

УДК 539.192:546.172

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ ТРИОКСИДА АЗОТА И ДИМЕРА (NO)₂: DFT РАСЧЕТЫ В РАМКАХ СИММЕТРИЗОВАННОГО ФОРМАЛИЗМА КОНА—ШЭМА

© 2011 И.И. Захаров*

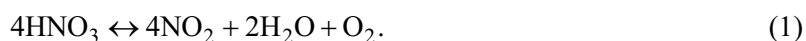
*Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля, Технологический институт, Северодонецк, Украина**Статья поступила 21 июля 2010 г.*

На основе метода функционала плотности B3LYP/6-311++G(3df) в рамках симметризованного формализма Кона—Шэма приведены квантово-химические расчеты электронной структуры, геометрии и термодинамических параметров высокоэнергетических состояний NO₃ и димера (NO)₂. Результаты DFT расчета возбужденных состояний NO₃ хорошо соответствуют экспериментальным данным и прецизионным *ab initio* расчетам. Проанализирована реакционная способность высокоэнергетического триоксида азота в активации молекулярного азота и закиси азота. Обосновано предположение, что "эффект Караваяева" (прирост окислов азота в воздушной смеси с парами азотной кислоты) связан с фотохимической активацией молекулярного азота в присутствии высокоэнергетического состояния NO₃, как продукта распада азотной кислоты.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, метод функционала плотности (DFT), высокоэнергетические состояния, NO₃ и (NO)₂, молекулярная структура и реакционная способность, активация N₂ и N₂O.

ВВЕДЕНИЕ

Концентрированная азотная кислота разлагается уже при комнатной температуре по суммарной реакции [1]:



При интенсивном нагревании разложение HNO₃ проходит по суммарной реакции [1]:



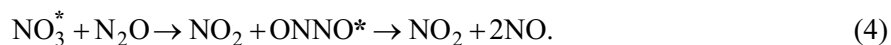
которая на 100 % завершается при 531—533 К. Экспериментальная энергия активации термического разложения HNO₃ находится в пределах 134—155 кДж/моль и определяется реакцией распада N₂O₅ → NO₂ + NO₃ [2].

Окислительные способности азотной кислоты непревзойденны. Так, недавно Караваяевым [3] было успешно проведено окисление химически инертного молекулярного азота в парах азотной кислоты при температуре 758—1173 К.

Можно предположить, что красно-оранжевое излучение (λ = 600—700 нм) катализатора синтеза аммиака, нагретого до 1000 К в экспериментах Караваяева [3], является достаточным источником фотохимической активации триоксида азота (как продукта распада паров азотной кислоты) в возбужденное состояние NO₃^{*} (λ = 662 нм). Необычно долгое время жизни этого состояния (τ = 320 пс) [4—6] в сравнении с характерным временем столкновения молекул

* E-mail: zvonu@rambler.ru

($t = 10^{-8}$ с) дает возможность для реализации последовательной схемы окисления молекулярного азота:



В настоящей работе описано детальное квантово-химическое исследование высокоэнергетических состояний триоксида азота NO_3^* и димера оксида азота ONNO^* как возможных участников фотохимического окисления молекулярного азота (реакции (3) и (4)). В квантово-химических расчетах использован метод молекулярных орбиталей (МО) в теории функционала плотности (DFT) с трехпараметрическим обменно-корреляционным функционалом B3LYP [7, 8]. Описание электронно-возбужденных состояний NO_3 с открытой оболочкой провели с помощью симметризованного формализма Кона—Шэма, использующего зависимость обменно-корреляционного функционала от симметрии электронного состояния. Согласно Горлингу [9], теорема Кона—Шэма может быть обобщена на энергию низшего состояния для каждого типа симметрии молекулярной системы. Таким образом, функционал основного состояния может быть также использован и для расчета возбужденных состояний, преобразующихся по каждому допустимому неприводимому представлению. Схема симметризованного формализма Кона—Шэма была с успехом использована нами ранее для описания возбужденных состояний NO_2^* [10].

Оптимизацию геометрических параметров молекулярных структур и расчеты ИК спектров проводили с использованием валентно-расщепленного базиса 6-311++G(3df), включающего две диффузные и четыре поляризационные орбитали для атомов кислорода и азота. Заряды атомов, спиновые плотности и дипольные моменты рассчитывали на основе анализа электронной плотности по Малликену. Все расчеты проводили с использованием квантово-химического программного комплекса GAUSSIAN-92 [11].

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛЫ NO_3 В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Газофазная молекула NO_3 в основном состоянии характеризуется точечной группой симметрии D_{3h} , электронным состоянием ${}^2A_2'$ и делокализацией неспаренного электрона по атомам кислорода (табл. 1). Как отмечается в работе [4], основное электронное состояние NO_3 было рассчитано многими неэмпирическими (*ab initio*) методами, но почти все они приводят к C_{2v} -симметрии, давая одну мнимую колебательную частоту в стационарной точке D_{3h} -симметрии (см. [12] и ссылки в [4]). Это связано [4] с сильно выраженной тенденцией к искажению симметрии D_{3h} в C_{2v} и может быть устранено только в прецизионных расчетах. Здесь уместно отметить, что из всех гибридных обменно-корреляционных функционалов DFT только B3LYP характеризует стационарную точку D_{3h} -симметрии как основное состояние NO_3 (все колебательные частоты — действительные, см. табл. 1).

Из схемы МО D_{3h} -симметрии основного состояния NO_3 (см. рис. 1 в [4]) следует, что в результате одноэлектронных возбуждений с МО $1e''$ и $4e'$ на верхнюю полузаполненную МО $1a_2'$ возникают вертикальные возбужденные состояния ${}^2E''$ и ${}^2E'$, которые характеризуются экспериментальными энергиями возбуждения: $T(0-0) {}^2E'' \leftarrow {}^2A_2' = 0,876$ эВ и $T(0-0) {}^2E' \leftarrow {}^2A_2' = 1,871$ эВ (см. табл. 1). В экспериментальной фотоэлектронной спектроскопии обычно мы имеем дело с адиабатическими состояниями из-за релаксации геометрии возбужденных молекул. В связи с этим двукратно выраженный вертикальный переход ${}^2E'' \leftarrow {}^2A_2'$ характеризуется двумя адиабатическими электронными состояниями: $2a \leftarrow {}^2A_2$ и $2b \leftarrow {}^2B_1$ в C_{2v} -симметрии молекулы NO_3 , а переход ${}^2E' \leftarrow {}^2A_2'$ характеризуется двумя адиабатическими электронными состояниями: $3a \leftarrow {}^2A_1$ и $3b \leftarrow {}^2B_2$ в C_{2v} -симметрии молекулы NO_3 (по классификации Морокумы и Эйфельда [4]).

В табл. 1 приведены результаты V3LYP/6-311++G(3df) расчетов различных возбужденных адиабатических состояний C_{2v} -симметрии NO₃ в сравнении с основным состоянием D_{3h} -симметрии. Из всех возбужденных состояний: **2a**—²A₂, **2b**—²B₁, **3a**—²A₁ и **3b**—²B₂ нам не удалось рассчитать (в рамках симметризованного формализма Кона—Шэма) только электронное состояние **3b**—²B₂. Это связано с тем, что основное состояние молекулы NO₃ (симметрия D_{3h}) при искажении геометрии до C_{2v} тоже характеризуется термом ²B₂. В соответствии с Горлингом [9], возбужденное состояние **3b**—²B₂ в рамках симметризованного формализма DFT рассчитать невозможно, так как оно релаксирует в основное состояние согласно теореме Кона—Шэма. Результаты нашего расчета остальных возбужденных состояний (см. табл. 1) хорошо соответствуют экспериментальным данным [5, 6] и прецизионным *ab initio* расчетам Морокумы и Эйфельда (см. табл. 7 в работе [4]).

Т а б л и ц а 1

Структурные параметры (R_{NO} , φ), спиновая плотность на атомах q_s , дипольный момент μ (Д), гармонические колебательные частоты ω (см⁻¹) и энергия 0—0-перехода T_0 (эВ) для молекулы NO₃ в основном (²A₂') и возбужденных (²A₂, ²B₁, ²A₁) состояниях на основе квантово-химических расчетов V3LYP/6-311++G(3df)

Молекулярная система NO ₃	Симметрия D_{3h} Терм ² A ₂ ' (состояние 1) ^a	Симметрия C_{2v} Терм ² A ₂ (состояние 2a)	Симметрия C_{2v} Терм ² B ₁ (состояние 2b)	Симметрия C_{2v} Терм ² A ₁ (состояние 3a) ^a
R_{NO_1} , Å	1,230	1,199	1,446	1,235
R_{NO_2} , Å ^b	1,230	1,295	1,198	1,276
φ(O ₁ NO ₂), град.	120,0	123,7	114,4	118,1
$q_s(\text{N})$	-0,065	-0,08	-0,06	-0,02
$q_s(\text{O}_1)$	+0,355	-0,22	0,98	+0,06
$q_s(\text{O}_2)$	+0,355	+0,65	0,04	+0,48
μ (z)	0,0	-0,44	0,51	-0,81
ω ₁ (A ₁)	234 (360) ^B	656	621	678
ω ₂ (B ₂)	234 (360)	674	625	169
ω ₃ (B ₁)	810 (762)	704	821	902
ω ₄ (A ₁)	1135 (1050)	1025	864	958
ω ₅ (A ₁)	1112 (1492)	1588	1327	1213
ω ₆ (B ₂)	1112 (1492)	744 <i>i</i>	1739	1618
T_0 ^B	0,0	1,027 (0,876)	0,911 (0,876)	1,918 (1,871)
E_{tot}	-280,329046	-280,291296	-280,295553	-280,258550
S_{298}^0	264,3 (252,6) ^B	259,6	262,4	269,9

^a Основное состояние NO₃ (симметрия D_{3h}) при искажении геометрии до C_{2v} характеризуется термом ²B₂. В соответствии с этим возбужденное состояние **3b**—²B₂ (симметрия C_{2v}) в рамках DFT с симметризованным формализмом Кона—Шэма рассчитать невозможно.

^b R_{NO_2} характеризует две эквивалентные связи N—O.

^B В скобках приведены экспериментальные значения из базы данных NIST: [http://webbook.nist.gov/chemistry]. Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат. ед. = 27,21 эВ, 1 эВ = 8066 см⁻¹.

Примечание. E_{tot} — рассчитанная полная энергия (ат. ед.), S_{298}^0 — абсолютная энтропия (Дж/(моль·К)).

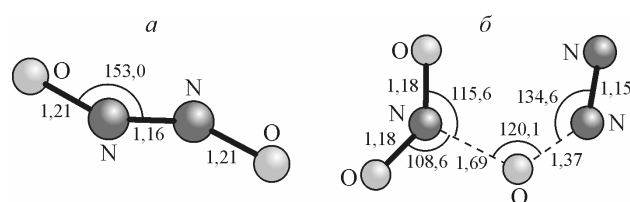


Рис. 1. Структура высокоэнергетического π -димера $(\text{NO})_2$, симметрия C_{2h} (а), структура ПС реакции $\text{NO}_3^* + \text{N}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}$, симметрия C_s (б).
Расчет V3LYP/6-311++G(3df)

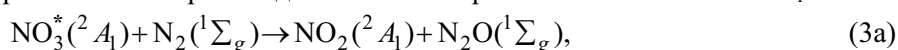
СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ДИМЕРА ОКСИДА АЗОТА ONNO*

В литературе детально теоретически исследованы возможные электронные состояния различных изомеров N_2O_2 в газовой фазе. Большинство расчетов методами *ab initio* и DFT (см. [13, 14] и ссылки в них) корректно воспроизводят экспериментальную *цис*-ONNO геометрию для 1A_1 основного состояния. В газовой фазе при низких температурах димер $(\text{ON}+\text{NO})$ образует слабую N—N σ -связь, которая сильнее ван-дер-ваальсовой связи, но слабее ковалентной: N—N 2,263 Å [15].

Структура основного состояния соответствует ациклической *цис*-ONNO геометрии с симметрией C_{2v} и с ВЗМО σ -орбиталью. Особенностью электронной структуры молекулярного димера *цис*-ONNO (1A_1) является наличие низколежащей π^* -орбитали (НСМО), так что энергетическая щель между основным (1A_1) и первым возбужденным (3B_2) состояниями составляет всего 0,43 эВ [16]. В связи с этим в определенных условиях можно ожидать образования устойчивого высокоэнергетического изомера (ONNO)* через промотирование электронов с σ -орбитали (ВЗМО) на π^* -орбиталь (НСМО). Действительно, в экспериментах с молекулярными пучками [17] было предположено существование высокоэнергетических N_2O_2 изомеров, а позже в работе [18] теоретически подтверждена возможность стабилизации такого π -димера $(\text{NO})_2$ с *транс*-структурой (рис. 1, а). Энергия его лишь на 50—60 кДж/моль выше, чем σ -димер $(\text{NO})_2$ основного состояния. Результаты квантово-химического V3LYP/6-311++G(3df) расчета полной энергии E_{tot} , энергии нулевых колебаний E_0 и абсолютной энтропии S_{298}^0 для π -димера ONNO* будут представлены в табл. 3 при рассмотрении активации N_2O .

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ТРИОКСИДА АЗОТА В АКТИВАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА И ЗАКИСИ АЗОТА

Для детального исследования возможного механизма активации молекулярного азота в присутствии высокоэнергетического триоксида азота в электронном состоянии $3a \rightarrow ^2A_1$



прежде всего, отметим существенную особенность его диссоционного предела: $\text{NO}_3(3a \rightarrow ^2A_1) \rightarrow \text{NO}_2(^2A_1) + \text{O}(^1D)$, выявленную в работе Морокумы и Эйфельда [4]. Принимая во внимание синглетное состояние кислорода $\text{O}(^1D)$ в триоксиде, можно констатировать, что реакция (3a) разрешена по орбитальной симметрии и должна характеризоваться низкой энергией активации.

Результаты квантово-химического V3LYP/6-311++G(3df) расчета полной энергии E_{tot} , энергии нулевых колебаний E_0 и абсолютной энтропии S_{298}^0 для реагентов, продуктов и переходного состояния (ПС), а также термодинамических параметров ($\Delta_r G_{298}^0$, $\Delta_r H_{298}^0$, $\Delta_r S_{298}^0$) реакции (3a) представлены в табл. 2. Рассчитанная структура переходного состояния реакции (3a) показана на рис. 1, б. V3LYP/6-311++G(3df) рассчитанное значение энергии активации составляет всего $E_a = 31,3$ кДж/моль. Совместно с отрицательным значением рассчитанной энергии Гиббса ($\Delta_r G_{298}^0 = -159,5$ кДж/моль) реакции (3a) можно предполагать реальную возможность такого процесса. На рис. 2 представлена рассчитанная энергетическая диаграмма для возбужденного электронного состояния $\text{NO}_3^*(^2A_1)$ относительно основного состояния $\text{NO}_3(^2A_2)$ и энергетический профиль реакции активации молекулярного азота: $\text{NO}_3^* + \text{N}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}$. Для дальнейшего обсуждения возможности такого процесса, прежде всего, следует отметить

Т а б л и ц а 2

Результаты квантово-химического расчета полной энергии E_{tot} , энергии нулевых колебаний E_0 и абсолютной энтропии S_{298}^0 для реагентов, продуктов и ПС, а также термодинамических параметров ($\Delta_r G_{298}^0$, $\Delta_r H_{298}^0$, $\Delta_r S_{298}^0$) реакции $\text{NO}_3^* + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}$

Молекулярная система (электронное состояние)	Расчет B3LYP/6-311++G(3df)			Эксперимент ^б
	Полная энергия E_{tot} , ат. ед.	Энергия нулевых колебаний E_0 , кДж/моль ^а	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
$\text{NO}_3^* (^2A_1)$	-280,258550	33,13 (0)	269,9	252,6
+				
$\text{N}_2 (^1\Sigma_g)$	-109,567372	14,63 (0)	191,35	191,50
↓				
ПС ($^2A'$)	-389,815136	50,76 (1)	332,07	—
Рис. 2	$E_a = 31,3$ кДж/моль	$\omega_i = 551$ см ⁻¹		
↓				
$\text{NO}_2 (^2A_1)$	-205,155297	23,10 (0)	239,7	240,17
+				
$\text{N}_2\text{O} (^1\Sigma_g)$	-184,733347	29,40 (0)	219,34	220,01
<hr/>		<hr/>		<hr/>
$\Delta_r G_{298}^0 = -159,46$ кДж	$\Delta_r H_{298}^0 = -160,12$ кДж ^б	$\Delta_r S_{298}^0 = -2,21$ Дж/К		

^а В скобках приведено число мнимых частот в колебательном спектре молекул. Отсутствие мнимых частот характеризует молекулярную структуру как стабильную (реальную). Наличие одной мнимой частоты (ω_i) характеризует структуру как переходное состояние.

^б Экспериментальные значения термодинамических параметров взяты из базы данных NIST: [http://webbook.nist.gov/chemistry].

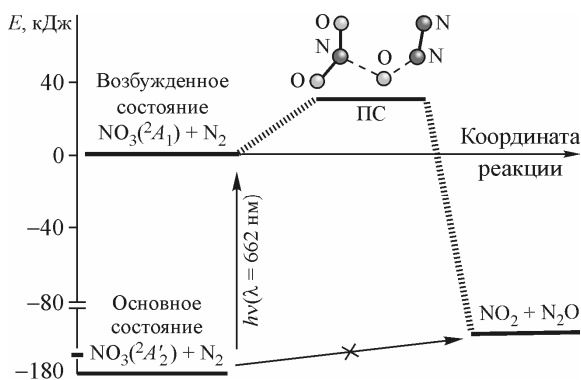
^в Теплота реакции $\Delta_r H$ и энергия активации E_a рассчитаны в приближении: $\Delta_r H = \Delta_r E_{\text{tot}} + \Delta_r E_0$. Используемые соотношения энергетических единиц: 1 ат. ед. = 627,544 ккал; 1 ккал = 4,184 кДж.

сильное поглощение NO_3 в области 662 нм ($15\,110$ см⁻¹) [4], соответствующее **3a**— 2A_1 и **3b**— 2B_2 состояниям. Причем экспериментально наблюдаемое время жизни состояния **3** составляет существенную величину $\tau = 320$ мкс [5, 6].

Таким образом, на основании полученных теоретических расчетов и имеющихся экспериментальных данных можно предположить, что долгоживущее ($\tau = 320$ мкс) электронно-возбужденное состояние **3a**— 2A_1 молекулы NO_3 , генерированное облучением видимого света ($\lambda = 662$ нм), может действительно активировать молекулярный азот.

По нашему мнению, красно-оранжевое излучение ($\lambda = 600$ — 700 нм) катализатора синтеза аммиака, нагретого до 1000 К в экспериментах Караваева [3], является достаточным источником фотохимической активации триоксида азота

Рис. 2. Рассчитанная энергетическая диаграмма для возбужденного электронного состояния $\text{NO}_3 (^2A_1)$ относительно основного состояния $^2A_2'$ и энергетический профиль фотохимической реакции активации молекулярного азота: $\text{NO}_3^* + \text{N}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}$



(как продукта распада паров азотной кислоты) в возбужденное состояние NO_3 ($3\mathbf{a}-^2A_1$) ($\lambda = 662$ нм). Необычно долгое время жизни этого состояния ($\tau = 320$ мкс) в сравнении с характерным временем столкновения молекул ($t = 10^{-8}$ с) дает возможность активации молекулярного азота с очень низкой энергией активации $E_a \approx 30$ кДж/моль.

Однако для завершения процесса окисления молекулярного азота, в соответствии с экспериментальными результатами Караваева [3], необходимо реализовать не менее трудный процесс активации закиси азота, как продукта, полученного в ходе реакции (3а). Таким возможным процессом активации закиси азота в условиях эксперимента Караваева [3] мы предполагаем реакцию (4) с участием электронно-возбужденного состояния $3\mathbf{a}-^2A_1$ молекулы NO_3^* (4).

Хорошо известно [19], что молекула закиси азота не является солеобразующим окислом азота. В нижних слоях атмосферы (в тропосфере) N_2O не встречает активных реагентов, тогда как в стратосфере может взаимодействовать с фотохимически возбужденным атомом кислорода $\text{O}(^1D)$ с образованием оксида азота — NO , который, в свою очередь, инициирует азотный цикл гибели озона. Не имея стока в условиях тропосферы, закись азота накапливается в атмосфере и по Киотскому протоколу является наиболее существенным "парниковым газом" после CO_2 и CH_4 .

Основываясь на особенностях диссоционного предела высокоэнергетического триоксида азота NO_3 ($3\mathbf{a}-^2A_1$) $\rightarrow \text{NO}_2$ (2A_1) + $\text{O}(^1D)$, характеризующегося активным синглетным кислородом $\text{O}(^1D)$, мы и предприняли квантово-химические расчеты энергетического профиля реакции

Т а б л и ц а 3

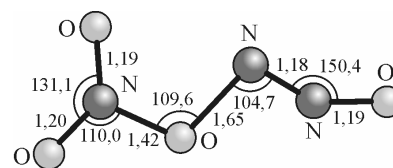
Результаты квантово-химического расчета полной энергии E_{tot} , энергии нулевых колебаний E_0 и абсолютной энтропии S_{298}^0 для основного состояния реагентов, продуктов и ПС, а также термодинамических параметров ($\Delta_r G_{298}^0$, $\Delta_r H_{298}^0$, $\Delta_r S_{298}^0$) реакции

$$\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{ONNO} \rightarrow \text{NO}_2 + 2\text{NO}$$

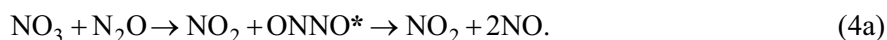
Молекулярная система (электронное состояние)	Расчет B3LYP/6-311++G(3df)			Эксперимент ^б
	Полная энергия E_{tot} , ат. ед.	Энергия нулевых колебаний E_0 , кДж/моль ^а	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
NO_3 (2A_2)	-280,329046	27,8 (0)	264,3	252,6
+				
N_2O ($^1\Sigma_g$)	-184,733347	29,4 (0)	219,3	220,0
↓				
ПС ($^2A'$)	-465,004971	64,3 (1)	355,2	—
Рис. 4	$E_a = +158,3$ кДж/моль	$i\omega = 637$ см ⁻¹		
↓				
NO_2 (2A_1)	-205,155297	23,1 (0)	239,7	240,2
+				
ONNO^* ($^1\Sigma_g$)	-259,861183	33,5 (0)	258,3	—
↓				
$\text{NO}_2 + 2\text{NO}$				
NO ($^2\Pi$)	-129,939903	11,8 (0)	205,1	210,6
—				
$\Delta_r G_{298}^0 = +11,6$ кДж	$\Delta_r H_{298}^0 = +61,2$ кДж ^б		$\Delta_r S_{298}^0 = +166,3$ Дж/К	

^{а, б, в} См. сноски к табл. 2.

Рис. 3. Структура ПС реакции $\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{ONNO}^*$, симметрия C_s , расчет B3LYP/6-311++G(3df)



(4) для активации закиси азота. Причем вначале для сравнения мы провели расчеты этой реакции через основное состояние NO_3 :



Рассчитанная B3LYP/6-311++G(3df) структура ПС реакции (4a) показана на рис. 3, а оцененные термодинамические параметры представлены в табл. 3. Из результатов расчета следует, что процесс химической активации закиси азота требует очень высокую энергию активации $E_a = +158,3$ кДж/моль и характеризуется образованием метастабильного, высокоэнергетического димера окиси азота — ONNO^* . При этом рассчитанное изменение энергии Гиббса процесса (4a) определяется положительной величиной $\Delta_r G_{298}^0 = +11,6$ кДж, что характеризует эту реакцию как термодинамически запрещенную.

Однако, при наличии фотохимического возбуждения ($\lambda = 662$ нм) и образовании высокоэнергетического состояния NO_3 ($3a - ^2A_1$), процесс активации закиси азота может стать термодинамически разрешенным. Результаты расчета термодинамических параметров для реакции активации закиси азота с участием возбужденного электронного состояния NO_3 ($3a - ^2A_1$) представлены в табл. 4. Рассчитанное изменение энергии Гиббса процесса (4) определяется отрицательной величиной $\Delta_r G_{298}^0 = -177,1$ кДж, что характеризует реакцию (4) как термодинамически

Т а б л и ц а 4

Результаты квантово-химического расчета полной энергии E_{tot} , энергии нулевых колебаний E_0 и абсолютной энтропии S_{298}^0 для реагентов, продуктов и ПС, а также термодинамических параметров ($\Delta_r G_{298}^0$, $\Delta_r H_{298}^0$, $\Delta_r S_{298}^0$) реакции $\text{NO}_3^* + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{ONNO} \rightarrow \text{NO}_2 + 2\text{NO}$

Молекулярная система (электронное состояние)	Расчет B3LYP/6-311++G(3df)			Эксперимент ^б
	Полная энергия E_{tot} , ат. ед.	Энергия нулевых колебаний E_0 , кДж/моль ^а	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
NO_3^* (2A_1)	-280,258550	33,1 (0)	269,9	252,6
+ N_2O ($^1\Sigma_g$)	-184,733347	29,4 (0)	219,3	220,0
↓ ПС ($^2A'$) Рис. 4	-465,004971 $E_a = -32,4$ кДж/моль	64,3 (1) $i\omega = 637$ см ⁻¹	355,2	—
↓ NO_2 (2A_1)	-205,155297	23,1 (0)	239,7	240,2
+ ONNO ($^1\Sigma_g$)	-259,861183	33,5 (0)	258,3	—
↓ $\text{NO}_2 + 2\text{NO}$ NO ($^2\Pi$)	-129,939903	11,8 (0)	205,1	210,6
$\Delta_r G_{298}^0 = -177,1$ кДж	$\Delta_r H_{298}^0 = -129,2$ кДж ^б		$\Delta_r S_{298}^0 = +160,7$ Дж/К	

^{а, б, в} См. сноски к табл. 2.

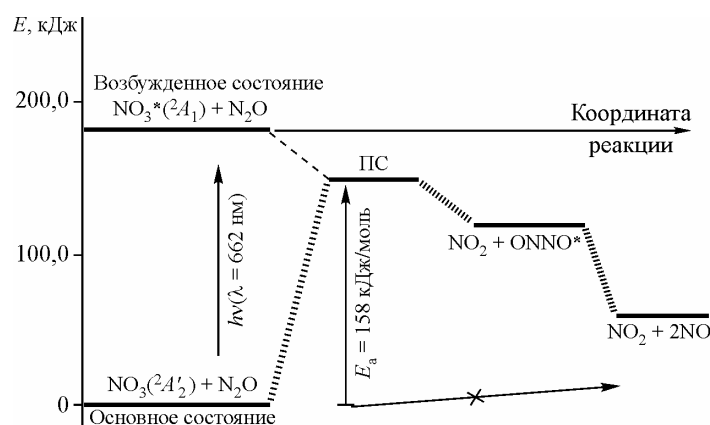


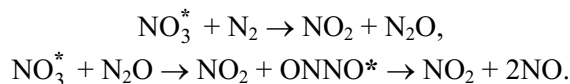
Рис. 4. Энергетическая диаграмма фотохимической активации N_2O через возбужденное электронное состояние NO_3^* (верхняя часть диаграммы) и энергетический профиль химической активации закиси азота при участии основного состояния $NO_3(^2A_2')$ (нижняя часть диаграммы)

разрешенную. Учитывая, что энергетический уровень реагентов ($NO_3(^2A_1) + N_2O$) находится выше энергии переходного состояния хи-

мической активации закиси азота на $\Delta E \approx 32,4$ кДж/моль (см. табл. 4), можно сделать вывод о возможности фотохимической активации N_2O без энергии активации ($E_a \approx 0$ кДж/моль).

На рис. 4 представлена рассчитанная B3LYP/6-311++G(3df) энергетическая диаграмма фотохимической активации N_2O ($E_a \approx 0$ кДж/моль) через возбужденное электронное состояние NO_3^* и рассчитанный энергетический профиль химической активации ($E_a \approx 158$ кДж/моль) закиси азота при участии основного состояния NO_3 : $NO_3(^2A_2') + N_2O \rightarrow NO_2 + 2NO$. Из сравнения энергетических профилей следует сделать вывод о возможности фотохимической активации N_2O .

Таким образом, можно предположить, что красно-оранжевое излучение ($\lambda = 600\text{—}700$ нм) катализатора синтеза аммиака, нагретого до 1000 К в экспериментах Караваева [3], является достаточным источником фотохимической активации триоксида азота (как продукта распада паров азотной кислоты) в возбужденное состояние NO_3 ($3a\text{—}^2A_1$) ($\lambda = 662$ нм). А необычно долгое время жизни этого состояния ($\tau = 320$ мкс) в сравнении с характерным временем столкновения молекул ($t = 10^{-8}$ с) дает возможность для реализации последовательной схемы окисления молекулярного азота:



На основании результатов, полученных в данной работе, можно выразить уверенность, что объяснение "эффекта Караваева" (прирост окислов азота в воздушной смеси с парами азотной кислоты), ранее начатое в работах [10, 20], находит свое квантово-химическое обоснование.

Работа выполнена в продолжение проекта № Ф25.3/072 "Квантово-химическое исследование реакционной способности окислов азота в окислительно-восстановительных процессах и в связывании N_2 ", поддержанного Государственным фондом фундаментальных исследований Украины.

Автор признателен Украинско-Американской лаборатории вычислительной химии Научно-технического комплекса "Институт монокристаллов" за возможность проведения квантово-химических расчетов, а также д.х.н. Б.Ф. Минаеву и к.т.н. В.И. Дышловому за плодотворные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атрощенко В.И., Каргин С.И. Производство азотной кислоты. – М.: ГОСНТИХИМЛИТ, 1962.
2. Казаков А.И., Рубцов Ю.И., Андриенко Л.П., Манелис Г.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1987. – 1987, № 10. – С. 2158 – 2161.
3. Иванов Ю.А., Караваев М.М. Способ получения оксидов азота. Пат. РФ 2156730 С1 МПК С01 В21/30, № RU 2156730; заявл. 27.01.2000; опубл. 27.09.2000, Бюл. № 15.
4. Einfeld W., Morokuma K. // J. Chem. Phys. – 2001. – 114. – Р. 9430 – 9440.
5. Nelson H.H., Pasternack L., McDanald J.R. // J. Chem. Phys. – 1983. – 79. – Р. 4279 – 4284.

6. *Carter R.T., Schmidt K.F., Bitto H., Huber J.R.* // Chem. Phys. Lett. – 1996. – **257**. – P. 297 – 302.
7. *Becke A.D.* // Phys. Rev. – 1993. – **98**. – P. 5648 – 5652.
8. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B. – 1988. – **37**. – P. 785 – 789.
9. *Gorling A.* // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**, 062203 – P. 1 – 16.
10. *Захаров И.И.* // Теор. и эксперим. хим. – 2010. – **46**, № 5. – С. 276 – 282. *Minaev B.F., Zakharov I.I., Zakharova O.I. et al.* // Chem. Phys. Chem. – 2010. – **11**, N 18. – P. 4028 – 4032.
11. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 92/DFT, Revision G.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.
12. *Davi R.D., Schaefer III H.F.* // J. Phys. Chem. – 1989. – **91**, N 7. – P. 4410 – 4411.
13. *Захаров И.И., Ануфриенко В.Ф., Захарова О.И. и др.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 2. – С. 221 – 227.
14. *Zakharov I.I., Ismagilov Z.R., Ruzankin S.Ph. et al.* // J. Phys. Chem. C. – 2007 – **111**, N 7. – P. 3080 – 3089.
15. *McKellar A.R.W., Wayson J.K.G., Howard B.J.* // Mol. Phys. – 1995. – **86**. – P. 273 – 279.
16. *Park J.K., Sun H.* // Chem. Phys. – 2001. – **263**. – P. 61 – 68.
17. *Yang X., Kim E.H., Woodtke A.M.* // J. Chem. Phys. – 1992. – **96**. – P. 5111 – 5117.
18. *McKee M.L.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1995. – **117**. – P. 1629 – 1637.
19. *Леонтьев А.В., Фомичева О.А., Проскурнина М.В., Зефирова Н.С.* // Успехи химии. – 2001. – **70**, № 2. – С. 107 – 121.
20. *Захаров И.И., Захарова О.И., Целищев А.Б., Лория М.Г.* // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 5. – С. 843 – 851.