

УДК 539.196+541.127

## АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CO И N<sub>2</sub>O С ОБРАЗОВАНИЕМ CO<sub>2</sub> НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ DFT-РАСЧЕТОВ

© 2019 г. А. А. Крупнов<sup>1,2,\*</sup>, М. Ю. Погосбекян<sup>1,2,\*\*</sup>

<sup>1</sup>НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Мичуринский просп., 1, Москва, 119192, Россия

<sup>2</sup>Kintech Lab Ltd., 3-я Хорошевская ул., 12, Москва, 123298, Россия

\*E-mail: kroupnov@reline.ru

\*\*E-mail: pogosbekian@imec.msu.ru

Поступила в редакцию 26.10.2018 г.

После доработки 03.12.2018 г.

Принята к публикации 04.12.2018 г.

Исследован обменный процесс между угарным газом и оксидом азота  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{N}_2$ , приводящий к образованию  $\text{CO}_2$ . Методами механики рассчитаны переходные состояния, частоты колебаний и пути реакции. Рассмотрен как прямой перенос атома кислорода, так и многостадийный процесс, идущий через образование нескольких промежуточных комплексов. В рамках теории переходного состояния рассчитаны константы скорости прямой и обратной реакции. Проведен критический анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных на основе сравнения с результатами проведенных расчетов. Рекомендуемые константы скорости представлены в обобщенной форме Аррениуса в широком диапазоне температур 300–2500 К.

**Ключевые слова:** квантово-механическое моделирование, теория переходного состояния, квазистационарное приближение, оксид азота, углекислый газ, угарный газ, константа скорости

**DOI:** 10.1134/S0453881119020059

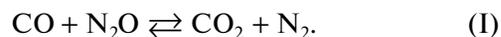
### ВВЕДЕНИЕ

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 применять 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. Один из наиболее токсичных среди них – оксид углерода CO и оксиды азота NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>. При горении авиационного топлива при температурах ниже 1680 К главным источни-

ком загрязнения атмосферы является CO, а при более высоких температурах (от 1900 К) на первый план выходит образование NO<sub>x</sub>. Допустимым экологическим нормам выброса CO и NO<sub>x</sub> соответствует рабочий диапазон температур 1680–1900 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<sub>2</sub>O [2]. Закись азота (N<sub>2</sub>O) представляет собой один из самых активных парниковых газов, который более чем на два порядка эффективнее углекислого газа [3]. Для минимизации выбросов этих компонентов в атмосферу необходимо понимать детальный механизм образования и распада CO и N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, включающий полный набор элементарных химических реакций и соответствующие им константы скорости.

В настоящей работе изучали механизм обменного взаимодействия угарного газа и оксида азота:



Эта реакция потенциально полезна для уменьшения выбросов N<sub>2</sub>O в атмосферу. В работе [4] было показано, что в присутствии молекул CO

эффективность разрушения  $N_2O$  в процессах, протекающих на поверхности металлоксидных катализаторов, увеличивается на два-три порядка и выше. Указанную реакцию ранее изучали экспериментально как в стационарных химических реакторах, так и на ударных трубах с использованием различных измерительных методик. Известные экспериментальные данные [5–12] имеют значительный разброс как по порядку величины константы скорости этого процесса, 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 [13] 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 скоростей, 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. Реакция (I), как это было показано ранее в [14, 15], протекает по двум различным механизмам: прямому, отвечающему непосредственному переносу атома кислорода между молекулами реагентов, и ступенчатому, в котором путь реакции проходит через один или несколько промежуточных комплексов. В кратком сообщении [15] методом B3LYP/6-311G(*d,p*) были найдены три переходных состояния для прямого механизма реакции и рассчитана соответствующая константа скорости. Аналогичные результаты получены авторами [16] методом B3LYP/сс-pVTZ. В работе [14] эти переходные состояния были пересчитаны различными квантово-механическими методами и определены новые переходные состояния и локальные минимумы, отвечающие непрямому механизму реакции. Также было показано, что *ab initio* методы высокого порядка (например, QCISD(T)/QCISD) подтверждают результаты DFT-расчетов. Однако расчета константы скорости с учетом обоих механизмов в этих работах нет.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты проводили с применением программного пакета GAUSSIAN [17]. Уравнение Шредингера решали методом теории функционала электронной плотности DFT [18, 19] с гибридным трехпараметрическим обменным функционалом Беке [20], дополненным электронной корреляцией Ли, Янга и Пара (B3LYP) [21]. В качестве базисных функций использовали корреляционно-согласованный поляризованный валентный трехэкспоненциальный базисный набор cc-pVTZ [22].

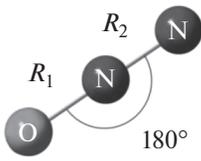
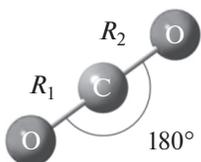
Для оценки корректности применения вышеуказанного функционала и базисного набора были рассчитаны структурные и энергетические характеристики молекул реагентов и продуктов реакции (I). В табл. 1 приведено сравнение расчетных значений с имеющимися экспериментальными данными [23] по межатомным расстояниям, углам и частотам нормальных колебаний. Величины межатомных расстояния хорошо согласуются с экспериментальными результатами (с точностью более чем 0.007 Å).

Относительное отклонение рассчитанных частот нормальных колебаний молекул от их экспериментальных значений для большинства частот не превышает 4%.

В терминах поверхности потенциальной энергии химическая реакция означает переход молекулярной системы из одного минимума в другой, которые должны соответствовать долинам реагентов и продуктов реакции. Переходное состояние находят 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, проводили расчет пути реакции и устанавливали соответствие полученных компонентов заданным в реакции реагентам и продуктам. Расчет пути реакции осуществляли спуском по поверхности потенциальной энергии из седловой точки, соответствующей переходному состоянию, в двух направлениях вдоль траектории, отвечающей минимальным значениям энергий.

Важно отметить, что используемая схема расчета (совокупность потенциала и базиса) должна быть размерно-согласованной (size-consistent), т.е. удовлетворять условию, 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 состо-

**Таблица 1.** Молекулярные свойства реагентов и продуктов реакции, DFT-расчет и экспериментальные данные [29]

Молекулы	Метод	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$E, \text{ а. е.}$	$\nu_i, \text{ см}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$	Расч.	1.09138	—	-109.56842905	2450.0
	Эксп.	1.098	—	—	2358.57
$\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+)$	Расч.	1.12615	—	-113.35725310	2211.81
	Эксп.	1.128	—	—	2169.756
$\text{N}_2\text{O}(\text{X}^1\Sigma^+)$ 	Расч.	1.12168	1.18332	-184.73519407	2348.72
					1329.86
					620.69
	Эксп.	1.128	1.184	—	2282.0
					1298.0
					596.0
$\text{CO}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 	Расч.	1.16034	1.16034	-188.66056958	2417.16
					1371.85
					671.67
	Эксп.	1.162	1.162	—	2349.0
					1333.0
					667.0

Прочерки означают отсутствие данных.

яний имеют близкие значения энергии, например при реакциях с участием или образованием радикалов и бирадикалов, изменении количества электронных пар химических связей.

Расчет констант скоростей химических реакций проводили в рамках классической теории переходного состояния с учетом туннельного эффекта [24, 25], которая дает следующую зависимость константы скорости от температуры:

– для бимолекулярной реакции

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

– для мономолекулярной реакции

$$k(T) = \Gamma(T) \frac{kT}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_1} e^{-\frac{E_a}{RT}} \left[ \text{с}^{-1} \right],$$

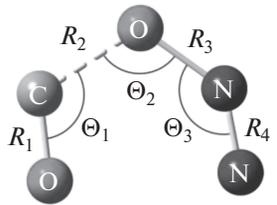
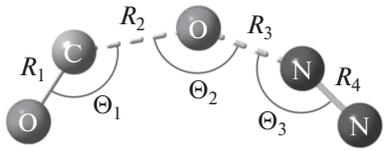
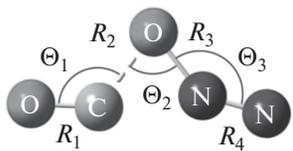
где  $k$  – постоянная Больцмана;  $h$  – постоянная Планка;  $E_a$  – энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $Q_1, Q_2, Q^\ddagger$  – полные статистические суммы реагентов и переходного состояния соответственно;  $\Gamma(T) = 1 + \frac{1}{24} \left( \frac{h\nu_i}{kT} \right)^2$  – коэффициент прохождения Вигнера, учитывающий туннельный эффект;  $\nu_i$  – мнимая частота ко-

лебаний переходного комплекса;  $c$  – скорость света.

При расчете эффективной константы скорости многостадийного процесса, протекающего через образование одного или нескольких устойчивых промежуточных комплексов, необходимо привлечь дополнительные теоретические предположения. С этой целью в настоящей работе мы использовали теорию квазистационарного состояния [26], алгоритм применения которой описан в приложении.

Для вычислительной реализации теории переходного состояния мы применили разработанный нами 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, энтальпию, энтропию и т.д. В программе предусмотрена возможность аппроксимации констант скорости в обобщенной форме Аррениуса. Описанный подход ранее мы применяли для исследования как газофазных [27], так и гетерогенных каталитических реакций [28].

Таблица 2. Характеристики переходных состояний для прямого механизма переноса атома кислорода

Конфигурации	<i>i</i>	<i>R<sub>i</sub></i> , Å	<i>i</i>	Θ <sub><i>i</i></sub> , град	<i>v</i> , см <sup>-1</sup>	
<b>TS1</b> 48.44 ккал/моль 	1	1.15949	1	116.292	-905.63	—
	2	1.58494	2	111.435	149.55	762.26
	3	1.36323	3	136.662	300.80	825.51
	4	1.12901	—	—	524.28	1935.32
	—	—	—	—	539.17	2074.44
<b>TS2</b> 49.60 ккал/моль 	1	1.13456	1	134.087	-1027.10	—
	2	1.74018	2	148.178	50.14	529.20
	3	1.52549	3	156.641	135.16	620.74
	4	1.10402	—	—	279.53	2115.97
	—	—	—	—	497.76	2263.35
<b>TS3</b> 80.06 ккал/моль 	1	1.15928	1	123.691	-750.12	—
	2	1.57109	2	74.291	142.02	633.87
	3	1.37118	3	142.593	180.96	990.59
	4	1.12565	—	—	443.68	1956.27
	—	—	—	—	498.36	2132.11

Прочерки означают отсутствие данных.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При сканировании поверхности потенциальной энергии, описывающей рассматриваемую реакцию, были определены все переходные состояния (TS) и локальные минимумы (LM), отвечающие устойчивым промежуточным комплексам, приведенным в работе [14]. Рассчитанные нами их геометрические и энергетические характеристики приведены в табл. 2–4, где за нулевое значение энергии принята сумма энергий реагентов CO + N<sub>2</sub>O. Проведенный анализ показал, что минимальным энергиям соответствуют переходные комплексы и локальные минимумы в синглетном состоянии.

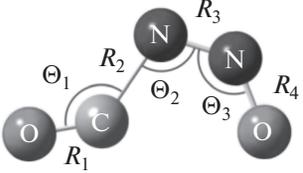
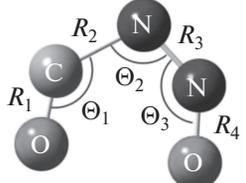
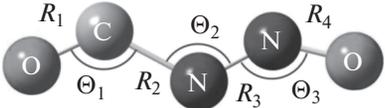
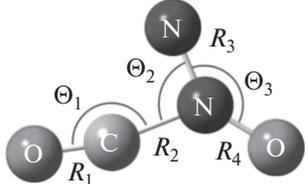
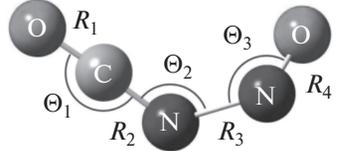
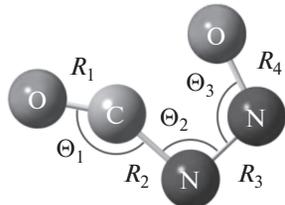
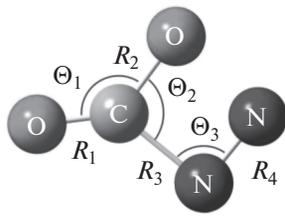
Прямой механизм реакции реализуется через три переходных состояния с различной пространственной конфигурацией TS1, TS2 и TS3 (табл. 2). Все эти конфигурации лежат в плоскости, при этом первые две имеют схожую структуру и близки по энергиям. Основное отличие между ними определяется значениями внутренних углов и в меньшей степени — межатомными расстояниями. Переходное состояние TS2 можно получить трансформацией TS1, увеличивая центральный угол Θ<sub>2</sub> на 35.5°, а боковые углы Θ<sub>1</sub>, Θ<sub>3</sub> — на 18.5°–19.5°. При этом изменение межатомных расстояний не столь существенно и не превосходит 0.16 Å, а значение полной энергии меняется не более чем на 1.16 ккал/моль. Энергия третьего переходного со-

стояния TS3 на более чем 30 ккал/моль превышает величины энергий для TS1 и TS2.

Рассчитанные пути реакции, отвечающие переходным состояниям TS1, TS2, TS3 для прямого механизма, приведены на рис. 1 как функции от внутренней координаты реакции (IRC). При спуске системы по пути реакции в долины реагентов и продуктов и достижения межмолекулярного расстояния величины 3 Å полная энергия системы перестает изменяться и выходит на значение, соответствующее суммам энергий удаленных на бесконечность реагентов 0 ккал/моль и продуктов реакции (-85.63 ккал/моль). Это свидетельствует, что используемая в расчетах схема является размерно-согласованной. Кривизна профилей путей реакции в окрестности переходного состояния определяется значением мнимой частоты колебания переходного комплекса, причем более крутой профиль отвечает большей частоте, что продемонстрировано на вставке рис. 1. Тепловой эффект реакции равен 85.63 ккал/моль, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями [29].

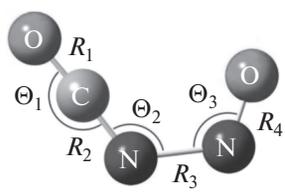
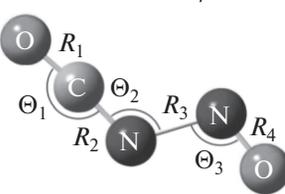
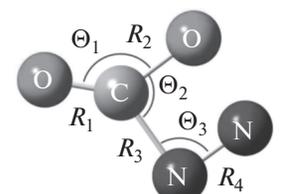
Непрямой механизм протекания реакции характеризуется образованием устойчивых промежуточных комплексов, связанных между собой через переходные состояния. Рассчитанные переходные состояния TS4–TS10 и отвечающие им промежуточные комплексы LM1–LM3 приведены в табл. 3 и табл. 4. Все перечисленные конфигура-

**Таблица 3.** Характеристики переходных состояний для непрямого механизма переноса атома кислорода

Конфигурации	<i>i</i>	<i>R<sub>i</sub></i> , Å	<i>i</i>	Θ <sub><i>i</i></sub> , град	<i>v</i> , см <sup>-1</sup>	
<b>TS4</b> 45.49 ккал/моль 	1	1.13561	1	135.57	-620.88	—
	2	1.60072	2	107.421	129.08	869.02
	3	1.20585	3	129.008	149.91	1340.67
	4	1.21202	—	—	409.05	1718.52
	—	—	—	—	634.59	2116.90
	—	—	—	—	—	—
<b>TS5</b> 50.29 ккал/моль 	1	1.14862	1	128.858	-711.54	—
	2	1.52910	2	104.608	249.60	890.57
	3	1.26097	3	134.698	272.35	1172.18
	4	1.19226	—	—	554.32	1624.60
	—	—	—	—	692.36	2013.97
	—	—	—	—	—	—
<b>TS6</b> 66.80 ккал/моль 	1	1.15517	1	126.761	-857.48	—
	2	1.53513	2	123.562	136.47	746.99
	3	1.20239	3	137.818	295.52	1246.63
	4	1.20843	—	—	473.83	1692.96
	—	—	—	—	494.88	2014.32
	—	—	—	—	—	—
<b>TS7</b> 87.82 ккал/моль 	1	1.1504	1	166.933	-860.33	—
	2	1.47294	2	88.729	259.54	751.54
	3	1.22515	3	143.542	268.39	1181.31
	4	1.21094	—	—	539.83	1718.28
	—	—	—	—	647.42	2044.55
	—	—	—	—	—	—
<b>TS8</b> 21.13 ккал/моль 	1	1.16628	1	177.046	-116.00	—
	2	1.21806	2	119.721	170.10	742.55
	3	1.58124	3	113.242	353.53	1334.49
	4	1.14925	—	—	589.15	1794.93
	—	—	—	—	667.48	2276.61
	—	—	—	—	—	—
<b>TS9</b> 38.94 ккал/моль 	1	1.14430	1	149.514	-404.99	—
	2	1.38918	2	95.628	258.70	1070.27
	3	1.28639	3	107.215	420.24	1231.67
	4	1.28486	—	—	744.93	1338.43
	—	—	—	—	754.87	2127.17
	—	—	—	—	—	—
<b>TS10</b> 30.07 ккал/моль 	1	1.16630	1	133.951	-255.32	—
	2	1.34828	2	92.680	271.91	917.22
	3	1.53999	3	90.011	463.26	1125.96
	4	1.20284	—	—	719.67	1685.84
	—	—	—	—	767.42	2002.50
	—	—	—	—	—	—

Прочерки означают отсутствие данных.

**Таблица 4.** Характеристики промежуточных комплексов для непрямого механизма переноса атома кислорода

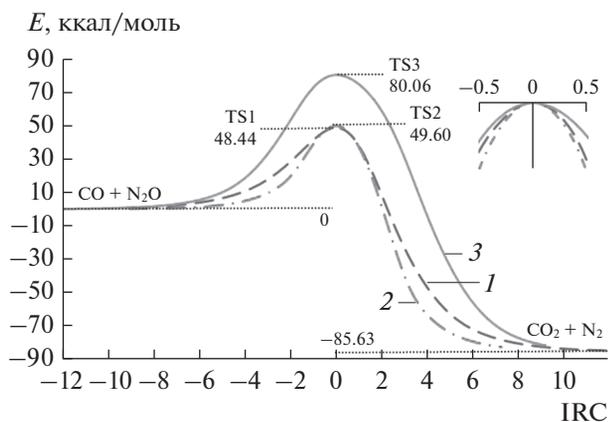
Конфигурации	<i>i</i>	<i>R<sub>i</sub></i> , Å	<i>i</i>	Θ <sub><i>i</i></sub> , град	<i>v</i> , см <sup>-1</sup>	
<b>LM1</b> 20.01 ккал/моль 	1	1.15996	1	177.233	91.46	—
	2	1.22776	2	120.846	129.90	787.94
	3	1.55012	3	115.546	322.35	1299.57
	4	1.15963	—	—	634.14	1736.70
	—	—	—	—	700.34	2244.55
<b>LM2</b> 15.61 ккал/моль 	1	1.16101	1	175.668	117.74	—
	2	1.22667	2	117.412	165.14	763.42
	3	1.54203	3	111.746	387.71	1328.44
	4	1.15480	—	—	630.40	1772.22
	—	—	—	—	656.19	2263.84
<b>LM3</b> 30.05 ккал/моль 	1	1.16597	1	133.307	251.85	—
	2	1.36468	2	91.548	280.42	975.04
	3	1.52242	3	89.426	471.27	1105.80
	4	1.21443	—	—	727.79	1644.78
	—	—	—	—	778.66	2003.84

Прочерки означают отсутствие данных.

ции имеют плоскую структуру за исключением переходного комплекса TS8, в котором дигональные углы  $D(\text{ONNO}) = -75.774^\circ$ ,  $D(\text{CNNO}) = -75.118^\circ$ .

Последовательный расчет путей реакций, соответствующих переходным состояниям TS4–TS10, позволяет построить все возможные маршруты

для непрямого механизма исследуемой реакции, приведенные на рис. 2, где энергии отнесены к суммарной энергии реагентов  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$ . Движение от долины реагентов к долине продуктов может проходить как через два, так и через три промежуточных комплекса. Любая траектория реакции всегда проходит через промежуточные комплексы LM1 и LM3 (кривые 9 и 10). Долину реагентов и LM1 напрямую соединяют два пути, соответствующие переходным состояниям TS4 и TS5 (кривые 4 и 5), различающимся по величине энергетического барьера на 4.8 ккал/моль. Другие пути от долины реагентов в LM1 проходят через LM2, который отделен от него переходным состоянием TS8 (кривая 8) с небольшим энергетическим барьером 5.52 ккал/моль. В свою очередь, попасть в LM2 из долины реагентов можно по двум траекториям, отвечающим переходным состояниям TS6 и TS7 (кривые 6 и 7), преодолев большие энергетические барьеры 87.82 и 66.80 ккал/моль. Наиболее предпочтительным в энергетическом плане является путь:  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{TS4} \rightarrow \text{LM1} \rightarrow \text{TS9} \rightarrow \text{LM3} \rightarrow \text{TS10} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ . Отметим крайне низкое значение энергетического барьера последней стадии TS10.



**Рис. 1.** Пути реакции для прямого механизма процесса  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{N}_2$ . 1 –  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{TS1} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ , 2 –  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{TS2} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ , 3 –  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{TS3} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ .

С использованием метода переходного состояния были рассчитаны константы скорости прямой и обратной реакции (I) в диапазоне температур

300–2500 К. Для непрямого механизма интегральную константу скорости вычисляли в рамках квазистационарного приближения QSSA, при этом константы скорости элементарных процессов, соединяющих одинаковые состояния, суммировались.

На рис. 3 приведены константы скорости исследуемой реакции для прямого механизма, отвечающие переходным состояниям TS1, TS2, TS3 (кривые 1, 2, 3), и константа скорости многостадийного процесса (кривая 4). В силу большого энергетического барьера для переходного состояния TS3 кривая 3 лежит существенно ниже всех остальных кривых во всем диапазоне температур. Несмотря на незначительную разницу в энергетических барьерах (1.16 ккал/моль), значение константы скорости для TS2 превышает более чем на порядок константу скорости, соответствующую переходному состоянию TS1, что можно объяснить большей частотой мнимых колебаний переходного комплекса (табл. 2). Это еще раз подчеркивает, что для оценки константы скорости нельзя ограничиваться только рассмотрением энергетического барьера реакции.

При высоких температурах основным каналом реакции является путь, соответствующий переходному состоянию TS2. Однако при уменьшении температуры существенную роль начинает играть не прямой механизм реакции (кривая 4), который дает основной вклад при низких температурах.

Результаты сравнения полной константы скорости, полученной с учетом обоих механизмов протекания реакции (кривая 1), с экспериментальными данными в диапазоне температур 1000–2500 К представлены на рис. 4. Здесь также приведены результаты расчетов работы [15] (кривая 2). Кривые 1 и 2 хорошо согласуются друг с другом и отличаются на фактор 2–2.5. Отсутствие каких-либо деталей способа расчета константы скорости в указанной работе не дает возможности проанализировать причину этого расхождения.

Все представленные результаты исследований можно разделить на две группы по близким значениям энергии активации, что в координатах Аррениуса характеризуется углом наклона кривой. К первой группе относятся данные работ, соответствующих кривым 3 [5, 6], 4 [7] и 5 [8], где энергия активации лежит в диапазоне 44–53 ккал/моль. Вторую группу с энергией активацией 17–23 ккал/моль составляют результаты публикаций [9–12] – кривые 8, 9, 10. Отметим практически двукратное отличие в энергиях активации в этих группах. Ближе всего к расчетным величинам находятся экспериментальные данные первой группы.

Экспериментальные данные, полученные в работах [5, 6] в диапазоне температур 1500–2500 К

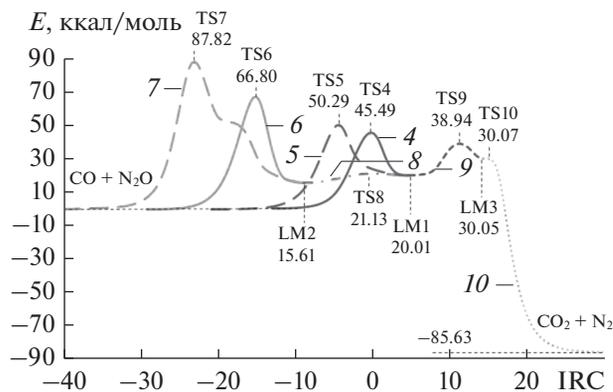


Рис. 2. Пути реакции для непрямого механизма процесса  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{N}_2$ , проходящие через образование промежуточных комплексов LM1, LM2, LM3. 4 –  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{TS4} \rightarrow \text{LM1}$ , 5 –  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{TS5} \rightarrow \text{LM1}$ , 6 –  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{TS6} \rightarrow \text{LM2}$ , 7 –  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{TS7} \rightarrow \text{LM2}$ , 8 –  $\text{LM2} \rightarrow \text{TS8} \rightarrow \text{LM1}$ , 9 –  $\text{LM1} \rightarrow \text{TS9} \rightarrow \text{LM3}$ , 10 –  $\text{LM3} \rightarrow \text{TS10} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ .

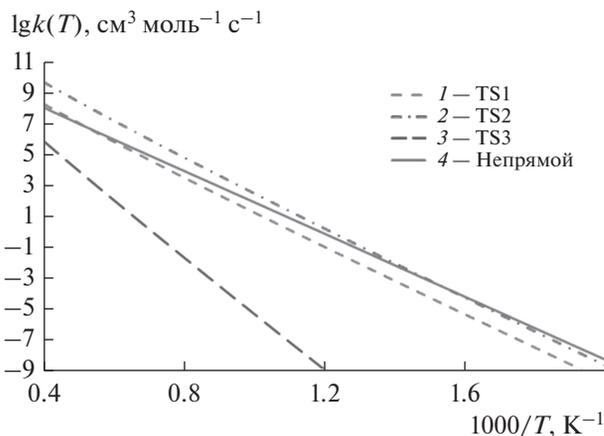


Рис. 3. Константы скорости реакции  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ , соответствующие различным переходным состояниям.

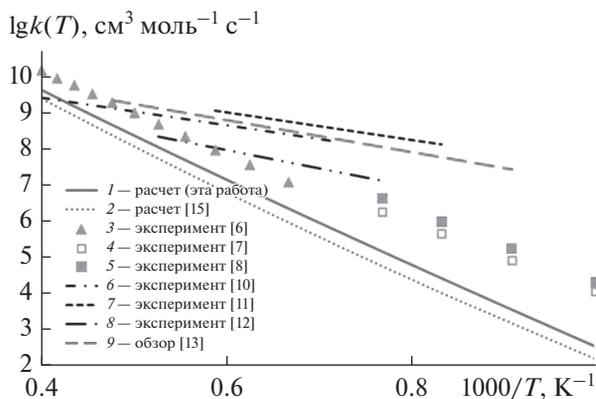
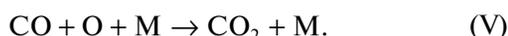


Рис. 4. Константа скорости для процесса  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ : сравнение расчетных значений и экспериментальных данных.

(кривая 3 на рис. 4), хорошо согласуются с расчетными значениями и превышают их не более чем на половину порядка величины. При более низких температурах (1000–1230 К) отклонение экспериментальных данных (кривые 4, 5) от расчетных величин не превосходит одного порядка, однако их энергии активации (44 ккал/моль) практически совпадают с расчетной. Следует отметить, что в работах [5–8] использовалась принципиально разная экспериментальная методика.

В [5, 6] на ударных трубах был исследован процесс  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$  в области высоких температур (1500–2500 К). Помимо этой реакции кинетическая схема обработки эксперимента дополнительно включала следующие реакции:



В ходе процессов за отраженной ударной волной были измерены концентрация  $\text{N}_2\text{O}$  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 этих работ является учет колебательной неравновесности молекул  $\text{N}_2\text{O}$  в рассматриваемом диапазоне температур. Одновременная регистрация текущих концентраций  $\text{N}_2\text{O}$  и атомов  $\text{O}$  позволила независимо определить относительный вклад диссоциативного и обменного каналов расхода  $\text{N}_2\text{O}$ .

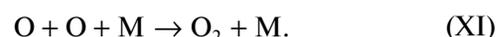
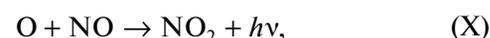
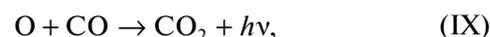
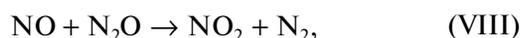
В работе [7] константа скорости реакции  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$  была получена на основе измерения в стационарном химическом реакторе критического давления воспламенения в диапазоне температур 1060–1220 К. Для обработки экспериментальных данных была привлечена теория теплового взрыва Франк-Каменецкого, расширенная для учета нескольких параллельных реакций. Кинетическая схема, моделирующая эксперимент, включала дополнительно к системе (I)–(V) еще две реакции с участием молекул  $\text{N}_2\text{O}$ :



Позднее [8] кинетическая модель была дополнена до пятидесяти элементарных реакций, учитывающих наличие в смеси примесей  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Значение концентраций ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) определяли с помощью газового хроматографа. Искомую константу скорости находили из решения полной системы кинетических уравнений. Отметим, что наличие примесей принималось во внимание и в работе [6].

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 [12] для смеси  $\text{CO}/\text{N}_2\text{O}$ , сильно разбавленной  $\text{Ar}$ , были исследованы одновременно две реакции – (I) и (V) – в диапазоне температур 1320–2280 К. Концентрации реагентов и конечных продуктов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) измеряли с помощью системы газовой хроматографии. Процессы, протекающие за отраженной ударной волной, моделировались кинетической схемой (I)–(VII) с добавлением реакций:



Для определения интересующих констант скоростей реакций (I) и (V) использовали итерационную процедуру в предположении, что константы скорости остальных реакций системы известны с достаточной точностью. Весь температурный диапазон разбит на два участка. В области относительно небольших температур (до 1640 К) основным каналом наработки  $\text{CO}_2$  является обменная реакция (I). Свыше 1640 К включается процесс мономолекулярного распада  $\text{N}_2\text{O}$  (II), в ходе которого происходит образование атомарного кислорода и открывается второй канал наработки  $\text{CO}_2$  (V). Помимо этого, для высоких температур характерно включение обменного механизма расходования  $\text{N}_2\text{O}$  ((III) и (IV)), 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 ((III) и (IV)).

Итерационная процедура включала в себя два шага: задавалось начальное значение  $k_6$  константы скорости реакции (V) в области низких температур и определялась константа  $k_1$  реакции (I). Полученное значение  $k_1$  экстраполировали в область высоких температур, что давало возможность вычислить новое значение  $k_6$ , которое далее использовали в низкотемпературной области. Можно предположить, что некорректная организация итерационного процесса разбиением температурного диапазона на два участка дает не-

адекватное значение  $k_6$  с отрицательной энергией активации. В работе [6] было отмечено, что определенные в ней константы скорости также хорошо моделируют экспериментальные значения [12] в рамках рассматриваемой кинетической схемы.

Аналогичный эксперимент в диапазоне температур 1169–1655 К для смеси  $\text{CO}/\text{N}_2\text{O}/\text{Kr}$  был проведен в [11]. Последовательное упрощение кинетической схемы на основе численных оценок для условий, реализуемых в эксперименте, привело к рассмотрению лишь трех реакций – (I), (II), (V). В предположении квазистационарности атомов кислорода, константу скорости исследуемой реакции определяли аналитически. Отметим, что это предположение было основано на значении константы скорости реакции (V) из работы [12], что привело к аналогичной ошибке в интерпретации экспериментальных данных.

Авторы [9, 10] определяли константу скорости процесса (I) прямым измерением интенсивности инфракрасного излучения на двух длинах волн (4.87 и 4.25 мкм) соответствующих молекулам  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , при высокотемпературном (1350–2500 К) взаимодействии  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2\text{O}$ , разбавленных  $\text{Ar}$  и  $\text{He}$ , в отраженной ударной волне. Кинетическая схема эксперимента аналогична используемой в работе [7]. Предполагалось, что для температур ниже 2000 К распадом молекул  $\text{N}_2\text{O}$  можно пренебречь и единственным каналом  $\text{CO}_2$  является реакция (I). В силу этого предположения константа  $k_1$  определяли однозначно по профилю излучения молекул  $\text{CO}_2$  для указанного диапазона температур. При высоких температурах (2000–2500 К), благодаря диссоциации молекул  $\text{N}_2\text{O}$ , открывался второй канал образования молекул  $\text{CO}_2$  посредством окисления  $\text{CO}$  атомарным кислородом (V), и константу  $k_6$  находили на основе полученной в низкотемпературной области аппроксимации  $k_1$ . Хотя, в отличие от [12], константа  $k_6$  имела положительную энергию активации, пренебрежение этой реакцией для температур ниже 2000 К приводило к заниженному значению энергии активации реакции (I).

Важно отметить, что рекомендуемая в обзоре [13] аппроксимация константы скорости  $k_1$  (кривая 9 на рис. 4) опиралась на экспериментальные данные [9], при этом результаты экспериментальных работ из первой группы [5–8] необоснованно игнорировались. Проведенное нами кванто-механическое моделирование вышеуказанной реакции (I) показало, что рассчитанная константа скорости согласуется именно с экспериментами первой группы. Поэтому рекомендуемая в обзоре [13] аппроксимация константы  $k_1$  требует пересмотра и уточнения.

Константа скорости обратной реакции  $k_{-1}$  была также получена и найдены параметры ее ап-

проксимации в форме Аррениуса. В силу большой энергии активации абсолютные величины константы скорости во всем рассматриваемом температурном диапазоне 300–2500 К имеют очень низкие значения. Это говорит о том, что реакция практически не идет.

На основе проведенных кванто-механических расчетов и применения теории переходного состояния можно рекомендовать хорошо согласующиеся с экспериментальными данными следующие аппроксимации значений констант скоростей прямых и обратных реакций ( $\text{см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , диапазон температур 300–2500 К):

$$k_1(T) = 1.511 \times 10^2 T^{3.36} \exp\left(-\frac{22308}{T}\right),$$

$$k_{-1}(T) = 2.995 \times 10^2 T^{3.47} \exp\left(-\frac{65088}{T}\right).$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследований процесса переноса атома кислорода от молекулы  $\text{N}_2\text{O}$  к молекуле  $\text{CO}$  методами квантовой механики и теории переходного состояния. Методом теории функционала электронной плотности DFT (B3LYP) с использованием набора базисных функций  $\text{cc-pVTZ}$  были рассчитаны переходные состояния и пути реакции. В рамках теории переходного состояния были получены константы скорости прямой и обратной реакции. Рассмотрены различные механизмы протекания реакции: прямой перенос атома кислорода между реагентами и многостадийный, проходящий через образование устойчивых промежуточных комплексов. В последнем случае для расчета константы скорости использовали квазистационарное приближение. Оценен вклад разных механизмов в интегральную константу скорости. Проведено сравнение полученных значений с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Показано, что для рассмотренной реакции имеется хорошее согласие между расчетными и экспериментальными значениями на всем диапазоне температур 300–2500 К. Проведен критический анализ экспериментальных работ, в которых было исследовано взаимодействие  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$  и показано, что в ряде экспериментов неверная оценка баланса между различными каналами образования  $\text{CO}_2$  в кинетической схеме, моделирующей протекающие процессы, приводит к неправильной интерпретации экспериментальных результатов и их расхождению с вычисленными значениями и экспериментальными данными других авторов. В связи с вышесказанным рекомендуемая в обзоре [13] аппроксимация константы скорости реакции  $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$  требует пе-

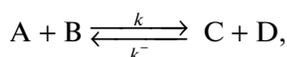
респотра и уточнения. Определенные в работе константы скорости прямой и обратной реакции представлены в обобщенной форме Аррениуса, удобной для дальнейшего использования в кинетических расчетах процессов горения, приводящих к образованию  $\text{CO}_2$ .

### БЛАГОДАРНОСТИ

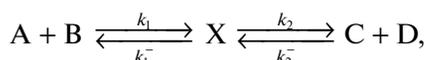
Исследование выполнено в соответствии с планом научных исследований НИИ механики МГУ при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-01-00741А.

### ПРИЛОЖЕНИЕ. МЕТОД КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

Рассмотрим химическую реакцию



идущую через образование промежуточного комплекса X:



где  $k_i, k_i^-$  – константы скоростей прямой и обратной  $i$ -ой реакций.

Если известны все константы скоростей элементарных стадий  $k_i, k_i^-$  ( $i = 1, 2$ ), то без расчета нестационарной задачи в химическом реакторе найти константы скорости прямой и обратной макрореакции невозможно. Однако, если предположить квазистационарность процесса появления и расходования промежуточного комплекса X:

$$\frac{d[\text{X}]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{B}] - k_1^-[\text{X}] - k_2[\text{X}] + k_2^-[\text{C}][\text{D}] = 0,$$

$$\begin{bmatrix} k_1^- + k_2 & -k_2^- & 0 & \dots & \dots & 0 \\ -k_2 & k_2^- + k_3 & -k_3^- & 0 & \dots & \dots \\ 0 & -k_3 & k_3^- + k_4 & -k_4^- & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \dots & \dots & 0 & -k_{N-1} & k_{N-1}^- + k_N & k_N^- \\ 0 & \dots & \dots & 0 & -k_N & k_N^- + k_{N+1}^- \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \text{X}_1 \\ \text{X}_2 \\ \text{X}_3 \\ \vdots \\ \text{X}_{N-1} \\ \text{X}_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1[\text{A}][\text{B}] \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ k_{N+1}^-[\text{C}][\text{D}] \end{bmatrix}.$$

При  $N = 2$  будем иметь следующую систему:

$$\begin{bmatrix} k_1^- + k_2 & -k_2^- \\ -k_2 & k_2^- + k_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{X}_1 \\ \text{X}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1[\text{A}][\text{B}] \\ k_3^-[\text{C}][\text{D}] \end{bmatrix},$$

решая которую, получим:

то можно найти выражение концентрации X через концентрации остальных реагентов и продуктов реакций:

$$[\text{X}] = \frac{k_1[\text{A}][\text{B}] + k_2^-[\text{C}][\text{D}]}{k_1^- + k_2}.$$

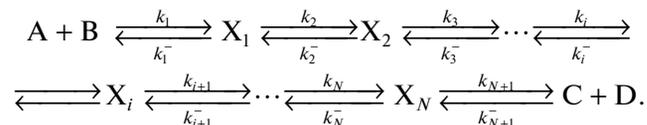
Тогда скорость образования продуктов будет:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}]}{dt} &= k[\text{A}][\text{B}] - k^-[\text{C}][\text{D}], \\ \frac{d[\text{C}]}{dt} &= k_2[\text{X}] - k_2^-[\text{C}][\text{D}] = \\ &= \frac{k_1 k_2}{k_1^- + k_2}[\text{A}][\text{B}] - \frac{k_1^- k_2^-}{k_1^- + k_2}[\text{C}][\text{D}]. \end{aligned}$$

В результате для констант скоростей макрореакции получим:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_1^- + k_2}, \quad k^- = \frac{k_1^- k_2^-}{k_1^- + k_2}.$$

Рассмотрим теперь реакцию, идущую последовательно через образование  $N$  устойчивых промежуточных комплексов  $\text{X}_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ):



Предполагая выполнение условия квазистационарности для концентрации всех промежуточных комплексов

$$\frac{d[\text{X}_i]}{dt} = 0, \quad i = 1, \dots, N,$$

получим систему линейных уравнений с трехдиагональной матрицей в левой части, определяющую эти концентрации:

$$\begin{aligned} \text{X}_1 &= \left( \frac{k_1^- + k_2}{k_2^-} - \frac{k_2}{k_2^- + k_3} \right)^{-1} \times \\ &\times \left( \frac{k_1}{k_2^-}[\text{A}][\text{B}] + \frac{k_3^-}{k_2^- + k_3}[\text{C}][\text{D}] \right), \end{aligned}$$

$$X_2 = \left( \frac{k_2^- + k_3}{k_2} - \frac{k_2^-}{k_1^- + k_2} \right)^{-1} \times \left( \frac{k_1}{k_1^- + k_2} [A][B] + \frac{k_3^-}{k_2} [C][D] \right).$$

Тогда константы скорости прямой и обратной исходной реакции запишутся в виде:

$$\frac{d[C]}{dt} = k[A][B] - k^- [C][D] = k_3[X_2] - k_3^- [C][D],$$

$$k = \left( \frac{k_2^- + k_3}{k_2} - \frac{k_2^-}{k_1^- + k_2} \right)^{-1} \frac{k_1 k_3}{k_1^- + k_2} = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1^- k_2^- + k_3 (k_1^- + k_2)},$$

$$k^- = k_3^- - \left( \frac{k_2^- + k_3}{k_2} - \frac{k_2^-}{k_1^- + k_2} \right)^{-1} \frac{k_3 k_3^-}{k_2} = \frac{k_1^- k_2^- k_3^-}{k_1^- k_2^- + k_3 (k_1^- + k_2)}.$$

Аналогично, для трех промежуточных комплексов будем иметь:

$$k = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{k_1^- k_2^- k_3^- + k_4 (k_1^- k_2^- + k_3 (k_1^- + k_2))},$$

$$k^- = \frac{k_1^- k_2^- k_3^- k_4^-}{k_1^- k_2^- k_3^- + k_4 (k_1^- k_2^- + k_3 (k_1^- + k_2))}.$$

Проделанные выкладки можно записать в виде рекурсивного соотношения:

$$k = \frac{k k_{\text{next}}}{k^- + k_{\text{next}}}, \quad k^- = \frac{k^- k_{\text{next}}}{k^- + k_{\text{next}}}.$$

На первом шаге полагаем, что

$$k = k_1, \quad k^- = k_1^-, \quad k_{\text{next}} = k_2, \quad k_{\text{next}}^- = k_2^-$$

и вычисляем по вышеприведенным рекурсивным формулам константы скорости  $k$  и  $k^-$  реакции, идущей через один промежуточный комплекс. Каждый шаг уменьшает размерность исходной системы на единицу. Отметим, что описанная процедура позволяет находить константы скорости без определения стационарных концентраций промежуточных комплексов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lefebvre A.H., Ballal D.R.* Gas turbine combustion: alternative fuels and emissions. Third edit. Boca Raton: CRC Press, 2010. 559 p.
2. *Bowman C.T.* // Symp. Combust. 1992. V. 24. № 1. P. 859.

3. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. 3rd Editio. Chichester: Wiley, 2016. 1152 p.
4. *Chang K.S., Lee H.-J., Park Y.-S., Woo J.-W.* // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 309. № 1. P. 129.
5. *Заслонко И.С., Когарко С.М., Мозжухин Е.В., Муко-сеев Ю.К.* // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14. № 1. С. 3.
6. *Заслонко И.С., Лосев С.А., Мозжухин Е.В., Муко-сеев Ю.К.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 6. С. 1385.
7. *Loirat H., Caralp F., Destriau M.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 14. P. 2455.
8. *Loirat H., Caralp F., Destriau M., Lesclaux R.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 26. P. 6538.
9. *Fujii N., Kakuda T., Sugiyama T., Miyama H.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 122. № 5. P. 489.
10. *Fujii N., Kakuda T., Takeishi N., Miyama H.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 8. С. 2144.
11. *Milks D., Matula R.A.* // Symp. Int. Combust. Proc. 1973. V. 14. P. 83.
12. *Lin M.C., Bauer S.H.* // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. № 8. P. 3377.
13. *Tsang W., Herron J.T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. № 4. P. 609.
14. *Wang Y., Fu G., Zhang Y., Xu X., Wan H.* // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 475. № 4–6. P. 202.
15. *Tsuchiya K., Kamiya K., Shiina H., Oya M.* // Chem. Lett. 1999. V. 28. № 7. P. 609.
16. *Крупнов А.А., Погосбекян М.Ю.* // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2018. Т. 19. № 2. <http://chemphys.edu.ru/issues/2018-19-2/articles/744/>
17. *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., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas Ö., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* // Gaussian 09. Gaussian Inc., Wallingford CT. 2009.
18. *Hohenberg P., Kohn W.* // Phys. Rev. 1964. V. 136. № 3B. P. B864.
19. *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. 1965. V. 140. № 4A. P. A1133.
20. *Becke A.D.* // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. № 6. P. 3098.
21. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785.

22. *Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J.* // J. Chem. Phys. 1992. V 96. № 9. P. 6796.
23. *Johnson R.D. III.* NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 18 2016. 2016. URL: <http://cccbdb.nist.gov/>.
24. *Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H.* The theory of rate processes. McGraw-Hill: New York, 1941. 611 p.
25. *Truhlar D.G., Garrett B.C., Klippenstein S.J.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 31. P. 12771.
26. *Robson M.W.* An Introduction to Chemical Kinetics. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England. 2004. 429 p.
27. *Kroupnov A.A., Pogosebikian M.J.* // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 710. P. 90.
28. *Buchachenko A.A., Kroupnov A.A., Kovalev V.L.* // Acta Astronaut. 2015. V. 113. P. 142.
29. *Linstrom P.J., Mallard W.G.* NIST Chemistry Web-Book, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology. 2018. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.