

верифицирован по времени задержки воспламенения, пиролизу, распределению концентраций над горелкой и ламинарной скорости распространения пламени.

Расхождение результатов расчета ламинарной скорости распространения пламени с экспериментальными данными не превышает 10% для отдельно взятых компонентов и 5% для суррогатов SU1 и SU2. Рассчитанные значения времени задержки воспламенения компонентов согласуются с экспериментальными данными в диапазоне температур свыше 1000К. Время задержки воспламенения керосина хорошо согласуется с экспериментом при давлениях свыше 30 атмосфер, для атмосферного давления расчетные значения завышены. Максимальное отклонение прогнозируемых концентраций основных продуктов горения от экспериментальных данных в случае пиролиза керосина не превышает 10%. Наибольшее отклонение для рассматриваемых над горелкой ПАУ наблюдается в случае антрацена, концентрации которого прогнозируются в 3 раза ниже экспериментальных. Результаты работы показывают, что созданный кинетический механизм может применяться для изучения предложенных суррогатов SU1 и SU2.

УДК 544.15

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ ИНДЕНИЛ И ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ РАДИКАЛОВ

Красноухов В.С., Самарский университет, г. Самара

Порфирьев Д.П. Самарский университет, г. Самара, Физический институт
имени П.Н. Лебедева РАН, г. Самара

Загидуллин М.В., Самарский университет, г. Самара, Физический
институт им П.Н. Лебедева РАН, г. Самара

Мебель А.М., Самарский университет, г. Самара; Международный
университет Флориды, Майами, США

vladya11@gmail.com

*Ключевые слова: горение, ПАУ, сажа, инденил, циклопентадиенил, ab initio
расчеты*

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к распространенным загрязнителям и служат в качестве предшественников в образовании сажи [1]. Формирование сажи начинается с образования простейших ПАУ, их дальнейшего роста, образования зародышей сажи и их коагуляции. В работах [2,3] представлены результаты теоретических

исследований реакции взаимодействия пятичленных углеродных колец C_5H_5 и C_5H_4 методами G3(MP2, CC)//V3LYP ведущих к образованию двухкольцевых ПАУ. Целью данной работы является раскрытие механизма образования трехкольцевых ПАУ в реакции циклопентадиенил и инденил радикалов.

При теоретическом рассмотрении механизма реакции циклопентадиенил и инденил радикалов, первым шагом является нахождение и уточнение энергий, оптимизированных структур реагентов, промежуточных и переходных состояний, а также продуктов с использованием неэмпирических квантово-механических методов теории функционала плотности V3LYP/6-311G** и V2PLYPD3/6-311G**. Колебательные частоты и энергии нулевых колебаний E(ZPE) также вычислялись аналогичными методами. Конечное уточнение энергий производилось на основе модифицированной комбинированной схемы:

$$E0[(MP2(6-311G^{**}, G3Large), CCSD)] = E[CCSD(T)/6-311G^{**}] + \\ + E[MP2/G3Large] - E[MP2/6-311G^{**}] + E(ZPE),$$

где CCSD(T) – метод связанных кластеров с базисом 6-311G**;

MP2 – метод Меллера-Плессе второго порядка с базисами 6-311G** и G3Large.

На рис. 1 представлены пути реакции взаимодействия инденил и циклопентадиенил радикалов. Отрыв водорода от C_5H_5 -кольца ведет к безбарьерному образованию изомера W1, энергия которого на 75,2 ккал/моль выше энергии начального состояния. В дальнейшем отрыв атома водорода от инденильной составляющей приведет сразу к образованию продукта

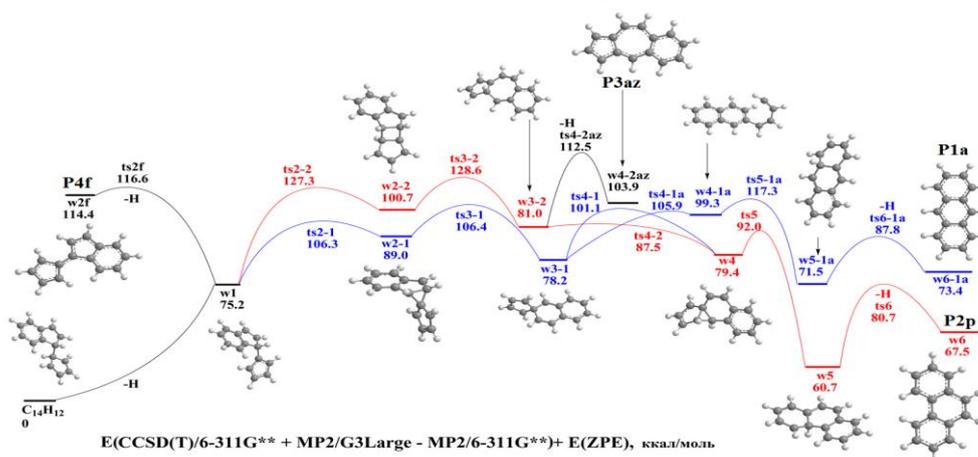


Рис. 1 — Схематическая диаграмма поверхности потенциальной энергии реакции ассоциации

$C_9H_7 + C_5H_5$. Относительные энергии соединений выражены в ккал/моль

W2f вида бензофульвален с энергией 114,4 ккал/моль. Следующий изомер W2-1 с энергией 89,0 ккал/моль характеризуется двойной связью с углеродом, создавая треугольную связь. Далее, после прохождения состояния W3-1, данный путь приводит к образованию фенантрена (W6; 67,5 ккал/моль) или антрацена (W6-1a; 73,4 ккал/моль). Изомер W2-2 с энергией 100,7 ккал/моль содержит

двойное соединение между двумя атомами углерода пятичленного кольца. Аналогично предыдущему пути развития, в пятичленном кольце также разрывается С-С связь, изомеризуясь в состояние W3-2 (81,0 ккал/моль). После отсоединения водорода происходит переход к конечному состоянию в виде W4-2az (бензоазулен) с энергией 103,9 ккал/моль. Также возможна ситуация создания углеродной связи и переход к изомеру W4 (79,4 ккал/моль), ведущая в конечном итоге к образованию фенантрена.

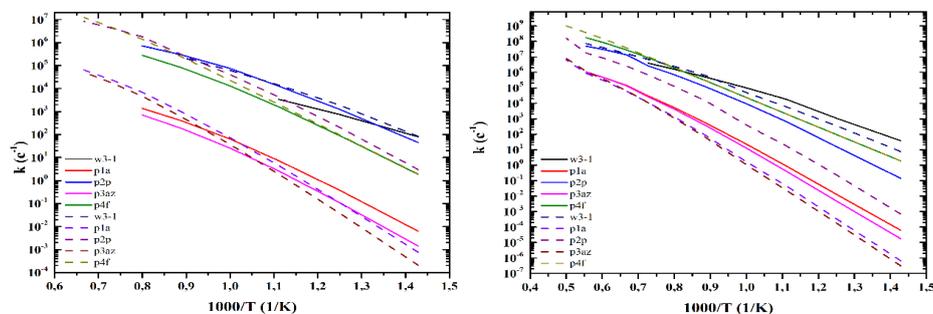


Рис. 2 — Зависимость констант скорости от температуры для переходов

из W1 в W3-1, P1a, P2p, P3az, P4f при давлениях 0,03 (-), 1(- -) атм (слева) и 10 (-), 100 (- -) атм (справа)

Опираясь на полученные уточненные полные энергии и оптимизированные геометрии были рассчитаны константы скорости реакции взаимодействия циклопентадиенил и инденил радикалов. На рис. 2 изображены значения констант скорости переходов из состояния W1 для различных давлений. На левом рисунке можно наблюдать, что константы скорости изомеризации в W3-1 и образование продукта фенантрен высоки по отношению к остальным продуктам при малых давлениях. Однако, при температурах от 900K вторым выгодным процессом становится отрыв атома водорода и энтропийный процесс образования бензофульвалена (P4f).

При более высоких давлениях на рисунке справа (давления 10 и 100 атм) видно, что образование фенантрена является энергетически предпочтительной только при температурах от 1500K, когда при меньших температурах является более актуальной для данной системы изомеризация между состояниями W1 и W3-1.

В результате данной работы были найдены оптимальные пути реакции ассоциированных радикалов C_9H_7 и C_5H_5 , найдены и уточнены энергии соединений, рассмотрена общая картина образования фенантрена, антрацена, бензоазулена и бензофульвалена. При помощи поверхности потенциальной энергии было показано, что энергетически более предпочтительным является образование фенантрена относительно антрацена. Анализ, проведенный с использованием рассчитанных в работе кинетических констант, подтвердил вывод о том, что выход фенантрена является преобладающим. Показано, что

наиболее вероятными промежуточными состояниями данной реакции являются W3-1 и W1. Выход бензофульвалена становится также существенным в условиях высоких температур.

Список литературы

1. Westmoreland, P. R., Dean, A. M., Howard, J. B., and Longwell, J. P., J. Phys. Chem., 1989, 93, pp. 8171–8180.
2. Kislov, V. V. and Mebel, A. M., J. Phys. Chem. A, 2007, 111, pp. 9532-9543.
3. Mebel, A. M., Landera, A., Kaiser, R.I., J. Phys. Chem. A, 2017, 121 (5), pp 901–926.

УДК 621.45

РАСЧЕТ СПЕКТРА ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ ОН В МЕТОДЕ LIF-ДИАГНОСТИКИ МЕТАНО-ВОЗДУШНОГО ПЛАМЕНИ КАЛИБРОВОЧНОЙ ГОРЕЛКИ

Болычев С.А., Диденко А.А., Ломова Ю.В.
Самарский университет, г. Самара

Работа посвящена исследованию пламени методом лазерно-индуцированной флуоресценции. Метод лазерно-индуцированной флуоресценции является одним из наиболее популярных лазерно-оптических методов, позволяющим проводить измерения распределения концентрации промежуточных продуктов реакции горения (ОН, NO, CO и др.) с высоким пространственным и временным разрешением, без оказания прямого влияния на исследуемый объект. Метод лазерно-индуцированной флуоресценции радикалов ОН применяется для определения распределения концентрации ОН в пламени, а также положения фронта пламени.

Экспериментальная часть работы проводилась на лазерной установке Flame Master (LaVision, Германия) с использованием калибровочной горелки McKenna. Излучение твердотельного лазера используется для накачки перестраиваемого лазера на красителях, дающего излучение после преобразователя частоты в диапазоне 260–287 нм. Далее излучение через систему призм направляется в коллимирующую оптическую систему, преобразующую лазерный луч в «лазерный нож», который проходит через ось симметрии исследуемого пламени и возбуждает радикалы ОН, присутствующие в пламени. Регистрация флуоресценции ОН осуществляется с помощью камеры с усилителем изображения.