

# Investigation of Exchange Reactions $\text{CO} + \text{N}$ , $\text{CN} + \text{O}$ and $\text{NO} + \text{C}$ Mechanism for Conditions of Mars Atmosphere Entries

A.A. Kroupnov, M.Ju. Pogosbekian

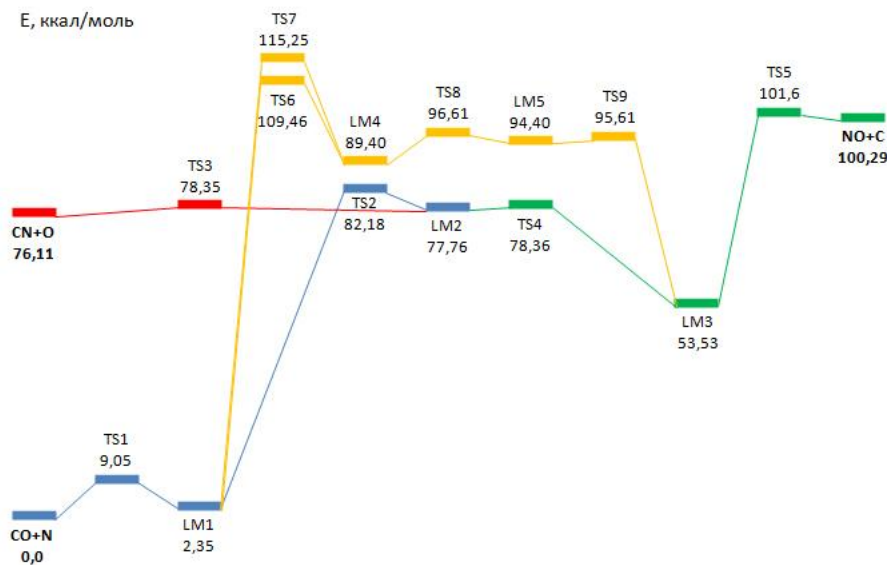
*Institute of Mechanics, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119192, Russia*

*Kintech Lab Ltd., Moscow, 123298, Russia*

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

The mechanism of exchange reactions  $\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{N}(^4\text{S}) \leftrightarrow \text{CN}(X^2\Sigma^+) + \text{O}(^3\text{P})$ ,  $\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{N}(^4\text{S}) \leftrightarrow \text{NO}(X^2\Pi) + \text{C}(^3\text{P})$ ,  $\text{CN}(X^2\Sigma^+) + \text{O}(^3\text{P}) \leftrightarrow \text{NO}(X^2\Pi) + \text{C}(^3\text{P})$ , proceeding under the conditions of entry into the atmosphere of Mars, was investigated on the basis of DFT modeling. As a result of calculating the potential energy surface for the system under consideration, reaction paths, transition states, intermediate complexes and the corresponding vibration frequencies and energy characteristics were found. It is shown that the mechanisms of all reactions are multistage, and go through the formation of several consecutive intermediate complexes. The rate constants of all the elementary stages of the studied reactions were calculated in a wide temperature range.

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



Energy diagram of the interaction of  $\text{CO} + \text{N}$ ,  $\text{CN} + \text{O}$ ,  $\text{NO} + \text{C}$ , including all transition states (TS) and intermediate complexes (LM)

УДК 539.196+541.127

# Исследование механизма обменных реакций CO + N, CN + O и NO + C для условий входа в атмосферу Марса

А.А. Крупнов, М.Ю. Погосбекян

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

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

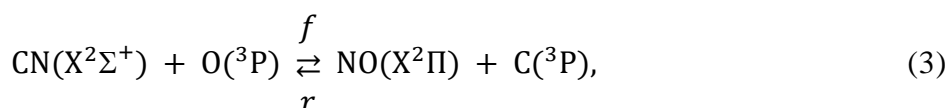
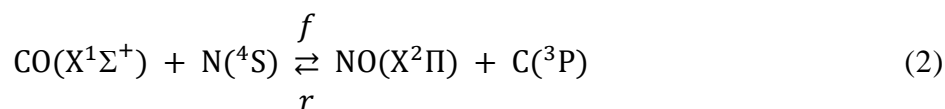
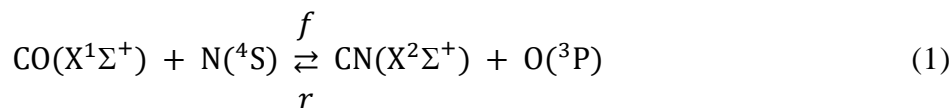
## Аннотация

Механизм обменных реакций  $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{N}(\text{S}) \leftrightarrow \text{CN}(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{O}(\text{P})$ ,  $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{N}(\text{S}) \leftrightarrow \text{NO}(\text{X}^2\Pi) + \text{C}(\text{P})$ ,  $\text{CN}(\text{X}^2\Sigma^+) + \text{O}(\text{P}) \leftrightarrow \text{NO}(\text{X}^2\Pi) + \text{C}(\text{P})$ , протекающих в условиях входа в атмосферу Марса, был исследован на основе DFT моделирования. В результате расчета поверхности потенциальной энергии для рассматриваемой системы были найдены пути реакций, переходные состояния, промежуточные комплексы, соответствующие им частоты колебаний и энергетические характеристики. Показано, что механизмы всех реакций являются многоступенчатыми и идут через образование нескольких последовательных промежуточных комплексов. Рассчитаны константы скорости всех элементарных стадий исследуемых реакций в широком диапазоне температур.

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

## 1. Введение

Моделирование физико-химических процессов за фронтом сильных ударных волн, образующихся при входе гиперзвуковых летательных аппаратов в атмосферу планет, содержащих азот и большое количество углекислого газа, например Марса и Венеры, требует знания подробного кинетического механизма для высоких температур вплоть до десятков тысяч градусов. Одними из наиболее важных составляющих этого кинетического механизма, являются реакции



описывающие производство и расходование молекул CN и CO, излучение которых вносит основной вклад в радиационный поток к поверхности спускаемого аппарата [1]. Другой практически важной задачей, где реакции (1)–(3) играют ключевую роль, является взаимодействие продуктов абляции углеродосодержащего теплозащитного покрытия с ударно нагретым газом на этапе спуска возвращаемого аппарата в атмосфере Земли [2, 3].

Для рассматриваемых реакций (1)–(3) в литературе имеется ограниченное количество экспериментальных и теоретических работ, большинство которых относится к обратным процессам. В теоретических исследованиях рассматриваются реагирующие системы как в дуплетном состоянии [4–6], коррелирующим с электронно-возбужденным атомом  $N(^2D)$ , так и в квартетном состоянии [6–8], отвечающем основному состоянию атома  $N(^4S)$ . В более поздней работе исследовался переход с одной поверхности на другую [9] для обратной реакции (1). Расчет линейных и нелинейных конфигураций на поверхностях  $^2A'$  и  $^2A''$  для обратных реакций (1)–(3) проведен в [5]. В работе [6] рассматривались только линейные конфигурации для поверхностей  $^2\Pi$  и  $^4\Sigma^-$  для обратной реакции (1) с образованием атома азота как в основном  $^4S$ , так и в возбужденном  $^2D$  состояниях. Для обратных реакций (1) и (2) была рассчитана поверхность потенциальной энергии (порядка 5000 точек) и получено ее аналитическое представление [8]. Из анализа этой аналитической поверхности были найдены три линейных локальных минимума, соответствующих вандерваальсовому взаимодействию, и два нелинейных минимума, описывающих треугольные промежуточные комплексы CNO с образованием химической связи. Были проведены молекулярно-динамические расчеты и найдены константы скорости для исследуемых процессов. Следует отметить, что в указанной работе отсутствуют данные по переходным состояниям.

Прямая реакция (1) экспериментально исследовалась лишь в одной работе [10] на ударной трубе при высоких температурах от 4000 до 8000 К. Позднее первичные измерения были обработаны с большей точностью, так как были вычислены сечения поглощения молекул CN в участке спектра выбранного в экспериментах [11]. Рекомендации по величинам констант скоростей прямых реакций (1)–(3) были представлены в работе [1] на основе подгонки кинетической схемы для описания высокотемпературных процессов за ударной волной в атмосфере Марса. В работе [12] обратная реакция (1) исследовалась в химическом реакторе при комнатной температуре. Методом абсорбционной спектроскопии были измерены заселенности колебательных состояний образующихся молекул CO. В дальнейшем [7], базирясь на результатах этих экспериментов, были получены параметры полуэмпирической модели LEPS для поверхности потенциальной энергии (ППЭ) квартетного состояния. Используя полученную ППЭ были проведены молекулярно-динамические расчеты реакции (1) для термически неравновесных условий при высоких поступательных температурах [13] и рассчитаны константы скорости в урвневом и двухтемпературном приближениях.

В данной работе исследуются реакции (1)–(3), протекающие на квартетной поверхности  $^4A''$ , которая соответствует основным электронным состояниям реагентов и продуктов реакций. Целью работы являлось изучение механизмов реакций на основе DFT расчетов. В результате сканирования ППЭ было найдено 10 переходных состояний и 5 устойчивых промежуточных комплексов и рассчитаны пути элементарных реакций, отвечающих найденным переходным состояниям. Показано, что механизмы всех реакций (1)–(3) являются многоступенчатыми и идут через образование нескольких последовательных промежуточных комплексов. В рамках теории переходного состояния получены константы скорости всех элементарных стадий рассматриваемых процессов.

## 2. Методика расчетов

Квантово-химические расчеты проводились с использованием программного пакета GAUSSIAN [14]. Уравнение Шредингера решалось методом теории функционала электронной плотности DFT [15,16] с гибридным трехпараметрическим обменным функционалом Беке [17], дополненный электронной корреляцией Ли, Янга и Пера (B3LYP) [18]. В качестве базисных функций использовался корреляционно-согласованный поляризованный валентный трехэкспоненциальный базисный набор cc-pVTZ [19]. Адекватность применения различных квантово-механических методов для расчета поверхностей потенциальной энергии химических процессов является в настоящее время актуальной проблемой. Например, в работе [20] на примере обменной реакции  $N_2O + CO \rightarrow CO_2 + NO$  подробно проанализировано

применение 9 различных функционалов и 4 *ab initio* методов, и показана удовлетворительная точность гибридных функционалов (X3LYP, B3LYP). В настоящее время DFT расчеты с функционалом B3LYP активно используются для исследования как газофазных [21], так и гетерогенных химических реакций [22].

Для оценки корректности применения используемого функционала и базисного набора были проведены расчеты структурных и энергетических характеристик молекул реагентов и продуктов реакций (1)–(3). В таблице 1 приведено сравнение расчетных значений с имеющимися экспериментальными данными по межатомным расстояниям, частотам нормальных колебаний [23] и энергиям диссоциации молекул [24]. Межатомные расстояния хорошо согласуются с экспериментальными данными с точностью более чем 0.009 Å. Относительное отклонение рассчитанных частот нормальных колебаний молекул от их экспериментальных значений для большинства частот не превышает 4%. Энергии диссоциации молекул, полученные в DFT расчетах, для CN, CO и NO отличаются от экспериментальных данных на 0.2 %, 0.09 % и 3.4 % соответственно. Проведенное сравнение численных значений с экспериментальными данными показало адекватность выбора метода расчета B3LYP/cc-pVTZ для решения рассматриваемой задачи.

Таблица 1

**Молекулярные свойства реагентов и продуктов реакций,  
DFT расчеты и экспериментальные данные [23, 24]**

	метод	$R_1$ , Å [23]	$E$ , а.е.	$E_{\text{дисс}}$ , эВ [24]	$\nu_i$ , см <sup>-1</sup> [23]
CN( $X^2\Sigma^+$ )	расчет	1.1629	-92.74579	7.767	2152.91
	эксперимент	1.1718		7.760	2068.59
CO( $X^1\Sigma^+$ )	расчет	1.1262	-113.35725	11.069	2211.81
	эксперимент	1.1280		11.092	2169.756
NO( $X^2\Pi$ )	расчет	1.1460	-129.94052	6.7175	1976.70
	эксперимент	1.1540		6.4968	1904.135
C( $^3P$ )	расчет		-37.85857		
N( $^4S$ )	расчет		-54.60178		
O( $^3P$ )	расчет		-75.09186		

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 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. Расчет пути реакций осуществлялся 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. 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 электрон-

ной корреляции позволяет добиться размерной согласованности и гомолитического разрыва связей. Особенно важна электронная корреляция при близких значениях энергии нескольких электронных состояний, например, при реакциях с участием или образованием радикалов и бирадикалов, изменении количества электронных пар химических связей.

Расчет констант скоростей химических реакций проводился в рамках классической теории переходного состояния с учетом туннельного эффекта [25, 26], которая дает следующую зависимость константы скорости от температуры:

- для бимолекулярной реакции

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

- для мономолекулярной реакции

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

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;  $\Gamma(T) = 1 + \frac{1}{24} \left( \frac{h c \nu_i}{kT} \right)^2$  – коэффициент прохождения Вигнера, учитывающий туннельный эффект;  $\nu_i$  – мнимая частота колебаний переходного комплекса;  $c$  – скорость света.

Для проведения расчетов по теории переходного состояния был использован разработанный ранее программный комплекс, который позволяет напрямую обрабатывать выходной 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, энтропия, энтропия и т.д. В программе предусмотрена возможность аппроксимации констант скорости в обобщенной форме Аррениуса. Описанный подход ранее использовался авторами для исследования взаимодействия углекислого газа с окислами азота в газовой фазе [27, 28].

### 3. Результаты и обсуждение

При сканировании поверхности потенциальной энергии, описывающей рассматриваемые реакции, были найдены переходные состояния (TS) и устойчивые промежуточные комплексы (LM), геометрические и энергетические характеристики которых приведены в таблицах 2 и 3 соответственно. Здесь и далее за нулевую энергию взята сумма энергий CO и N (см. таблицу 1). Все переходные состояния и промежуточные комплексы, за исключением TS10, имеют нелинейную структуру. Для всех конфигураций межатомные расстояния варьируются от 1.1445 до 2.2392 Å, а центральные углы лежат в диапазоне от 63.55 до 121.112 градусов. Центральное положение в рассматриваемых конфигурациях, в котором образуются связи с оставшимися двумя атомами, могут занимать атомы C, O и N. Линейное переходное состояние TS10 отвечает операции симметрии (зеркальному отражению в плоскости) промежуточного комплекса LM1.

Расчет путей реакций, соответствующих каждому переходному состоянию TS1-TS9, позволил построить последовательность элементарных стадий, включающих промежуточные комплексы LM1-LM5 и связывающих реагенты и продукты реакций (1)–(3). Энергетическая диаграмма рассматриваемой системы приведена на рис. 1. Все прямые реакции (1)–(3) являются эндотермическими с теплотами реакций соответственно 76.11, 100.29 и 24.18 ккал/моль.

Таблица 2

## Характеристики переходных состояний, полученные в DFT расчетах

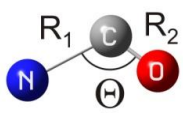
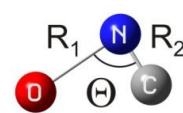
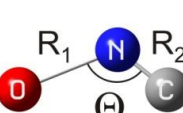
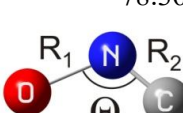
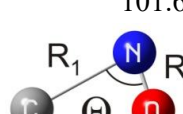
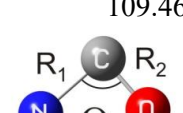
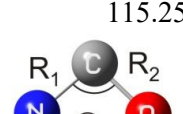
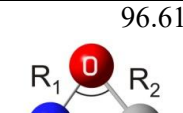
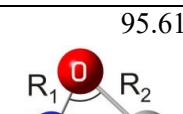
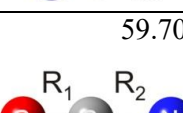
<b>TS1</b> 9.05 ккал/моль 	$R_1, \text{ \AA}$	1.8465	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	-420.60
	$R_2, \text{ \AA}$	1.1445		376.87
	$\Theta, \text{ градус}$	115.728		2031.19
<b>TS2</b> 82.18 ккал/моль 	$R_1, \text{ \AA}$	2.07	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	-402.95
	$R_2, \text{ \AA}$	1.1975		166.38
	$\Theta, \text{ градус}$	86.55		1807.13
<b>TS3</b> 78.35 ккал/моль 	$R_1, \text{ \AA}$	1.9637	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	-281.80
	$R_2, \text{ \AA}$	1.1842		228.50
	$\Theta, \text{ градус}$	119.118		1893.73
<b>TS4</b> 78.36 ккал/моль 	$R_1, \text{ \AA}$	1.6073	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	-552.90
	$R_2, \text{ \AA}$	1.2292		433.43
	$\Theta, \text{ градус}$	116.382		1624.00
<b>TS5</b> 101.6 ккал/моль 	$R_1, \text{ \AA}$	2.2392	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	-171.55
	$R_2, \text{ \AA}$	1.1652		158.54
	$\Theta, \text{ градус}$	79.320		1795.77
<b>TS6</b> 109.46 ккал/моль 	$R_1, \text{ \AA}$	1.5345	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	-718.82
	$R_2, \text{ \AA}$	1.2511		937.60
	$\Theta, \text{ градус}$	89.954		1444.25
<b>TS7</b> 115.25 ккал/моль 	$R_1, \text{ \AA}$	1.3618	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	-954.32
	$R_2, \text{ \AA}$	1.3310		1208.12
	$\Theta, \text{ градус}$	95.465		1372.80
<b>TS8</b> 96.61 ккал/моль 	$R_1, \text{ \AA}$	1.3327	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	-695.00
	$R_2, \text{ \AA}$	1.4371		415.07
	$\Theta, \text{ градус}$	73.808		1207.44
<b>TS9</b> 95.61 ккал/моль 	$R_1, \text{ \AA}$	1.2553	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	-180.24
	$R_2, \text{ \AA}$	1.6430		509.20
	$\Theta, \text{ градус}$	71.719		1399.34
<b>TS10</b> 59.70 ккал/моль 	$R_1, \text{ \AA}$	1.2097	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	-1494.05
	$R_2, \text{ \AA}$	1.430		336.20
	$\Theta, \text{ градус}$	180.00		874.04
				1835.97

Таблица 3

## Характеристики промежуточных комплексов, полученные в DFT расчетах

<b>LM1</b> 2.35 ккал/моль 	$R_1, \text{ \AA}$	1.4216	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	526.62
	$R_2, \text{ \AA}$	1.1898		874.95
	$\vartheta, \text{ градус}$	117.804		1740.65
<b>LM2</b> 77.76 ккал/моль 	$R_1, \text{ \AA}$	1.7705	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	258.64
	$R_2, \text{ \AA}$	1.2063		406.36
	$\vartheta, \text{ градус}$	116.864		1806.74
<b>LM3</b> 53.53 ккал/моль 	$R_1, \text{ \AA}$	1.3993	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	581.03
	$R_2, \text{ \AA}$	1.2051		1023.91
	$\vartheta, \text{ градус}$	121.112		1484.86
<b>LM4</b> 89.40 ккал/моль 	$R_1, \text{ \AA}$	1.4379	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	735.47
	$R_2, \text{ \AA}$	1.3422		983.98
	$\vartheta, \text{ градус}$	63.555		1360.02
<b>LM5</b> 94.40 ккал/моль 	$R_1, \text{ \AA}$	1.3569	$\nu_i, \text{ cm}^{-1}$	80.06
	$R_2, \text{ \AA}$	1.3788		998.29
	$\vartheta, \text{ градус}$	107.158		1074.75

Наличие замкнутого контура LM1–TS2–LM2–TS4–LM3–TS9–LM5–TS8–LM4–(TS6, TS7)–LM1 определяет два различных возможных пути для каждой из рассматриваемых реакций.

Для прямой реакции (1):

- $\text{CO} + \text{N} \text{--} \text{TS1} \text{--} \text{LM1} \text{--} \text{TS2} \text{--} \text{LM2} \text{--} \text{TS3} \text{--} \text{CN} + \text{O}$
- $\text{CO} + \text{N} \text{--} \text{TS1} \text{--} \text{LM1} \text{--} (\text{TS6}, \text{TS7}) \text{--} \text{LM4} \text{--} \text{TS8} \text{--} \text{LM5} \text{--} \text{TS9} \text{--} \text{LM3} \text{--} \text{TS4} \text{--} \text{LM2} \text{--} \text{TS3} \text{--} \text{CN} + \text{O}$

Для прямой реакции (2):

- $\text{CO} + \text{N} \text{--} \text{TS1} \text{--} \text{LM1} \text{--} \text{TS2} \text{--} \text{LM2} \text{--} \text{TS4} \text{--} \text{LM3} \text{--} \text{TS5} \text{--} \text{NO} + \text{C}$
- $\text{CO} + \text{N} \text{--} \text{TS1} \text{--} \text{LM1} \text{--} (\text{TS6}, \text{TS7}) \text{--} \text{LM4} \text{--} \text{TS8} \text{--} \text{LM5} \text{--} \text{TS9} \text{--} \text{LM3} \text{--} \text{TS5} \text{--} \text{NO} + \text{C}$

Для прямой реакции (3):

- $\text{CN} + \text{O} \text{--} \text{TS3} \text{--} \text{LM2} \text{--} \text{TS4} \text{--} \text{LM3} \text{--} \text{TS5} \text{--} \text{NO} + \text{C}$
- $\text{CN} + \text{O} \text{--} \text{TS3} \text{--} \text{LM2} \text{--} \text{TS2} \text{--} \text{LM1} \text{--} (\text{TS6}, \text{TS7}) \text{--} \text{LM4} \text{--} \text{TS8} \text{--} \text{LM5} \text{--} \text{TS9} \text{--} \text{LM3} \text{--} \text{TS5} \text{--} \text{NO} + \text{C}$

Вторые пути, проходящие через переходные состояния TS6 и TS7 (на диаграмме отмеченные желтым цветом) вследствие их значительного активационного барьера (109.46 и 115.25 ккал/моль) представляются маловероятными для прямых реакций. Для обратных реакций наибольший энергетический барьер соответствует переходу из LM3 в TS9 и составляет 42.08 ккал/моль.



Рис. 1. Энергетическая диаграмма взаимодействия CO + N, CN + O, NO + C, включающая все переходные состояния TS и промежуточные комплексы LM

Рассчитанные в рамках теории переходного состояния константы скорости элементарных стадий в прямом и обратном направлениях показаны в координатах Аррениуса для диапазона температур 1000 ÷ 20000 К на рис. 2 и рис. 3 соответственно. Номер константы скорости соответствует номеру переходного состояния. Константы скорости  $k_3, k_4, k_9, k_8$  не имеют температурной зависимости, что определяется очень низким энергетическим барьером (менее 2.2 ккал/моль). Кривые  $k_2, k_6, k_7$  характеризуются большими энергетическими барьерами (более 82 ккал/моль), и при низких температурах (менее 2000 К) соответствующие химические реакции практически не идут. В то время как все обратные реакции на указанном диапазоне температур являются существенными.

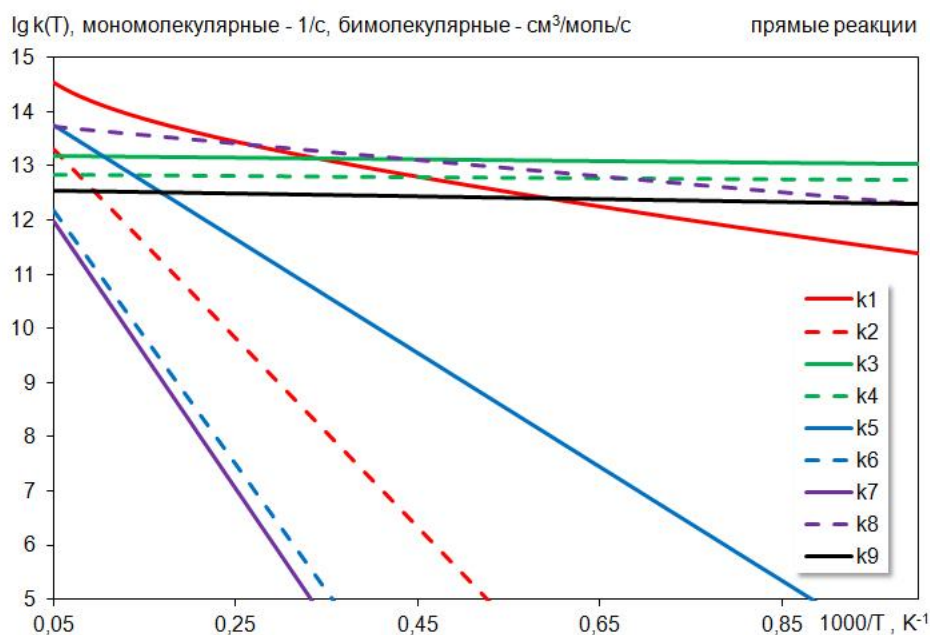


Рис. 2. Константы скорости прямых элементарных реакций



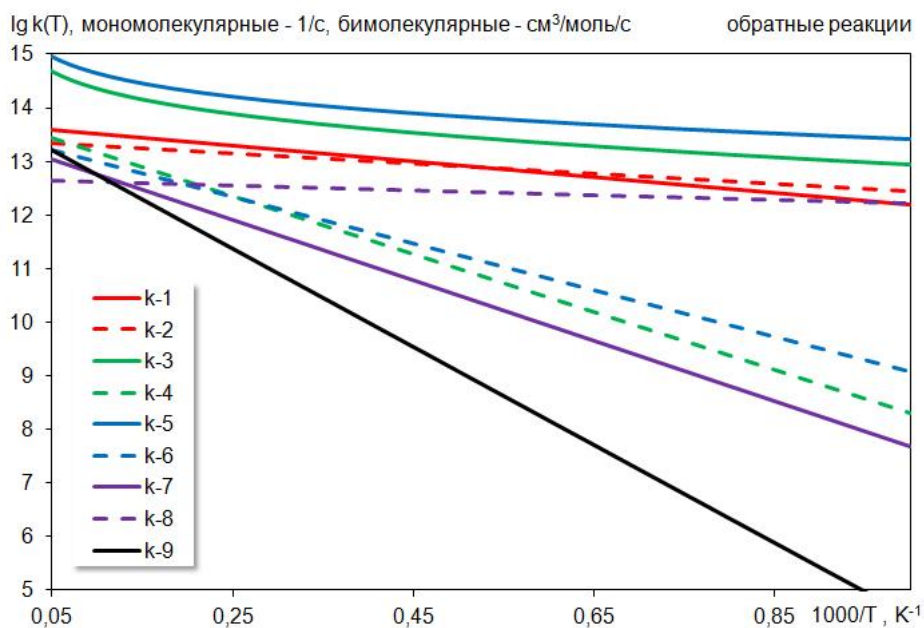


Рис. 3. Константы скорости обратных элементарных реакций

В диапазоне низких температур (менее 2000 К) отличие в величинах констант скоростей всех элементарных стадий для прямых и обратных реакций (за исключением  $k_2$ ,  $k_6$  и  $k_7$ ) достигает 10 порядков, но с ростом температуры (от 10000 до 20000 К) все кривые лежат в диапазоне 2.5 порядка.

Рассчитанные константы скорости элементарных стадий были аппроксимированы в обобщенной форме Аррениуса и представлены в таблице 4.

Таблица 4

**Константы скорости элементарных стадий в обобщенной форме Аррениуса  $k(T) = A \cdot T^n e^{-E_a/T}$ , 1/с (для мономолекулярных реакций);  $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$  (для бимолекулярных реакций),  $E_a, T$  выражены в К**

реакции	прямые			обратные		
	$A$	$n$	$E_a$	$A$	$n$	$E_a$
CO+N→TS1→LM1	2.466E+10	0.987	4536	1.679E+13	0.105	3097
LM1→TS2→LM2	3.177E+13	0.161	39671	1.535E+13	0.05	2072
LM2→TS3→CN+O	1.112E+13	0.032	230	2.148E+10	1.018	985
LM2→TS4→LM3	4.853E+12	0.039	129	1.208E+13	0.148	12007
LM3→TS5→NO+C	4.036E+13	0.162	23719	3.963E+10	1.016	550
LM1→TS6→LM4	9.016E+12	0.091	53574	1.175E+13	0.09	9813
LM1→TS7→LM4	9.419E+12	0.058	56625	1.233E+13	0.057	12863
LM4→TS8→LM5	8.185E+12	0.214	2851	2.198E+12	0.079	834
LM5→TS9→LM3	2.649E+12	0.034	517	9.078E+12	0.168	20573

Отметим, что для бимолекулярных реакций предэкспоненциальный множитель имеет температурную зависимость с показателем степени около единицы. Это определяет изменение линейного характера поведения  $k_1, k_{-3}$  и  $k_{-5}$  при высоких температурах.

Для получения интегральных констант скоростей рассматриваемых реакций требуется привлечение дополнительных предположений, например, квазистационарное или квазиравновесное приближения.

#### 4. Заключение

В работе исследованы механизмы обменных реакций  $\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{N}(^4\text{S}) \leftrightarrow \text{CN}(X^2\Sigma^+) + \text{O}(^3\text{P})$ ,  $\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{N}(^4\text{S}) \leftrightarrow \text{NO}(X^2\Pi) + \text{C}(^3\text{P})$ ,  $\text{CN}(X^2\Sigma^+) + \text{O}(^3\text{P}) \leftrightarrow \text{NO}(X^2\Pi) + \text{C}(^3\text{P})$ , протекающих в условиях входа в атмосферу Марса методами квантовой механики и теории переходного состояния. В результате расчета поверхности потенциальной энергии для рассматриваемой системы были найдены пути реакций, переходные состояния, промежуточные комплексы и соответствующие им частоты колебаний и энергетические характеристики. Показано, что механизмы всех реакций являются многоступенчатыми, и идут через образование нескольких последовательных промежуточных комплексов. Рассчитаны константы скорости всех элементарных стадий исследуемых реакций в широком диапазоне температур.

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

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

#### Литература

1. Park C. и др. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions, II - Mars entries // *J. Thermophys. Heat Transf.* 1994. V. 8, № 1. С. 9–23.
2. Park C. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions, I - Earth entries // *J. Thermophys. Heat Transf.* 1993. V. 7, № 3. С. 385–398.
3. Blottner F.G. Prediction of electron density in the boundary layer on entry vehicles with ablation // *The entry plasma sheath and its effects on space vehicle electromagnetic systems. Vol. 1. NASA. LANGLEY RES. CENTER, 1970. Pp. 219–240.*
4. Halvick P., Rayez J.C., Evleth E.M. Theoretical approach to the reaction  $\text{C}(^3\text{P}) + \text{NO}(X^2\Pi)$  // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81, № 2. Pp. 728–737.
5. Andersson S., Marković N., Nyman G. Computational studies of the kinetics of the  $\text{C} + \text{NO}$  and  $\text{O} + \text{CN}$  reactions // *J. Phys. Chem. A.* 2003.
6. Abrahamsson E. и др. Classical and quantum dynamics of the  $\text{O} + \text{CN}$  reaction // *Chem. Phys.* 2006. V. 324, № 2–3. Pp. 507–514.
7. Schmatjko K.J., Wolfrum J. Reaktionen von Molekülen in definierten Schwingungszuständen II. Zur Dynamik der Reaktion  $\text{CN}(v'') + \text{O}$  // *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie.* 1975. B. 79, № 8. Ss. 696–707.
8. Abrahamsson E. и др. A new reaction path for the  $\text{C} + \text{NO}$  reaction: dynamics on the  $4A''$  potential-energy surface. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. T. 10, № 30. Pp. 4400–4409.
9. Abrahamsson E. и др. Dynamics of the  $\text{O} + \text{CN}$  Reaction and  $\text{N} + \text{CO}$  Scattering on Two Coupled Surfaces † // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113, № 52. Pp. 14824–14830.
10. Ибрагимова Л.Б. Образование радикалов циана при высоких температурах в реакции  $\text{CO} + \text{N} = \text{CN} + \text{O}$  // *Кинетика и катализ.* 1986. Т. 27, № 3. С. 547–551.
11. Ибрагимова Л.Б., Кузнецова Л.А. Кинетика реакции  $\text{CO} + \text{N} \rightarrow \text{CN} + \text{O}$  при высоких температурах // *Химическая физика.* 2004. Т. 23, № 5. С. 82–89.

12. Schacke H., Schmatjko K.J., Wolfrum J. Reaktionen von Molekülen in definierten Schwingungszuständen\* (I) Die Reaktionen  $CN(v'') + O$  und  $CN(v'') + O_2$  // Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie. 1973. V. 77, № 4. Ss. 248–253.
13. Погосбекян М.Ю., Лосев С.А. Исследование реакции  $CO+N \rightarrow CN+O$  методом квазиклассических траекторий с использованием вычислительного комплекса «MD Trajectory» // Химическая физика. 2003. Т. 22, № 6. С. 38–46.
14. Frisch M.J. и др. Gaussian 09 // Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2009.
15. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. 1964. V. 136, № 3B. С. B864–B871.
16. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. 1965. V. 140, № 4A. Pp. A1133–A1138.
17. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. 1988. V. 38, № 6. Pp. 3098–3100.
18. 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. 1988. V. 37, № 2. Pp. 785–789.
19. Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // J. Chem. Phys. 1992. V. 96, № 9. Pp. 6796–6806.
20. Wang Y. и др. O-atom transfer reaction from  $N_2O$  to  $CO$ : A theoretical investigation // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 475, № 4–6. Pp. 202–207.
21. Kayanuma M. и др. Theoretical study of the photodissociation reaction of methanol // Chem. Phys. Lett. 2019. V. 714. Pp. 137–142.
22. Wang J. и др. Nickel-catalyzed carboxylation of aryl zinc reagent with  $CO_2$ : A theoretical and experimental study // J. CO<sub>2</sub> Util. 2019. V. 29. Pp. 262–270.
23. Johnson III R.D. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. [Электронный ресурс] // NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101 Release 18 2016. 2016. URL: <http://cccbdb.nist.gov/>.
24. Huber K.P., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules // Journal of Molecular Structure. 1979.
25. Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H. The theory of rate processes // McGraw-Hill. New York, 1941. 611 p.
26. Truhlar D.G., Garrett B.C., Klippenstein S.J. Current Status of Transition-State Theory // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, № 31. Pp. 12771–12800.
27. Крупнов А.А., Погосбекян М.Ю. DFT calculation-based study of the mechanism for  $CO_2$  formation in the interaction of  $CO$  and  $NO_2$  molecules // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 710. Pp. 90–95.
28. Крупнов А.А., Погосбекян М.Ю. Квантово-механическое моделирование прямого механизма обменной реакции  $CO + N_2O \leftrightarrow CO_2 + N_2$  // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2018. Т.19, вып. 2. <http://chemphys.edu.ru/issues/2018-19-2/articles/744/>

Статья поступила в редакцию 18 декабря 2018 г.