

Поскольку точность настройки лазера на красителях на определенную длину волны составляет около 30 пм, а ширина перехода двухатомных молекул порядка нескольких пикометров, то необходимо провести сканирование спектра возбуждения исследуемого компонента в определенном диапазоне длин волн с шагом 1–5 пм для выявления отдельных переходов. Было проведено сканирование спектра возбуждения ОН в диапазоне 283.4–283.7 нм с шагом 1 пм. Для правильной интерпретации полученного экспериментального спектра, необходимо провести расчет теоретического спектра возбуждения радикала ОН для заданного диапазона излучения. В рамках теоретических исследований разработана программа расчета спектра колебательно-вращательной полосы (1,0) электронного перехода  $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  радикала ОН, позволяющая рассчитывать положение линий в спектре с погрешностью  $0.4 \text{ см}^{-1}$  (0.03%) и интенсивность линий – 10%. Проведено сопоставление рассчитанного и экспериментального спектров возбуждения ОН.

УДК 544.18

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ АЦЕНАФТИЛЕНА С НАФТАЛИНОМ

Семенихин А.С., Савченкова А.С., Чечет И.В., Матвеев С.Г.

Самарский университет, г. Самара, [air.booklet@gmail.ru](mailto:air.booklet@gmail.ru)

Мебель А.М., Florida International University, Miami, [mebela@fiu.edu](mailto:mebela@fiu.edu)

*Ключевые слова: квантово-химический расчет, механизм нуклеации, выбросы вредных веществ, сажа*

Продукты неполного сгорания топлива содержат в своем составе аэрозольные частицы сажи, которые могут оказывать значительное влияние на климат, чистоту окружающего воздуха и здоровье человека. Ключевую роль в механизмах образования сажи, имеет нуклеация распространенных в пламени ароматических соединений из нескольких колец. Таким образом, изучение различных механизмов образования сажи и снижение уровня эмиссии частиц сажи актуальная экологическая и инженерная задача.

В данной работе современными методами квантовой химии были исследованы два механизма нуклеации с образованием ковалентной связи между

аценафтиленом и нафталином, предложенные профессорами А. Мебелем и М. Фрэнкклахом.

Все предварительные расчеты выполнены в программе Gaussian 09 методом теории функционала плотности B3LYP/6-311G(d,p). Данный метод позволяет получить с удовлетворительной точностью геометрии и колебательные частоты рассматриваемых молекул и переходных состояний. Для более точных значений энергий поверхности потенциальной энергии, проводились уточняющие расчеты *ab initio* методом G3(MP2,CC) из работ [1-2], точность которого составляет 1-2 ккал/моль. Данный метод заключается в правке CCSD(T)/6-31G(d) энергии, согласно формуле (1), где ZPE – энергия нулевых колебаний.

$$E[G3(MP2, CC) = E[CCSD(T)/6 - 31G(d)] + E[MP2/G3Large] - \quad (1) \\ - E[MP2/6 - 31G(d)] + ZPE[B3LYP/6 - 31G(d)]$$

Значения энергий уточненные методом G3(MP2,CC) выше чем полученные с использованием B3LYP на величину до 10 ккал/моль. Значения констант скоростей реакций рассчитывались в программе MESS используя теоретический подход RRKM-Master Equation. Полученные значения констант, для различных давлений представлены в виде параметров модифицированного уравнения Аррениуса, для использования в программах кинетического моделирования.

Рассмотренные B3LYP/6-311G(d,p) поверхности потенциальной энергии взаимодействия аценафтилена с нафталином и ацеантрацена с антраценом говорят о справедливости аппроксимации полученных констант для подобных реакций с большим числом ароматических колец.

### Список литературы

1. Baboul A.G., Gaussian-3 theory using density functional geometries and zero-point energies / A.G. Baboul, L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari // Journal of Chemical Physics. – 1999. – V.110. – N.16. – Pp7650-7657.
2. Baboul A.G., Gaussian-3 theory using coupled cluster energies / L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, A.G. Baboul, J.A. Pople // Chemical Physics Letters. – 1999. – V.314. – Pp.101–107.