

УДК 544.431

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНОГО РАДИКАЛА C_5H_5 МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ O_2

Олейников А.Д., Самарский университет, г. Самара, artem.oleynikov@gmail.com

Мебель А.М., Самарский университет, г. Самара;

Florida International University, Майами, mebela@fiu.edu

Аязов В.Н., Самарский университет, г. Самара;

СФ Физического института имени П.Н. Лебедева РАН azyazov@rambler.ru

Проблема неполного сгорания органических топлив является актуальной в современных бытовых и технологических процессах. Образующиеся в связи с этим молекулы ПАУ и сажи могут оказывать негативное воздействие на здоровье и окружающую среду. Параллельно с процессами роста ПАУ в пламенах протекают реакции их разрушения через взаимодействие с известными окислителями. Одним из ключевых элементов в процессе образования сажи являются пятичленные структуры. Исследование окисления такой структуры – циклопентадиенильный радикал – дает более полное представление о механизмах реакций горения [1, 2]. В данной работе были проведены неэмпирические расчеты взаимодействия $C_5H_5 + O_2$. Геометрия рассмотренных в работе структур, частоты колебаний, энергия нулевых колебаний (ZPE) были рассчитаны с использованием гибридного метода функционала плотности B3LYP с базисом 6-311G** в пакете Gaussian 09 [3]. Полная энергия молекул рассчитывалась с использованием метода спаренных кластеров CCSD(T) с базисным набором cc-pVTZ-f12 в пакете Molpro 2010 [4].

В данной работе разработан и представлен механизм реакции окисления циклопентадиенильного радикала с молекулярным кислородом. Ниже, на рисунках 1-4 приведена поверхность потенциальной энергии реакции, которая также представляет собой схему протекания реакции. Здесь через W, TS, P обозначены промежуточные изомеры, переходные состояния и продукты реакции соответственно. На рис. 1 приведен основной продукт реакции (P1) $c-C_3H_4O + CO_2$. Продукт P2 получается через отрыв одного атома кислорода через разрыв связи O-O, данная реакция протекает без барьера (VTS1-P2).

На рис. 2 схематично изображены каналы реакции с выходом на оставшиеся побочные продукты. Вся реакция протекает медленно и выход на P1 незначителен, даже без прохождения через глубокую

потенциальную яму W3, которая приводит к остальным продуктам. Однако, если в системе будет достаточно энергии для преодоления барьера TS2-3, то возможен получение $C_4H_5 + CO_2$ (P3), $C_5H_4O_2 + H$ (P4), $C_4H_4O + HCO$ (P5), $C_4H_5O + CO$ (P6), $cisC_5H_4O + OH$ (P7), $transC_5H_4O$ (P8).

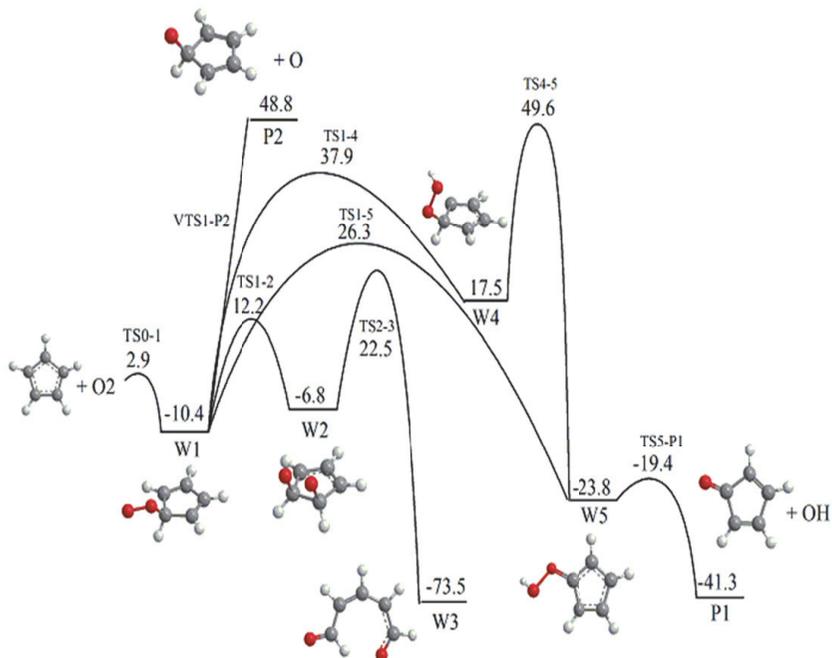


Рис. 1. Часть поверхности потенциальной энергии с выходом на основной продукт $C_5H_4O + CO_2$, отрыв кислорода $c-C_5H_5O + O$, а также промежуточный изомер W3, из которого реакция идет на другие побочные продукты (P3P8); относительная энергия представлена в ккал/моль

В результате работы были исследованы восемь возможных каналов реакции, получены геометрии молекул, частоты колебаний и построена полная поверхность потенциальной энергии. Оценка коэффициентов скорости реакции позволила выявить основной продукт реакции – циклопентадиенон и гидроксид ($C_5H_4O + OH$).

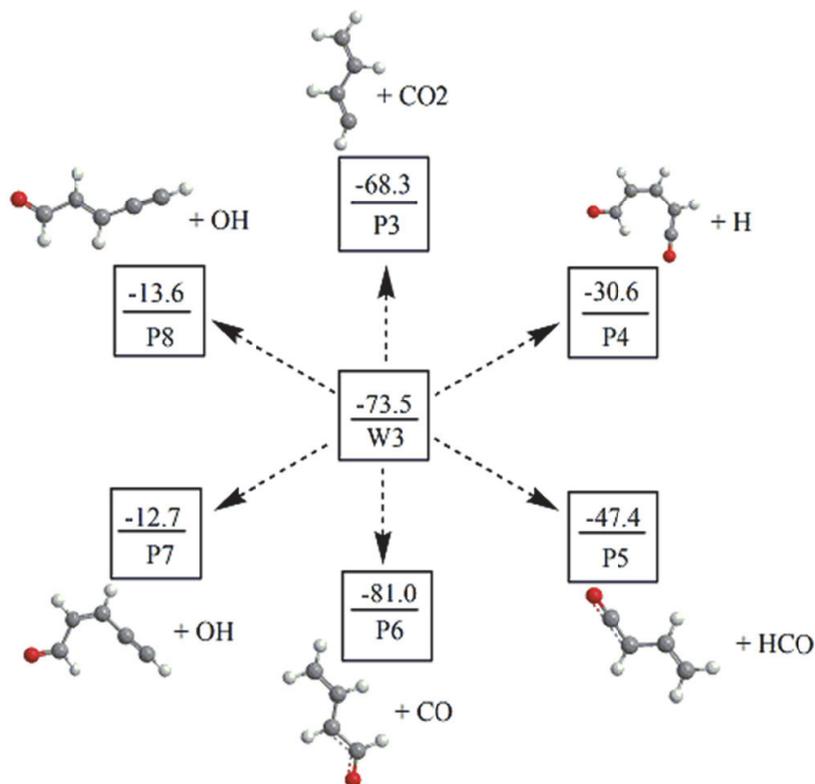


Рис. 2. Схематическое изображение оставшихся каналов реакции $C_5H_5 + O_2$, выходящих на продукты $C_4H_5 + CO_2$ (P3), $C_3H_4O_2 + H$ (P4), $C_4H_4O + HCO$ (P5), $C_4H_5O + CO$ (P6), $cis-C_5H_4O + OH$ (P7), $trans-C_5H_4O + OH$ (P8); относительная энергия представлена в ккал/моль

Список литературы

1. Zhong X., Bozzelli J.W. Thermochemical and kinetic analysis of the H, OH, HO_2 , O, and O_2 association reactions with cyclopentadienyl radical // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102. P. 3537-3555.
2. Robinson R.K., Lindstedt R.P. On the chemical kinetics of cyclopentadiene oxidation // Combust. Flame. 2011. Vol. 158. Issue 4. P. 666-686.
3. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648-5652.
4. Werner H.-J., Knowles P.J., Lindh R., Manby F.R., Schütz M. et al. MOLPRO, version 2015.1, a package of ab initio programs. Stuttgart: 2015.