаны константы скорости прямых и обратных реакций. Проведен критический анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных на основе сравнения с результатами DFT расчетов. Рекомендуемые константы скорости представлены в обобщенной форме Аррениуса в широком диапазоне температур $300 \div 2500$ К.

Ключевые слова: квантово-механическое моделирование, теория переходного состояния, обменная реакция, константа скорости

1. Введение

Компьютерное моделирование является важным элементом исследования процессов горения, особенно в условиях отсутствия достоверных экспериментальных данных. Существенный прогресс в развитии современных суперкомпьютеров и численных алгоритмов, ориентированных на них, позволяет эффективно использовать методы квантовой механики и статистической физики для изучения практически важных физико-химических процессов при исследовании прикладных задач аэрофизики, физики горения и взрыва и т.д. Неэмпирические квантово-механические расчеты дают возможность проводить предсказательное моделирование и верифицировать кинетические схемы, используемые при проведении экспериментов и обработке получаемых данных.

В процессе горения жидких и твердых топлив в воздухе появляется большое количество химических соединений, негативно влияющих на окружающую среду. Одними из наиболее токсичных среди них являются оксид углерода CO и оксиды азота NO, N_2O , NO_2 . При горении авиационного топлива для температур ниже 1680 К, основным источником загрязнения атмосферы является CO, а для более высоких температур (от 1900 К) на первый план выходит образование NO_x . Допустимым экологическим нормам выброса CO и NO_x соответствует рабочий диапазон температур $1680 \div 1900$ К [1]. При обеднении топливной смеси или повышении давления в камере сгорания турбореактивных двигателей одним из основных каналов эмиссии NO становятся процессы, инициируемые молекулами N_2O [2]. Для минимизации выбросов этих компонентов в атмосферу необходимо понимать детальный механизм об-

разования и распада CO и N_xO_y, включающий полный набор элементарных химических реакций и соответствующие константы скорости.

В данной работе изучается механизм обменного взаимодействия угарного газа и оксида азота



Ранее эта реакция изучалась экспериментально как в стационарных химических реакторах, так и на ударных трубах с использованием различных измерительных методик. Существующие экспериментальные данные [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9] по константам скорости для этого процесса (1) имеют значительный разброс как по порядку величины, так и по энергиям активации. Условно эти работы можно разбить на две группы в соответствии с найденными в них энергиям активации. Стоит отметить, что в обзоре [10] приведена рекомендуемая константа скорости, опирающаяся на экспериментальные данные лишь одной группы. Однако, по нашему мнению, для такого выбора недостаточно аргументов как "за», так и "против", и требуется проведение дополнительных исследований. Но, вопрос соответствия величин констант скорости, полученных в результате комплексной обработки экспериментальных измерений, их реальным значениям остается открытым. Для анализа достоверности используемых в обработке экспериментов кинетических схем и верификации полученных результатов было проведено квантово-механическое моделирование рассматриваемых процессов. Несмотря на то, что указанная реакция, как правило, включена во все кинетические схемы горения углеводородных топлив, в литературе имеется лишь несколько теоретических работ, напрямую посвященных исследованию механизма данного процесса [11], [12].

2. Методика расчетов

Квантово химические расчеты проводились с использованием программного пакета GAUSSIAN [13]. Уравнение Шредингера решалось методом теории функционала электронной плотности DFT [14], [15] с гибридным трехпараметрическим обменным функционалом Беке [16], дополненный электронной корреляцией Ли, Янга и Пара (B3LYP) [17]. В качестве набора базисных функций использовались как валентно-расщепленный базис Попла, дополненный диффузными функциями, 6-31+G* [18], так и корреляционно-согласованный поляризованный валентный трехэкспоненциальный базисный набор cc-pVTZ [19], который для рассматриваемых атомов (C, N, O) содержит почти в два раза больше базисных функций.

Для оценки корректности применения используемых базисов были проведены расчеты структурных и энергетических характеристик молекул реагентов и продуктов реакций (1). В таблице 1 приведено сравнение расчетных значений с имеющимися экспериментальными данными [20] по межатомным расстояниям, углам и частотам нормальных колебаний. Межатомные расстояния, полученные с различными базисами, одинаково хорошо согласуются с экспериментальными данными с точность более чем 0.01 Å, а различие в углах не превосходит 0.3 градуса. Отметим, что экспериментальные данные по геометрическим характеристикам молекул находятся строго между расчетными значениями, полученными для соответствующих базисов. При этом все значения межатомных расстояний для базиса 6-31+G* лежат выше эксперимента. Как и ожидалось, при расширении базиса, т.е. перехода от 6-31+G* к cc-pVTZ, происходит уменьшение полной энергии молекул.

Таблица 1

Молекулярные свойства реагентов и продуктов реакции, DFT расчет и экспериментальные данные [20]

| | базис | R_1 , Å | R_2 , Å | Θ , град | E , а.е. | ν_i , cm^{-1} |
|--|---------|-----------|-----------|-----------------|---------------|------------------------------|
| $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ | 6-31+G* | 1.10512 | | | -109.52977911 | 2454.32 |
| | cc-pVTZ | 1.09138 | | | -109.56842905 | 2450.0 |
| | эксп. | 1.098 | | | | 2358.57 |
| $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+)$ | 6-31+G* | 1.13726 | | | -113.31732206 | 2202.72 |
| | cc-pVTZ | 1.12615 | | | -113.35725310 | 2211.81 |
| | эксп. | 1.128 | | | | 2169.756 |
| $\text{N}_2\text{O}(\text{X}^1\Sigma^+)$ | 6-31+G* | 1.19508 | 1.13326 | 180 | -184.66829535 | 2350.96 1328.77 586.72 |
| | cc-pVTZ | 1.12168 | 1.18332 | 180 | -184.73519407 | 2348.72 1329.86 620.69 |
| | эксп. | 1.128 | 1.184 | 180 | | 2282.0 1298.0 596.0 |
| $\text{CO}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ | 6-31+G* | 1.16937 | 1.16937 | 180 | -188.59039207 | 2410.50 1363.39 651.14 |
| | cc-pVTZ | 1.16034 | 1.16034 | 180 | -188.66056958 | 2417.16 1371.85 671.67 |
| | эксп. | 1.162 | 1.162 | 180 | | 2349.0 1333.0 667.0 |

Относительное отклонение рассчитанных частот нормальных колебаний молекул от их экспериментальных значений показано на Рис. 1. Для большинства частот отклонение не превышает 4%, и лишь для двух колебательных мод молекулы NO_2 эта величина лежит в пределах $5 \div 6\%$. При этом ни один из рассматриваемых базисов не дает наилучшего согласия с экспериментальными данными для всех частот колебаний.

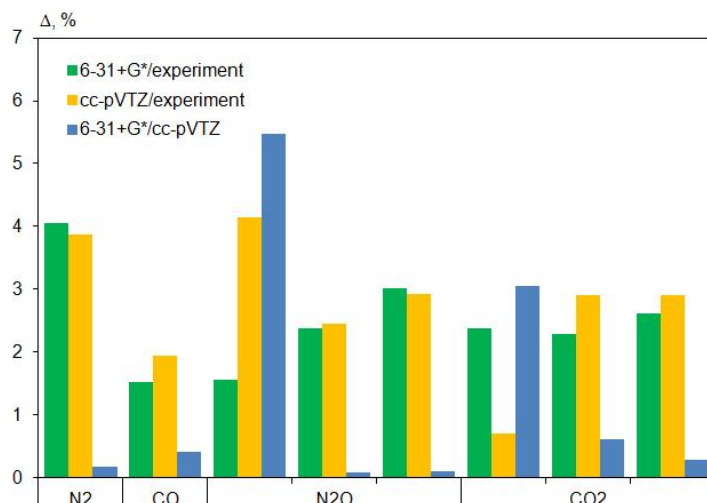


Рис. 1. Относительное отклонение расчетных частот колебаний молекул, участвующих в реакциях (1) от экспериментальных значений

Также на Рис. 1 показано сравнение рассчитанных частот колебаний по двум рассматриваемым базисам. Для двухатомных молекул их значения отличаются между собой не более чем на 0.4%. Для большинства частот трехатомных молекул расхождение не превышает 0.8%, и лишь для нижних колебательных мод отклонение лежит в пределах 2 ÷ 5%.

Приведенное сравнение рассчитанных в двух рассматриваемых базисах геометрических и частотных характеристик молекул с экспериментальными данными показывает хорошее согласие между ними. Однако, не представляется возможным выбрать предпочтительный базис для описания рассматриваемой системы молекул, поэтому дальнейшие исследования процессов взаимодействия молекул проводились для обоих наборов базисных функций.

Расчет констант скорости химических реакций проводился в рамках классической теории переходного состояния с учетом туннельного эффекта [21], [22], [23] которая для бимолекулярной реакции дает следующую зависимость константы скорости от температуры:

$$k(T) = \Gamma(T) \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_1 Q_2} e^{-\frac{E_a}{RT}} [\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}], \quad \Gamma(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^2,$$

где k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; Q_1, Q_2, Q^\ddagger – полные статистические суммы реагентов и переходного состояния соответственно; Γ – коэффициент прохождения Вигнера, учитывающий туннельный эффект; ν_i – мнимая частота колебаний переходного комплекса; c – скорость света.

Переходное состояние определялось поиском седловых точек (конфигурация, среди частот колебаний которой есть только одна мнимая) в процессе сканирования поверхности потенциальной энергии, определяющей взаимодействие реагирующих частиц. Для подтверждения того, что найденная седловая точка является переходным состоянием именно рассматриваемого процесса, проводился расчет пути реакции и устанавливалось соответствие полученных компонентов заданным в реакции реагентам и продуктам.

Важно отметить, что используемая схема расчета (совокупность потенциала и базиса) должна быть размерно-согласованной (size-consistent), т.е. должна удовлетворять условия при котором энергия сложной системы XY при удалении ее фрагментов X и Y друг от друга на бесконечное расстояние равна сумме энергий изолированных фрагментов. Учет электронной корреляции позволяет добиться размерной согласованности и гомолитического разрыва связей. Особенно важна электронная корреляция, когда несколько электронных состояний имеют близкие значения энергии, например, при реакциях с участием или образованием радикалов и бирадикалов, изменении количества электронных пар химических связей.

Для вычислительной реализации теории переходного состояния была использована разработана ранее программный комплекс, который позволяет напрямую обрабатывать результирующий бинарный файл, генерируемый программой Gaussian, и на его основе рассчитывать константы скорости химических реакций, их энергетические характеристики, а также термодинамические свойства реагентов и продуктов реакций, включая статистические суммы, энергию Гиббса, энтальпия, энтропия и т.д. В программе предусмотрена возможность аппроксимации констант скорости в обобщенной форме Аррениуса. Описанный подход ранее использовался авторами для исследования как газофазных [24], так и гетерогенных каталитических реакций [25].

3. Результаты и обсуждение

При сканировании поверхности потенциальной энергии, описывающей рассматриваемую реакцию, были найдены переходные состояния, геометрические и энергетические характеристики которых приведены в таблице 2. Проведенный анализ показал, что минимальным энергиям отвечают переходный комплекс в синглетном состоянии.

Для реакции (1) были обнаружены три переходных состояния с различной конфигурацией TS1, TS2, TS3 (см. табл. 2). Все найденные переходные состояния лежат в плоскости. Отличие между ними определяется значениями внутренних углов и в меньшей степени меж-

атомными расстояниями. Стоит отметить, что для каждого используемого базиса первые два переходных состояния очень близки по энергии (отличие менее 2 ккал/моль), в то время как третье переходное состояние по энергии лежит выше почти на 30 ккал/моль. Использование расширенного базиса cc-pVTZ по сравнению с 6-31+G* не вносит существенных изменений в конфигурацию переходных состояний, различие в межатомных расстояниях и внутренних углах не превышает соответственно 0.014 Å, 1.2°. Наиболее чувствительны к выбору базиса являются частоты колебаний.

Таблица 2

Характеристики переходных состояний, полученные в DFT расчетах

| | TS1 | | TS2 | | TS3 | |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 6-31+G* | cc-pVTZ | 6-31+G* | cc-pVTZ | 6-31+G* | cc-pVTZ |
| -E, a.u. | 297.91343431 | 298.01524561 | 297.91065690 | 298.01340490 | 297.86328628 | 297.96486950 |
| R ₁ , Å | 1.16959 | 1.15949 | 1.14565 | 1.13456 | 1.16803 | 1.15928 |
| R ₂ | 1.59223 | 1.58494 | 1.73401 | 1.74018 | 1.58202 | 1.57109 |
| R ₃ | 1.36056 | 1.36323 | 1.51937 | 1.52549 | 1.37201 | 1.37118 |
| R ₄ | 1.14218 | 1.12901 | 1.11751 | 1.10402 | 1.13683 | 1.12565 |
| Θ ₁ , град | 115.525 | 116.292 | 133.823 | 134.087 | 123.722 | 123.691 |
| Θ ₂ | 111.402 | 111.435 | 146.963 | 148.178 | 74.061 | 74.291 |
| Θ ₃ | 136.318 | 136.662 | 155.926 | 156.641 | 143.188 | 142.593 |
| v ₁ , см ⁻¹ | -863.43 | -905.63 | -1028.22 | -1027.10 | -738.98 | -750.12 |
| v ₂ | 157.10 | 149.55 | 37.72 | 50.14 | 134.35 | 142.02 |
| v ₃ | 300.70 | 300.80 | 141.31 | 135.16 | 176.85 | 180.96 |
| v ₄ | 518.90 | 524.28 | 278.95 | 279.53 | 434.22 | 443.68 |
| v ₅ | 531.74 | 539.17 | 502.97 | 497.76 | 484.10 | 498.36 |
| v ₆ | 772.98 | 762.26 | 526.63 | 529.20 | 630.12 | 633.87 |
| v ₇ | 827.03 | 825.51 | 619.30 | 620.74 | 993.40 | 990.59 |
| v ₈ | 1931.99 | 1935.32 | 2105.78 | 2115.97 | 1959.03 | 1956.27 |
| v ₉ | 2079.07 | 2074.44 | 2262.29 | 2263.35 | 2146.82 | 2132.11 |

В терминах поверхности потенциальной энергии химическая реакция означает переход молекулярной системы из одного минимума в другой, которые должны соответствовать долинам реагентов и продуктов реакции. Расчет пути реакции (1) осуществлялся спуском по поверхности потенциальной энергии из седловой точки, соответствующей переходному со-

стоянию, в двух направлениях вдоль траектории отвечающей минимальным значениям энергий. Полученные результаты представлены на Рис. 2 и Рис. 3.

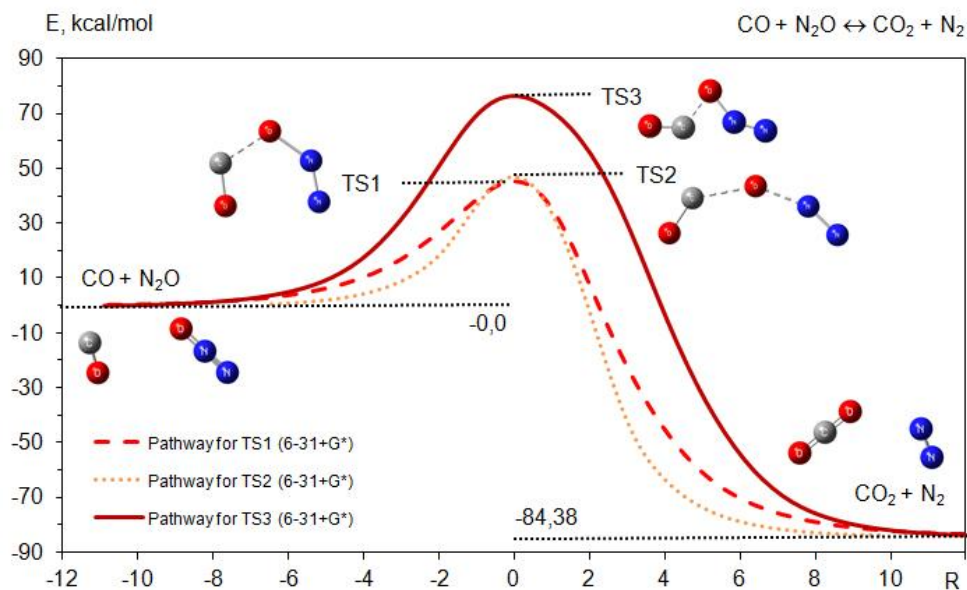


Рис. 2. Путь реакции для процесса $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$, рассчитанный с использованием базиса 6-31+G*

Процесс взаимодействия CO с молекулой N_2O , описывающий одностадийный обменный механизм, проходит по трем каналам, переходные состояния которых приведены выше в таблице 2. Соответствующие этим реакционным каналам пути реакций, рассчитанные в базисе 6-31+G*, приведены на Рис. 2.

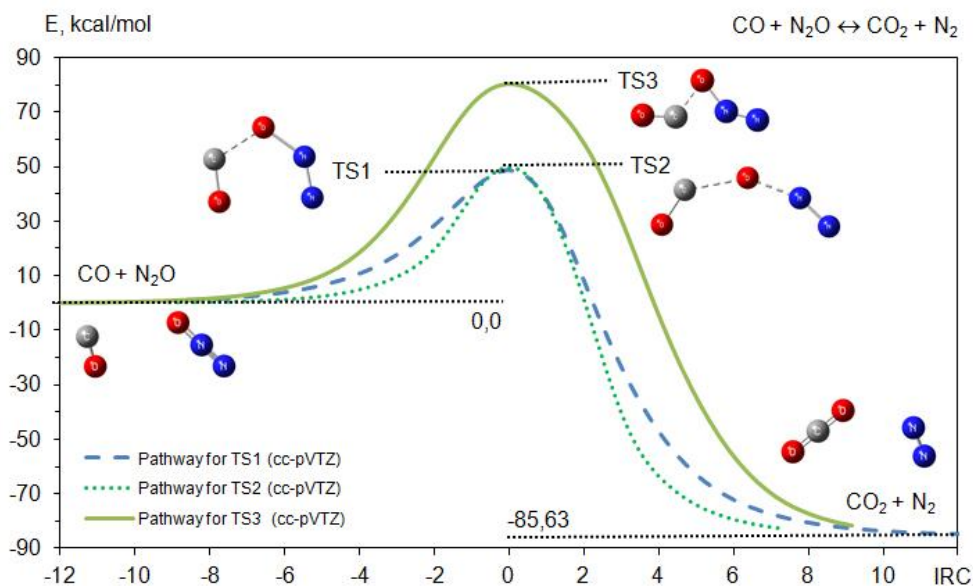


Рис. 3. Путь реакции для процесса $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$, рассчитанный с использованием базиса cc-pVTZ

При спуске системы по пути реакции в долины реагентов и продуктов и достижении межмолекулярного расстояния величины 3 \AA полная энергия системы перестает изменяться и выходит на значение, соответствующее суммам энергий удаленных на бесконечность реагентов ($E_{\text{CO}} + E_{\text{N}_2\text{O}} = -297.9856 \text{ a.u.}$) и продуктов реакции ($E_{\text{CO}_2} + E_{\text{N}_2} = -298.1202 \text{ a.u.}$). Это демонстрирует, что используемая в расчетах схема является размерно-

согласованной. Энергетический барьер прямой реакции для переходных состояний TS1, TS2 и TS3 составляет соответственно 45.21, 46.95, 76.65 ккал/моль, а тепловой эффект равен 84.38 ккал/моль, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями [26]. Использование расширенного базиса cc-pVTZ (см. Рис. 3) существенно не меняет профили путей реакции для всех переходных состояний. Так, энергетические барьеры в этом базисе соответственно равны 48.77, 49.99, 80.36 ккал/моль, а тепловой эффект составляет 85,63 ккал/моль.

Используя метод переходного состояния были рассчитаны константы скорости прямой и обратной реакции (1) в диапазоне температур 300 ÷ 2500 К. На Рис. 4 приведено сравнение полученных констант скорости прямой реакции (1) для различных базисов. Как было отмечено ранее, реакция протекает по трем каналам, отвечающим трем переходным состояниям TS1, TS2, TS3. Разница между значениями констант скорости первых двух каналов не превышает полутора порядка вне зависимости от используемого базиса. Отметим, что, не смотря на несколько больший энергетический барьер для состояния TS2 по отношению к TS1 (около 2 ккал/моль), соответствующая ему константа скорости тем не менее выше за счет большей мнимой частоты колебания. Значение константы скорости, отвечающей третьему переходному состоянию, на порядки величины меньше во всем диапазоне температур. Таким образом, второй канал дает основной вклад в полную константу скорости, являющейся суммой констант скорости для разных каналов, рассчитанных в одинаковых базисах.

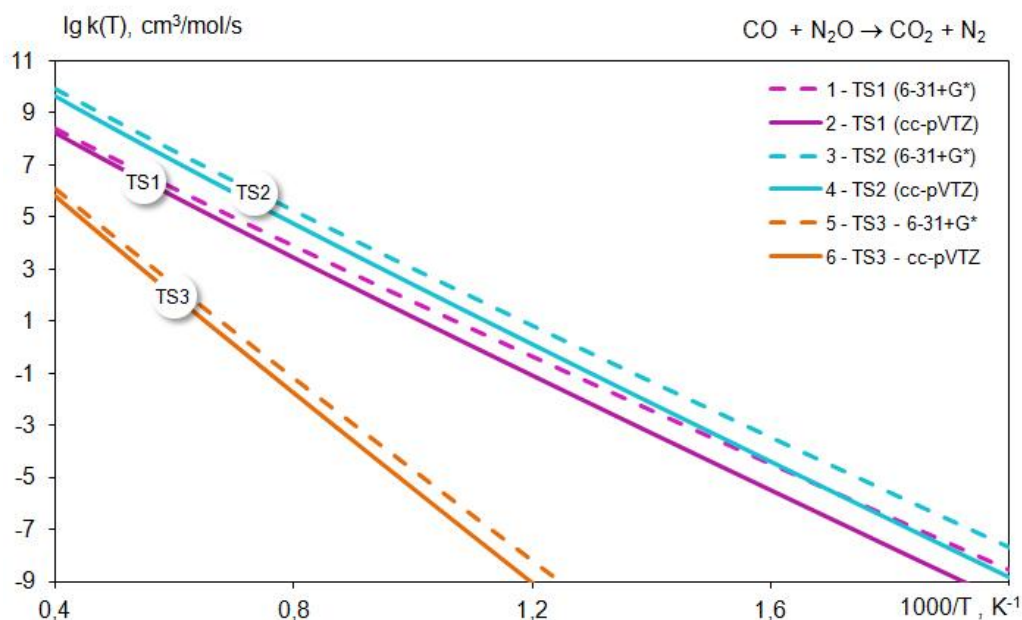


Рис. 4. Константа скорости для процесса $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$, сравнение расчетных значений и экспериментальных данных

Сравнение интегральных констант скорости, полученных в разных базисах, с экспериментальными данными в диапазоне температур 1000 ÷ 2500 К, а также с расчетными значениями из работы [11] показано на Рис. 5. Все приведенные эксперименты можно разделить на две группы, имеющие близкие значения энергии активации, что в координатах Аррениуса характеризуется углом наклона кривой. В первую группу экспериментов можно отнести работы, соответствующие кривым 3 [4], 4 [5], 5 [6], где энергия активации лежит в диапазоне 44 ÷ 53 ккал/mol. Вторую группу с энергией активацией 17 ÷ 23 ккал/mol составляют работы [7], [8], [9] – кривые 6, 7, 8 на Рис. 5. Отметим практически двукратное отличие в энергиях активации между этими группами.

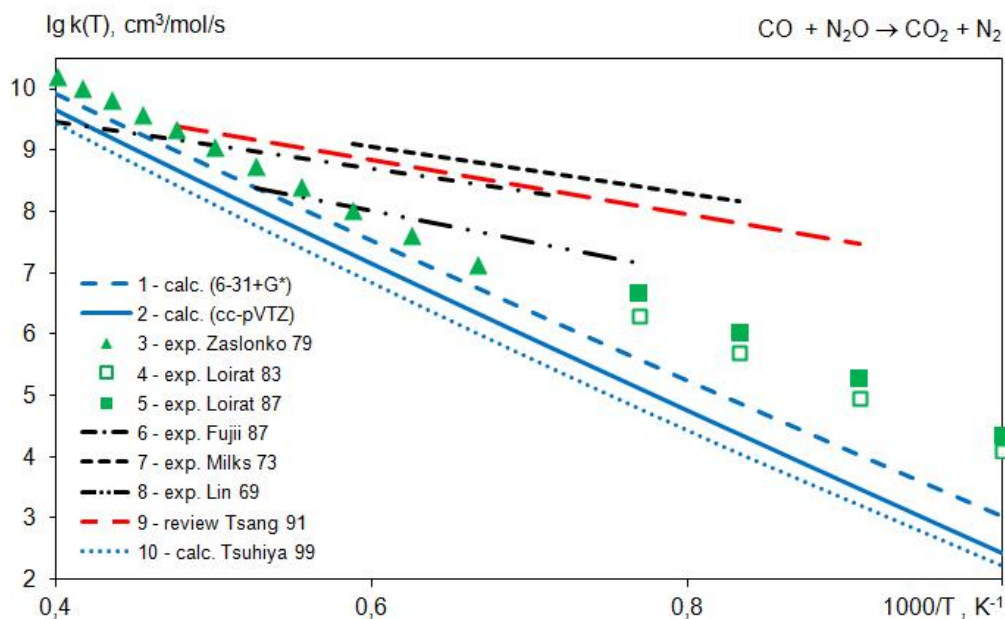


Рис. 5. Константа скорости для процесса $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$, сравнение расчетных значений и экспериментальных данных

Расчетные значения, полученные в базисах 6-31+G* и cc-pVTZ (кривые 1, 2), имеющие энергию активации около 45 kcal/mol, отличаются друг от друга не более чем на полпорядка в диапазоне температур 1000 ÷ 2500 К. Наиболее близко к ним лежат экспериментальные данные первой группы.

Экспериментальные значения 3, полученные в работе [4] в диапазоне температур 1500 ÷ 2500 К фактически лежат на расчетной кривой 1. При более низких температурах (1000 ÷ 1230 К) отклонение экспериментальных данных 4, 5 от расчетных значений не превосходит одного порядка, однако их энергии активации 44 kcal/mol практически совпадают с расчетной. Следует отметить, что в работах [4] и [5], [6] использовалась принципиально разная экспериментальная методика.

В экспериментах [3], [4] на ударных трубах исследовался процесс $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ для высоких температур 1500 ÷ 2500. Помимо этой реакции, кинетическая схема обработки эксперимента содержала дополнительно следующие реакции:



В ходе процессов за отраженной ударной волной измерялась концентрация N_2O по поглощению излучения ($\lambda = 2400 \text{ \AA}$) и рекомбинационное свечение $\text{O} + \text{CO}$ ($\lambda = 4050 \text{ \AA}$), анализ интенсивности которого позволил определить абсолютную концентрацию атомарного кислорода. Особенностью данных работ является учет колебательной неравновесности молекул N_2O в рассматриваемом диапазоне температур. Одновременная регистрация текущих концентраций N_2O и атомов O позволила определить независимо относительный вклад диссоциативного и обменного каналов расхода N_2O .

В работе [5] константа скорости реакции $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ была получена на основе измерения в стационарном химическом реакторе критического давления воспламенения в диапазоне температур 1060 ÷ 1220 К. Для обработки экспериментальных данных была привлечена теория теплового взрыва Франк-Каменецкого, расширенная для учета нескольких

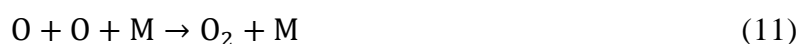
параллельных реакций. Кинетическая схема, моделирующая эксперимент, включала дополнительно к системе (1), (2)–(5) еще две реакции с участием молекул N_2O



Позднее [6] кинетическая модель была расширена до пятидесяти элементарных реакций, учитывающих наличие в смеси примесей H_2 и H_2O . Значение концентраций (N_2 , O_2 , NO , CO , N_2O , CO_2) определялись с помощью газового хроматографа. Искомая константа скорости находилась из решения полной системы кинетических уравнений. Отметим, что наличие примесей учитывалось и в работе [4].

Сравнивая расчетные значения с экспериментальными данными из второй группы работ, можно констатировать, что несмотря на хорошее согласие абсолютных значений констант скорости при высоких температурах (1700 ÷ 2500 К), характеры поведения экспериментальных и расчетных кривых значений имеют существенные отличия, определяемые двукратным разбросом в энергии активации.

В экспериментах на ударной трубе [9] для смеси CO/N_2O сильно разбавленной Ar исследовались одновременно два процесса (1) и (5) в диапазоне температур 1320 ÷ 2280 К. Концентрации реагентов и конечных продуктов (CO_2 , N_2O) измерялись с помощью системы газовой хроматографии. Процессы, протекающие за отраженной ударной волной, моделировались системой реакций (1), (2)–(7) с добавлением процессов



Для определения интересующих констант скорости реакций (1) и (5) использовалась итерационная процедура в предположении, что константы скорости остальных реакций системы известны с достаточной точностью. Весь температурный диапазон разбивался на два участка. В области относительно невысоких температур, до 1640 К, основным каналом наработки CO_2 является обменная реакция (1). Свыше 1640 К включается мономолекулярного распада N_2O (2), в ходе которого происходит образование атомарного кислорода и открывается второй канал наработки CO_2 (5). Помимо этого для высоких температур характерно включение обменного механизма расходования N_2O (3), (4), что уменьшает эффективность первого канала. В работе была отмечена существенная чувствительность (вплоть до двух порядков) найденных констант к скорости взаимодействия атомарного кислорода с закисью азота (3) и (4).

Итерационная процедура включала в себя два шага. Задавая начальное значение k_6 константы скорости реакции (5) в области низких температур, определялась константа k_1 реакции (1). Полученное значение k_1 экстраполировалось в область высоких температур, что давало возможность вычислить новое значение k_6 , которое далее использовалось в низкотемпературной области. Можно предположить, что некорректная организация итерационного процесса разбиением температурного диапазона на два участка, дает неадекватное значение k_6 с отрицательной энергией активации. В работе [4] было отмечено, что определенные в ней константы скорости также хорошо моделируют экспериментальные значения [9] в рамках рассматриваемой кинетической схемы.

Аналогичный эксперимент в диапазоне температур 1169 ÷ 1655 К для смеси $CO/N_2O/Kr$ был проведен в работе [8]. Последовательное упрощение кинетической схемы на основе численных оценок для условий, реализуемых в эксперименте, привело к рассмотрению лишь трех реакций (1), (2), (5). В предположении квазистационарности атомов кислорода, константа скорости исследуемой реакции определялась аналитически. Отметим, что данное

предположение основывалось на константе скорости реакции (5) из работы [9], что привело к аналогичной ошибке в интерпретации экспериментальных данных.

В работах [27], [7] константа скорости процесса (1) определялась прямым измерением интенсивности инфракрасного излучения на двух длинах волн 4.87 и 4.25 μm , соответствующие молекулам CO и CO₂, при высокотемпературном (1350 ÷ 2500 K) взаимодействии CO и N₂O, разбавленных Ar и He, в отраженной ударной волне. Кинетическая схема эксперимента аналогична используемой в работе [5]. Предполагалось, что для температур ниже 2000 K распадом молекул N₂O можно пренебречь и единственным каналом CO₂ является реакция (1). В силу этого предположения константа k_1 определялась однозначно по профилю излучения молекул CO₂ для данного диапазона температур. При высоких температурах (2000 ÷ 2500K), благодаря диссоциации молекул N₂O, открывался второй канал образования молекул CO₂ посредством окисления CO атомарным кислородом (5) и константа k_6 определялась на основе полученной в низкотемпературной области аппроксимации k_1 . Хотя, в отличие от работы [9] константа k_6 имеет положительную энергию активации, пренебрежение этой реакцией для температур ниже 2000 K приводит к заниженному значению энергии активации реакции (1).

Важно отметить, что рекомендуемая в обзоре [10] аппроксимация константы скорости k_1 (кривая 9 на Рис. 5) опирается на экспериментальные данные [27], при этом результаты экспериментальных работ из первой группы [4], [5], [6] необоснованно игнорируются. Однако, проведенные нами кванто-механическое моделирование данной реакции показало, что рассчитанная константа скорости согласуется именно с экспериментами первой группы. Поэтому, рекомендуемая в обзоре [10] аппроксимация константы k_1 требует пересмотра и уточнения. Приведенная на Рис. 5 константа скорости, полученная в работе [11] (кривая 10), методом B3LYP/6-311G(d,p) лежит близко к кривой 2, соответствующей базису cc-pVTZ.

Константа скорости обратной реакции k_{-1} в силу большой энергии активации имеет очень низкие значения во всем рассматриваемом температурном диапазоне 300 ÷ 2500 K и можно говорить о том, что реакция практически не идет.

На основе проведенных квантово-механических расчетов и применения теории переходного состояния можно рекомендовать хорошо согласующиеся с экспериментальными данными следующие аппроксимации значений констант скорости прямых и обратных реакций (размерность см³/моль/с, диапазон температур 300 ÷ 2500 K)

$$k_1(T) = 6,361 \cdot 10^5 \cdot T^{2,38} \cdot \exp\left(-\frac{22847}{T}\right),$$

$$k_{-1}(T) = 1,244 \cdot 10^6 \cdot T^{2,50} \cdot \exp\left(-\frac{64984}{T}\right)$$

4. Заключение

В работе представлены результаты исследований процессов образования CO₂ в обменной реакции CO + N₂O → CO₂ + N₂ методами квантовой механики и теории переходного состояния. Методом теории функционала электронной плотности DFT (B3LYP) с использованием наборов базисных функций 6-31+G* и cc-pVTZ были найдены переходные состояния и рассчитаны пути реакций. В рамках теории переходного состояния были получены константы скорости прямой и обратной реакций. Проведено сравнение расчетных значений с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Проведен критический анализ экспериментальных работ для рассмотренной реакции, и показано, что в ряде экспериментов неверная оценка баланса между различными каналами образования CO₂ в кинетической схеме, моделирующей протекающие процессы, приводит к неправильной интерпретации экспериментальных данных и их расхождению с расчетными значениями и экспериментальными данными других авторов. Поэтому, рекомендуемая в обзоре [10] аппроксимация константы

скорости реакции $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ требует пересмотра и уточнения. Рассчитанные в работе константы скорости прямой и обратной реакции представлены в обобщенной форме Аррениуса, удобной для дальнейшего использования в кинетических расчетах процессов горения приводящих к образованию CO_2 .

Благодарности и ссылки на гранты

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-01-00741А, в соответствии с планом научных исследований НИИ механики МГУ.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

Литература

1. Lefebvre A.H., Ballal D.R. Gas turbine combustion: alternative fuels and emissions. Third edition ed. Boca Raton: CRC Press, 2010. 559 pp
2. Bowman C.T. Control of Combustion-Generated Nitrogen Oxide Emissions: Technology Driven by Regulation // Proc. Combust. Inst., Vol. 24, No. 1, 1992. pp. 859–878
3. Zaslanko I.S., Kogarko S.M., Mozzhukhin E.V., Mukoseev Y.K. Kinetic features of N_2O reactions with CO under nonequilibrium conditions // Fizika Goreniya i Vzryva, Vol. 14, No. 1, January-February 1978. pp. 3–11
4. Zaslanko I.S., Losev A.S., Mozzhukhin E.V., Mukoseev Y.K. An Activation Mechanism for the Exchange Reaction between N_2O and Carbon Monoxide // Kinet. Catal., Vol. 20, No. 6, 1979. pp. 1385–1394
5. Loirat H., Caralp F., Destriau M. Rate Constant and Activation Energy of the Exchange Reaction $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ in the Temperature Range 1060 ÷ 1220 K. Application of the Thermal Explosion Theory to a System with Two Parallel Reactions // J. Phys. Chem, Vol. 87, 1983. pp. 2455–2457
6. Loirat H., Caralp F., Destriau M., Lesclaux R. Oxidation of CO by N_2O between 1076 and 1228 K: Determination of the Rate Constant of the Exchange Reaction // J. Phys. Chem, Vol. 91, 1987. pp. 6538–6542
7. Fujii N., Kakuda T., Takeishi N., Miyama H. Kinetics of the High Temperature Reaction of CO with N_2O // J. Phys. Chem., Vol. 91, 1987. pp. 2144–2148
8. Milks D., Matula R.A. A Single-Pulse Shock-Tube Study of the Reaction Between Nitrous Oxide and Carbon Monoxide // Symp. Int. Combust. Proc., Vol. 14, 1973. pp. 83–97
9. Lin M.C., Bauer S.H. Bimolecular Reaction of N_2O with CO and the Recombination of O and CO as Studied in a Single-Pulse Shock Tube // The Journal of Chemical Physics, Vol. 50, 1969. pp. 3377–3391
10. Tsang W., Herron J.T. Chemical Kinetic Data Base for Propellant Combustion I. Reactions Involving NO, NO_2 , HNO, HNO_2 , HCN and N_2O // J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 20, No. 4, 1991. pp. 609–663
11. Tsuchiya K., Kamiya K., Shiina H., Oya M. Computational Studies on the Reactions of N_2O with O(3P) and CO // Chemistry Letters, Vol. 28, No. 7, 1999. pp. 609–610
12. Wang Y., Fu G., Zhang Y., Xu X., Wan H. O-atom transfer reaction from N_2O to CO: A theoretical investigation // Chemical Physics Letters, Vol. 475, 2009. pp. 202–207
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., et al. Gaussian 09, Revision D.01. Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009
14. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev., Vol. 136, No. 3b, 1964. pp. b864–b871
15. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev., Vol. 140, No. 4A, 1965. pp. a1133–a1138

16. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A*, Vol. 38, No. 6, 1988. pp. 3098–3100
17. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B*, Vol. 37, No. 2, 1988. pp. 785–789
18. Naharan P.C., Pople J.A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies // *Theor. Chem. Acta*. 1973. Vol. 28. pp. 213–222
19. Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 96, No. 9, 1992. pp. 6796–6806
20. Johnson III R.D. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 18 2016. URL: <http://cccbdb.nist.gov/>
21. Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H. *Theory of Rate Processes*. New York: McGraw-Hill, 1941
22. Truhlar D.G., Garrett B.C., Klippenstein S.J. Current Status of Transition-State Theory // *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, No. 31, 1996. pp. 12771–12800
23. Уманский С.Я. Теория элементарного акта химического превращения в газе // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*, Т. 4, 2006. С. <http://chemphys.edu.ru/issues/2006-4/articles/91/>
24. Pogosbekian M.J., Sergievskaja A.L., Losev S.A. Verification of theoretical models of chemical exchange reactions on the basis of quasiclassical trajectory calculations // *Chemical Physics*, Vol. 328, 2006. pp. 371–378
25. Buchachenko A.A., Kroupnov A.A., Kovalev V.L. Elementary stage rate coefficients of heterogeneous catalytic recombination of dissociated air on thermal protective surfaces from ab initio approach // *Acta Astronautica*, Vol. 113, 2015. pp. 142–148
26. Linstrom P.J., Mallard W.G. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology 2018. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
27. Fujii N., Kakuda T., Sugiyama T., Miyama H. Direct Determination of the Rate Constant for the Reaction $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ // *Chemical Physics Letters*, Vol. 122, No. 5, 1985. pp. 489–492

Статья поступила в редакцию 10 июля 2018 г.