

УДК 544.431+544.18

БИФУРКАЦИЯ ПУТИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ $\text{NO}_2 \cdot \text{O}_2\text{N}$ ЦИКЛИЧЕСКОГО ИНТЕРМЕДИАТА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА(II)

© 2010 г.

О.Б. Гаджиев¹, С.К. Игнатов¹, А.И. Петров²¹Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского²Сибирский федеральный университет, Красноярск

Q_1_chem@mail.ru

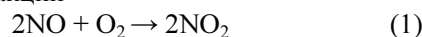
Поступила в редакцию 08.07.2010

На основе квантово-химического исследования реакции окисления оксида азота(II) на пути элементарной реакции $\text{NO}_2 \cdot \text{O}_2\text{N} \rightarrow \text{O}_2\text{NNO}_2$ обнаружена бифуркация. Показано, что бифуркация является точкой перехода долины поверхности потенциальной энергии в ребро. Рассматриваются процедуры поиска точек бифуркации. Обсуждаются ограничения метода внутренней координаты реакции, некоторые физико-химические эффекты, к которым приводят точки бифуркации.

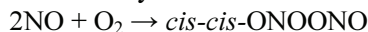
Ключевые слова: механизм, окисление, оксид азота, бифуркация, путь реакции, градиентная линия.

Введение

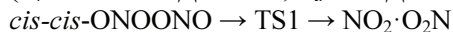
Ранее нами выполнено квантово-химическое исследование [1] топологии синглетной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции газофазного окисления оксида азота(II) молекулярным кислородом. Было показано, что главный канал реакции



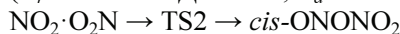
соответствует схеме:



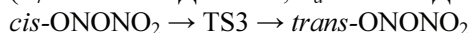
($\Delta_r H = -10.1$ кДж/моль, $E_a = 0$ кДж/моль),



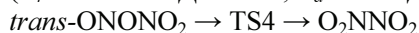
($\Delta_r H = -42.5$ кДж/моль, $E_a = 10.4$ кДж/моль),



($\Delta_r H = -41.3$ кДж/моль, $E_a = 37.8$ кДж/моль),



($\Delta_r H = -10.4$ кДж/моль, $E_a = 8.6$ кДж/моль),



($\Delta_r H = -44.4$ кДж/моль, $E_a = 90.0$ кДж/моль)

и включает образование циклического интермедиа коуповского типа $\text{NO}_2 \cdot \text{O}_2\text{N}$ (обозначаемого далее **CC-INT**), который претерпевает изомеризацию $\text{NO}_2 \cdot \text{O}_2\text{N} \rightarrow \text{O}_2\text{NNO}_2$ (см. рис. 1).

На исследованной ППЭ было обнаружено [1] два последовательных переходных состояния (ПС) изомеризации циклического интермедиа коуповского типа $\text{NO}_2 \cdot \text{O}_2\text{N}$ на одной ветви внутренней координаты реакции (IRC) (схема 1).

Обнаруженный факт – спуск из переходного состояния не к локальному минимуму, а к другому переходному состоянию – является следствием [2] появления на ППЭ точки бифуркации [3] (*valley-ridge inflection point*, VRI) – превращения долины в ребро. Точка VRI – это фигуративная точка ППЭ, матрица Гессе которой имеет нулевое собственное значение и соответствующий собственный вектор перпендикулярен градиенту в этой точке [3–6]. Ранее нами точка бифуркации не была локализована – была показана окрестность ППЭ около точки на кривой IRC (отрезок [0.572; 0.762]), которой принадлежит VRI-точка. В представленном исследовании нами ставится цель локализации VRI без ограничения на принадлежность кривой IRC и с погрешностью, не превосходящей погрешностей стандартных процедур поиска стационарных точек.

Тип ППЭ с VRI-точкой соответствует механизму, который отличается от стадийного и согласованного и называется [7] двухстадийным механизмом без интермедиа. Возможность протекания химических реакций по данному механизму активно обсуждается в последнее время [2]. В настоящее время имеется достаточное количество примеров идентифицированных VRI-точек, в основном для реакций органических соединений: реакции [4+2] циклоприсоединения, инверсии циклооктатетраена, димери-

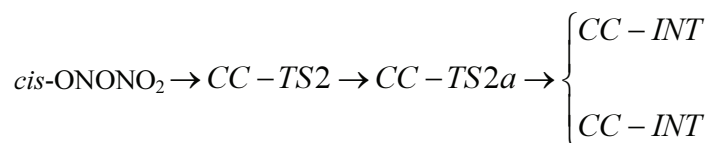


Схема 1

зации циклопентадиена (см., например, обзор [8], а также работы [2, 9]).

Наиболее важным с прикладной точки зрения представляется влияние точки бифуркации на селективность. Для объяснения и предсказания селективности часто применяются различные варианты теории переходного состояния (ТПС), из которой следует, что основным продуктом будет тот (в условиях кинетического контроля), которому *соответствует* переходное состояние, обладающее наименьшей энергией, а степень селективности будет определяться разностью энергий между ПС.

Использование теории переходного состояния [10] основано на выполнении двух предположений:

1) Внутримолекулярный колебательный перенос энергии (IVR, *intramolecular vibrational energy redistribution*) является быстрым процессом по сравнению с движением системы вдоль реакционной координаты. Однако данное предположение выполняется не всегда [11, 12]. Одним из последствий относительно медленного IVR может являться «нестатистический» рекроссинг [13, 14], понижающий скорость реакции так, что статистические теории [15], например вариационная ТПС для микроканонического ансамбля, не могут этого предсказать. Другим эффектом относительно медленного IVR является зависимость селективности через несколько последовательных ПС от выбора траектории, пересекающей первое переходное состояние, так называемое динамическое соответствие [11, 12].

2) Различным продуктам реакции соответствуют *различные* ПС. Обычно данное предположение применяется с методической целью – для особого рассмотрения симметричных ПС с вырожденными колебательными модами соответствующих реакции.

При наличии бифуркации оба предположения оказываются неверны [10] – для ППЭ с бифуркацией фигуративная точка может преодолеть ПС и попасть, не пересекая далее барьеров, в один из *двух* локальных минимумов, разделенных другим ПС.

Описание разделения пути минимальной энергии реакции (ПМЭР) является важным для квантовой химии и химической кинетики как с фундаментальной теоретической, так и с прикладной точки зрения, поскольку такое детализированное построение ППЭ необходимо для решения о применимости теории переходного состояния [10]. Если бифуркация происходит при движении вверх, то существуют два пере-

ходных состояния, соответствующих двум ветвям ПМЭР, что позволяет оценить относительные скорости, следовательно, предсказать селективность процесса по вычисленной кинетике накопления продуктов реакции. Если бифуркация происходит при движении вниз, то соотношение продуктов (при кинетическом контроле) на основе ТПС определить невозможно. В этом случае оно определяется градиентными свойствами *фрагмента* ППЭ от ПС до соответствующих локальных минимумов. Различие между вычисленным и экспериментальным соотношением деления, например, накопление кинетически запрещенного продукта, может быть объяснено появлением точки бифуркации. Такой признак, являясь химически очевидным, не является самым достоверным, поскольку расчёт кинетических коэффициентов сопряжён с рядом трудностей, связанных с недостатками кинетических теорий, и проявлением других динамических эффектов [11, 12].

С теоретической точки зрения представляется важным невыполнение правил симметрии Пирсона [16], поскольку в точке бифуркации может появиться или исчезнуть элемент симметрии. Без точек бифуркации такое возможно только в ПС. Это делает точку бифуркации (нестационарная точка ППЭ) подобной переходному состоянию (стационарная точка ППЭ), что позволяет назвать такие реакции двухстадийными без интермедиата [7, 17].

Различают два типа точек бифуркации [18]:

(1) Бифуркация долин: при спуске из переходного состояния вниз в соответствующую долину происходит разделение данного фрагмента ППЭ на два спуска при появлении хребта. Две ветви ПМЭР, соответствующие двум спускам, приводят к двум локальным минимумам, а в точке VRI система приходит на «перекрёсток» путей. Такая точка бифуркации называется точкой бифуркации типа вилки (*valley-pitchfork* VRI, *vp-VRI*). Аналогично можно рассмотреть бифуркацию долин, когда при движении вверх два рукава долины приводят к двум ПС, объединенных путём наискорейшего спуска из локального максимума.

(2) Бифуркация хребтов: при подъёме из переходного состояния вдоль ребра можно обнаружить точку бифуркации хребта, при этом долина полностью исчезает.

Для реакции (1) точки VRI до настоящего времени [1] не были локализованы. Отметим, что точки VRI обнаружены на ППЭ очень немногих неорганических реакций [19–21].

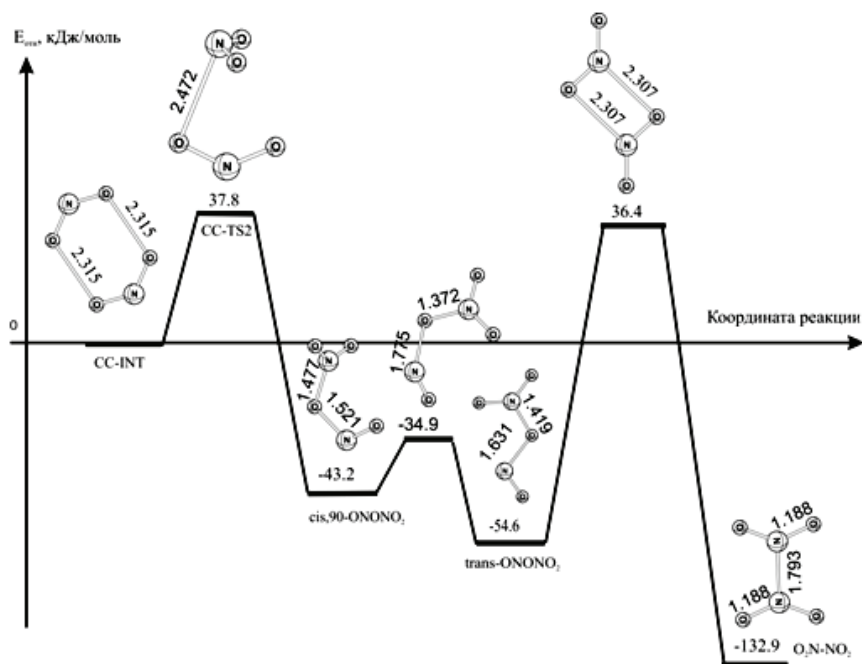


Рис. 1. Профиль синглетной ГППЭ термической реакции $\text{NO}_2 \cdot \text{O}_2\text{N} \rightarrow \text{O}_2\text{NNO}_2$, расчет B3LYP/6-311+G(2d)

В настоящей работе проводится анализ ППЭ в области точки бифуркации, определение её типа и построение корректного ПМЭР элементарной реакции $\text{cis-ONONO}_2 \rightarrow \text{CC-TS2} \rightarrow \text{NO}_2 \cdot \text{O}_2\text{N}$.

Топология синглетной ППЭ

Для изучения топологии ППЭ после поиска переходных состояний нами были выполнены расчеты внутренней координаты реакции (IRC) с дополнительным подбором параметров, влияющих на ход сканирования ППЭ (радиус сферы и расчёт гессiana) на различных уровнях теории функционала плотности (ТФП) с применением группы методов: B3LYP (гибридного GGA), TPSS (неэмпирического *meta*-GGA), VSXC (эмпирического *meta*-GGA). Вычисления проводились в ННГУ с применением программного пакета *Gaussian 03* [22] и воспроизводились в СФУ с применением программы *GAMUSS-US* [23].

Во всех случаях построение кривой IRC из **CC-TS2** в сторону, противоположную *cis-ONONO*₂ (долина реагентов), приводило к ПС вырожденной изомеризации **CC-INT** – вращению двух фрагментов ONO относительно оси *N-N'* (рис. 2). При этом в ПС сохраняется плоскость симметрии *C_s*. Профиль ППЭ, соответствующий данным ветвям IRC, приведен на рис. 2.

Необычная топология ППЭ приводит к тому, что кривая IRC не является кривой ПМЭР после точки бифуркации (VRI), так как фигуративная точка движется динамически нестабильно вдоль касательной по хребту ППЭ. До точки бифуркации кривая IRC является путём наискорейшего спуска и ПМЭР, а затем начинает отклоняться от них. Отметим, что точка VRI не является точкой перегиба на кривой IRC.

Поиск точки бифуркации

Для поиска точки VRI был выполнен анализ гармонических частот и соответствующих движений атомных ядер для точек на кривой IRC, построенной с очень малым шагом 0.01 а.е.м.^{1/2}·бор. На рис. 3 показано изменение частот двух колебательных мод, которые принимают мнимые значения в ПС, связанных ветвью IRC (**CC-TS2** и **CC-TS2a**).

Спуск по кривой IRC из **CC-TS2** происходит с уменьшением кривизны поверхности в направлении, перпендикулярном IRC. Этот процесс сопровождается уменьшением абсолютного значения частоты антисимметричного колебания (прерывистая кривая на рис. 3) – моды, которая приводит к искажению симметрии и исчезновению плоскости симметрии *C_s*. Точка обращения этой частоты в ноль соответствует точке превращения долины в ребро (VRI), которая является одновременно точкой бифуркации

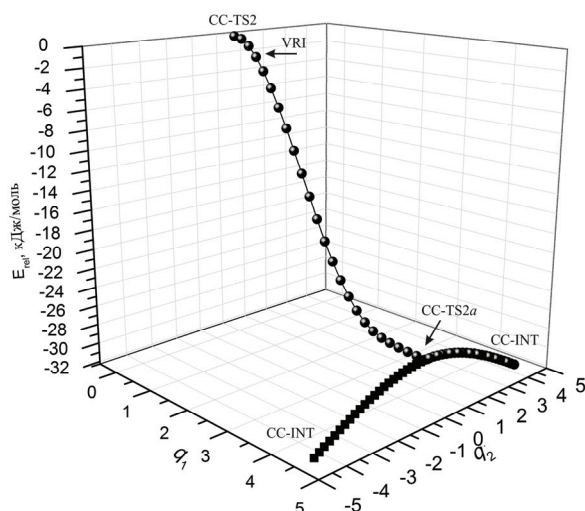


Рис. 2. Профиль ППЭ: ветви IRC, ПМЭР и точка бифуркации (VRI). Текущие координаты q_1 и q_2 – внутренняя координата $CC-TS2 \rightarrow CC-TS2a$ и внутренняя координата $CC-INT \rightleftharpoons CC-INT$ соответственно

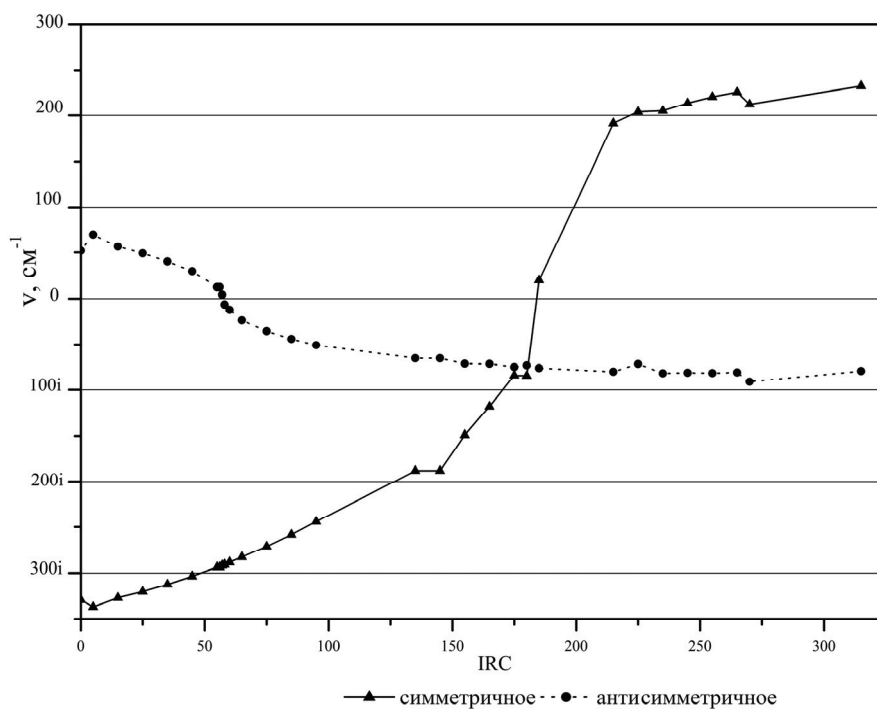


Рис. 3. Поведение колебательных мод, принимающих мнимые значения, в двух последовательных седловых точках на кривой IRC – ПС $CC-TS2$ и $CC-TS2a$

ПМЭР, т.е. точкой деления на два потока реакции. Согласно классификации [18], данная VRI-точка является *vp-VRI (valley-pitchfork VRI)* – точкой, разделяющей идентичные долины реагентов.

Данный способ позволяет найти точку бифуркации с погрешностью, в общем случае превосходящей погрешность поиска стационарной точки, поскольку шаг IRC – мера погрешности – является малой, но дискретной величиной. Данная процедура сокращает время при поиске точки бифуркации на основе расчёта экстремального градиента методом Сана–Рюденберга

[24, 25] с применением программы GAMESS–US [23]. Поскольку этот способ поиска мало освещён в русскоязычной литературе, мы приведем основные положения вычислительной методики.

1. Проводится численный расчёт третьей производной энергии в пространстве координат атомных ядер на основе аналитически рассчитанных гессианов в этих точках. Отметим, что аналитический расчёт гессианов ограничивает выбор квантово-химических методов. Кроме того, на каждом цикле необходим расчёт двух и более гессианов. Для построения следующей

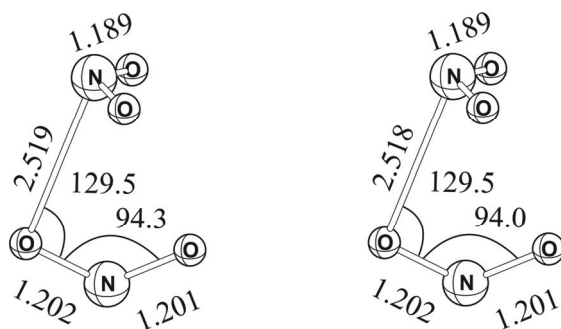


Рис. 4. Основные геометрические параметры Q-VRI (слева) и SR-VRI (справа). Длины связей – Å, валентные углы – градусы

точки пути экстремального градиента требуется ~20–50 гессианов. Для полного исследования может потребоваться расчёт от нескольких сотен до нескольких тысяч гессианов, что позволяет применить этот метод только для небольших систем с расчётом энергии с применением несложных волновых функций и небольших базисных наборов.

2. После того, как получены гессианы и третья производная энергии, вычисляется касательная к пути экстремального градиента. Для этого решается система линейных уравнений, в матричной записи $Ax = B$, где A – матрица второй производной нормы градиента при постоянной энергии. Число отрицательных собственных значений A называется индексом. Если индекс матрицы изменяется, то одно из собственных значений прошло через нуль. Такая точка может быть точкой бифуркации (пересечения путей экстремального градиента) или точкой поворота, когда путь экстремального градиента меняет направление вверх на направление вниз, или наоборот. Критерием различия является величина элемента B , соответствующего нулевому собственному значению матрицы A : если $B = 0$, то это точка бифуркации, если $B \neq 0$, то это точка поворота.

В данном исследовании поиск точек VRI методом Сана–Рюденаберга [24] проводился в системе $ONOONO$ на ППЭ, рассчитанной методом функционала плотности (B3LYP/6–311G(d)). Начальная точка, выбранная для построения пути экстремального градиента и поиска VRI-точки, имеет координату IRC (0.5723), являясь ближайшей из обнаруженных в предварительном исследовании к точке бифуркации. Данная точка обладает большей энергией, чем VRI, но меньшей, чем ПС (–1.79 кДж/моль), принятой как начало координат IRC, что исключает завершение поиска по причине обнаружения стационарной (седловой) точки, которая в данном случае не является искомой. Для обнаруженной описанным выше методом точки бифуркации (с

учётом принятых при оптимизации геометрии критериев сходимости, заданных равными 0.0001 – шаг предиктора) соответствующие элементы A и B равны $A(2) = 2.35 \cdot 10^{-4}$, $B(2) = 1.25 \cdot 10^{-4}$. Основные геометрические параметры точки бифуркации, локализованной методом следования по кривой IRC и методом Сана–Рюденаберга, представлены на рис. 4. Среднее стандартное отклонение геометрических параметров структур Q-VRI и SR-VRI составляет 0.00279 Å. Полные и относительные энергии приведены в таблице.

Построение ПМЭР

При изменении системы координат от масс–взвешенных внутренних к декартовым координатам построение кривой IRC из **CC-TS2** в сторону, противоположную *cis*- $ONONO_2$ (долина реагентов), приводило к интермедиату **CC-INT**. Кривая IRC в этом случае отличается от кривой в масс–взвешенных внутренних координатах. Этот факт не влияет на существование обнаруженной точки VRI, так как бифуркация на ПМЭР является физически наблюдаемым свойством ППЭ [2, 7, 17, 26–29]. Существование непрерывной кривой IRC из **CC-TS2** в *cis*- $ONONO_2$ подтверждает существование непрерывного ПМЭР **CC-INT**→**CC-TS2**→*cis*- $ONONO_2$, который был предложен в работе [30].

Обсуждение результатов

Принято различать одностадийные и (много)стадийные механизмы реакций. Между ними существует принципиальное различие, которое может быть идентифицировано в кинетических исследованиях, – наличие во втором случае интермедиата. Появление точки бифуркации дополняет эту классификацию новым механизмом – двухстадийным без интермедиата, что, в общем случае, затрудняет экспериментальное

Полная (E_{tot}) и относительная (E_{rel}) энергии фигуративных точек на ветви $\text{CC-TS2} \rightarrow \text{CC-INT}$ кривой IRC в масс-взвешенных внутренних и декартовых координатах, рассчитанные на уровне B3LYP/6-311G(d)

Фигуративная точка ППЭ	E_{tot} , а.е.	E_{rel} , кДж/моль
CC-TS2	-410.236896	0
Q-VRI	-410.237555	-1.8
SR-VRI	-410.237626	-2.0
CC-TS2a	-410.246965	-27.3
CC-INT	-410.251661	-40.1

определение стадий механизма. Это нашло отражение в концепции “скрытого” интермедиата [31–33]. Данное уточнение, однако, не может повлиять на энергию активации реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$.

Нами обнаружена симметричная rv-VRI -точка, следовательно деление по продуктам реакции происходить не будет. При внесении изотопной метки, например O^*NOONO^* или $\text{O}^*\text{NOO}^*\text{NO}$, что соответствует меченому по O-атому NO или меченым по O-атому NO и O_2 , будет происходить разделение по изотопомерам. Однако по причине экспериментальных трудностей (в частности, **CC-INT**- короткоживущий интермедиат) данный способ является, по-видимому, неприменимым.

В общем случае кривая IRC в масс-взвешенных внутренних координатах является плохим приближением к пути минимальной энергии реакции по причине появления точки бифуркации. Это относится и к пути экстремального градиента. Выбор приближения для построения ПМЭР определяется реакционной системой. Из сравнения внутренних координат точек **CC-TS2**, точки бифуркации, **CC-TS2a**, равных соответственно 0, 0.572, 4.749, и энергетических параметров указанных точек (табл. 1 и рис. 2), следует, что кривая IRC в масс-взвешенных координатах является плохим приближением к ПМЭР, т.е. отклонение ПМЭР от кривой IRC в масс-взвешенных координатах начинается очень рано (рис. 2). В данном случае ПМЭР элементарной реакции **CC-INT** \rightarrow **CC-TS2** \rightarrow *cis*-ONONO₂ является кривая IRC в декартовых координатах.

Заключение

Бифуркации на пути минимальной энергии реакции являются важным физическим эффектом, влияющим на внутримолекулярный перенос энергии между различными степенями свободы и, таким образом, на кинетику химической реакции. Исследование IVR может стать решающим и прямым экспериментальным до-

казательством существования точки бифуркации, например, в случае экспериментальных исследований фемто-секундной спектроскопией гомотиза CH_2N_2 [34], димеризации циклопентадиена-1,3 [35] и изомеризации метокси-радикала ($\text{CH}_3\text{O}' \rightarrow \text{H}_2\text{COH}'$) [36]. Однако применение данной экспериментальной техники сопряжено с рядом трудностей. Следовательно, необходимо предварительное квантово-химическое исследование механизма реакции высокоуровневыми методами, в том числе методом многоконфигурационного самосогласованного поля (МКССП) и по мультиреференсной теории возмущений, как это имело место в указанных выше случаях – подробнее в [37], [38] и [39] соответственно.

Проведенное исследование доказывает воспроизводимое появление точки бифуркации на пути реакции **CC-INT** \rightarrow **CC-TS2** \rightarrow *cis*-ONONO₂ при расчёте энергии с применением методов ТФП. Интересным методологическим вопросом является то, насколько эта особенность ППЭ будет проявляться в расчёте энергии неэмпирическими методами, учитывающими корреляцию электронов на высоком уровне, прежде всего, методами связанного кластера.

А.И. Петров благодарит вычислительный центр Сибирского федерального университета за предоставление вычислительных ресурсов.

Список литературы

- Gadzhiev O.B., Ignatov S.K., Razuvaev A.G. et al. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 9092–9101.
- Ess D.H., Wheeler S.E., Iafe R.G. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2008. V. 47. P. 7592–7601.
- Valtazanos P., Ruedenberg K. // Theor. Chim. Acta. 1986. V. 69. P. 281–307.
- Quapp W., Heidrieh D. // Theor. Chim. Acta. 1984. V. 66. P. 245–260.
- Kliesch W. // J. Math. Chem. 2000. V. 28. P. 91–112.
- Kliesch W. // J. Math. Chem. 2000. V. 28. P. 113–138.
- Singleton D.A., Hang C., Szymanski M.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 1319–1328.

8. Quapp W., Hirsch M., Heidrich D. // *Theor. Chem. Acc.* 2004. V. 112. P. 40–51.
9. Bettinger H.F., Kaiser R. I. // *J. Phys. Chem. A.* 2004. V. 108. P. 4576–4586.
10. Marcus R.A. // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. P. 8236–8243.
11. Carpenter B.K. // *Acc. Chem. Res.* 1992. V. 25. P. 520–528.
12. Carpenter B.K. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998. V. 37. P. 3340–3350.
13. Sun L., Hase W.L., Song K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 5753–5756.
14. Cheon S., Song K., Hase W.L. // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 2006. V. 771. P. 27–31.
15. Hase W.L. // *Science.* 1994. V. 266. P. 998–1002.
16. Pearson R.G. // *Acc. Chem. Res.* 1971. V. 4. P. 152–160.
17. Singleton D.A., Hang C., Szymanski M.J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 1176–1177.
18. Quapp W. // *J. Mol. Struct.* 2004. V. 695–696. P. 95–101.
19. Quapp W., Melnikov V. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 2735–2741.
20. Hirsch M., Quapp W., Heidrich D. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 5291–5299.
21. Taketsugu T., Yanaia T., Hirao K. et al. // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 1998. V. 451. P. 163–177.
22. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2007. Gaussian 03, Rev. D.02.
23. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. Iowa State University, 2009. GAMESS-US, Rev. 12(R3).
24. Sun J.-Q., Ruedenberg K. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 9707–9714.
25. Sun J.-Q., Ruedenberg K. // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. P. 1779–1780.
26. Gonzalez-Lafont A., Moreno M., Lluch L.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 13089–13094.
27. Lasorne B., Dive G., Lauvergnat D. et al. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 5831–5840.
28. Leach A. G., Houk K.N. // *Chem. Comm.* 2002. V. 12. P. 1243–1255.
29. Castaño O., Palmeiro R., Frutos L.M. et al. // *J. Comput. Chem.* 2002. V. 23. P. 732–736.
30. Olson L.P., Kuwata K.T., Bartberger M.D. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 9469–9475.
31. Cremer D., Wu A., Kraka E. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 674–687.
32. Joo H., Kraka E., Quapp W. et al. // *Mol. Phys.* 2007. V. 105. P. 2697–2717.
33. Kraka E., Cremer D. // *J. Org. Chem. Phys.* 2002. V. 15. P. 431–447.
34. Windhorn L., Yeston J.S., Witte T. et al. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. P. 641–645.
35. Lasorne B., Dive G., Desouter-Lecomte M. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. P. 184304–184310.
36. Lasorne B., Dive G., Lauvergnat D. et al. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 118. P. 5831–5840.
37. Papakondylis A., Mavridis A. // *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 103. P. 1255–1259.
38. Caramella P., Quadrelli P., Toma L. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 1130–1131.
39. Taketsugu T., Tajima N., Hirao K. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. P. 1933–1939.

ISOMERIZATION PATH BIFURCATION OF CYCLIC INTERMEDIATE $\text{NO}_2\text{-O}_2\text{N}$ OF THE NITRIC(II) OXIDE OXIDATION REACTION

O.B. Gadzhiev, S.K. Ignatov, A.I. Petrov

A branching point of the reaction path $\text{NO}_2\text{-O}_2\text{N} \rightarrow \text{O}_2\text{NNO}_2$ has been found by a quantum-chemical study of the nitric oxide oxidation reaction. It has been shown that the bifurcation point is a valley-ridge inflection point on the potential-energy surface (PES). Bifurcation point search procedures are considered. Restrictions on the intrinsic reaction coordinate method are discussed, as well as some physical-chemical effects occurring due to bifurcation points.

Keywords: mechanism, oxidation, nitric oxide, bifurcation, reaction path, gradient line.