

ПОВЕРХНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕНАФТИЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

Кузнецова А.А.¹, Порфирьев Д.П.^{1,2}, Аязов В.Н.^{1,2}

¹Самарский университет, г. Самара, malina-jun@yandex.ru

²Филиал ФИАН, г. Самара

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, аценафтил, окисление, поверхность потенциальной энергии.

Образование полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и сажи при неполном сгорании углеводородного топлива является важной проблемой современности, поскольку они представляют собой вредные для природы и человека выбросы. Сократить их возможно за счет проектирования более чистых и эффективных систем сжигания топлива. Этому способствует применение физически обоснованных теоретических моделей, позволяющих достоверно моделировать процессы горения. Для чего требуются данные высокой точности об энергетике и возможных механизмах реакций.

Одним из доминирующих механизмов роста ПАУ в условиях горения является механизм НАСА (Н abstraction C₂H₂ addition), в котором рост ПАУ осуществляется посредством последовательного отрыва атома водорода и присоединения ацетиленового радикала [1]. Исследование же процессов окисления ПАУ является важной задачей, поскольку они в значительной степени определяют обратный процесс разрушения шестичленных и пятичленных ароматических колец и, следовательно, препятствуют росту ПАУ [2].

Углеводородное топливо имеет сложный химический состав, и одним из его компонентов является аценафтилен, который может образоваться с помощью механизма НАСА. В процессе горения топлива из него может сформироваться радикал аценафтил, посредством отрыва водорода от этиленового мостика.

В данной работе исследовалась поверхность потенциальной энергии реакции окисления аценафтила молекулярным кислородом. Результаты были получены при помощи композитной расчётной схемы G3(MP2,CC)//B3LYP/6-311G(d,p). Молекулярные параметры, включая геометрию, вращательные константы, частоты колебаний и энергии нулевых колебаний реагентов, продуктов, интермедиатов и переходных состояний, были рассчитаны с использованием теории функционала плотности B3LYP/6-311G(d,p). Используя полученные параметры, с помощью метода связанных кластеров CCSD(T), а также MP2 расчетов по теории возмущений Мёллера–Плессета второго порядка были получены значения относительных энергий структур.

На рисунке 1 представлена поверхность потенциальной энергии. Реакция начинается с присоединения молекулярного кислорода к радикальному участку аценафтила. Затем происходит многократная изомеризация, в ходе которой образуются интермедиаты i04, i12, i14, а также i09, от которых возможен последующий отрыв монооксида углерода.

Из анализа поверхности потенциальной энергии можно заключить, что наиболее перспективными путями реакции является отрыв атома кислорода сразу после присоединения молекулы O₂, а также последовательный отрыв двух молекул CO.

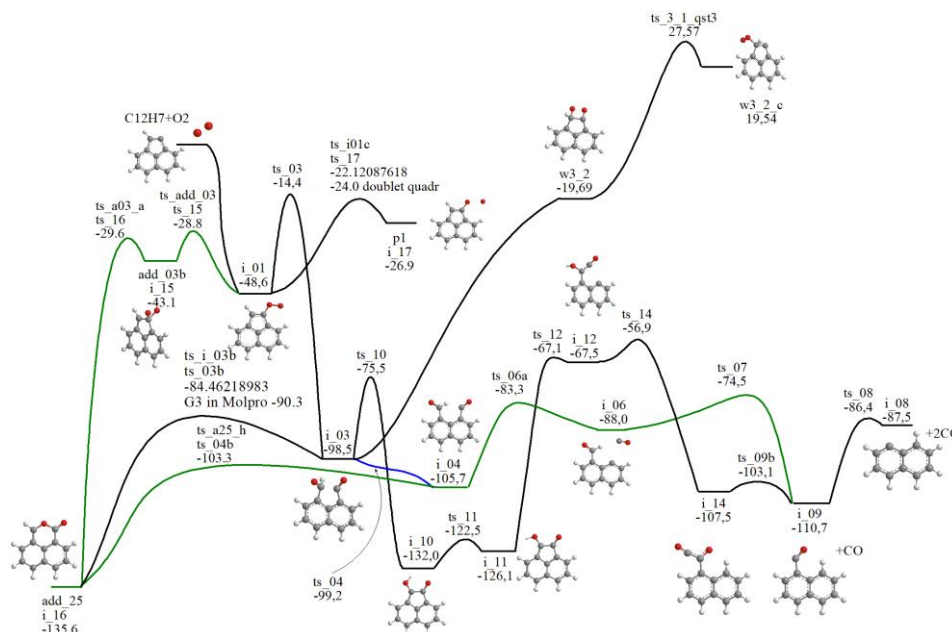


Рисунок 1 – Поверхность потенциальной энергии реакции окисления аценафтила молекулярным кислородом

Список литературы

1. Frenklach M., Feigelson E.D. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in circumstellar envelopes // *The Astrophysical Journal*. – 1989. – Т. 341. – С. 372-384.
2. Ghildina A.R., Mebel A.M., Azyazov V.N. The oxidation of cyclopenta [b] naphthalene C₁₃H₉ radical at the combustion conditions // *AIP Conference Proceedings*. – AIP Publishing LLC. – 2020. – Т. 2304. – №. 1. – С. 020040.

Сведения об авторах

Кузнецова А.А., аспирант. Область научных интересов: квантовая химия, горение, кинетика, полициклические ароматические углеводороды, ПАУ, астрохимия.

Порфирьев Д.П., к.ф.-м.н., доцент. Область научных интересов: квантовая химия, горение, кинетика, полициклические ароматические углеводороды, ПАУ, газовая динамика, закрученные потоки, газовый разряд, плазмохимия.

POTENTIAL ENERGY SURFACE OF THE REACTION OF OXIDATION OF ACENAPHTHIL WITH MOLECULAR OXYGEN

A.A. Kuznetsova¹, D.P. Porfiriev^{1,2}, V.N. Azyazov^{1,2}

¹Samara University, Samara, Russia, malina-jun@yandex.ru

²FIAN branch, Samara

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, acenaphthyl, oxidation, potential energy surface.

In this paper we present the results of a quantum-chemical study of the potential energy surface of the reaction of acenaphthyl oxidation with molecular oxygen. The results were obtained at the G3(MP2,CC)//B3LYP/6-311G(d,p) level of theory. This method provides chemical accuracy of relative energies and molecular parameters. The performed calculations show that the most promising reaction pathways are the abstraction of an oxygen atom immediately after the addition of an O₂ molecule, as well as the successive detachment of two CO molecules.