

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

С помощью современной квантовохимической многоуровневой процедуры W2-F12 в программных пакетах Gaussian, MRCC, ORCA и MOLPRO были рассчитаны термодинамические параметры катионов, анионов и нейтральных соединений, присутствующих в пламенах углеводородов и аммиака. Полученные значения энтальпии образования при нормальных условиях были вставлены в механизм ион-молекулярных реакций. Проведённые расчёты со сверхточными значениями термодинамическими параметрами реагирующего течения в экспериментально изученных пламенах позволили описать процессы с участием заряженных частиц. Показано, что для сложных систем ошибки в определении термодинамики могут вести к неверному описанию концентрационных профилей катионов, поскольку разница между средствами к протону многих интермедиатов не превышает 13 ккал/моль.

2. Тема работы

Ионная химия горения углеводородов и аммиака

3. Состав коллектива

1. Киселёв Виталий Георгиевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН, руководитель
2. Князьков Денис Анатольевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН, руководитель
3. Черепанов Андрей Вячеславович, инженер, Институт химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН, магистрант НГУ, исполнитель (выполнение магистрантской ВКР)

4. Информация о гранте

РНФ №23-23-00521 «Катионная химия горения углеводородов: экспериментальное исследование и разработка предсказательной модели» (2023-2024 годы), руководитель – Князьков Денис Анатольевич

5. Научное содержание работы

5.1. Постановка задачи

Проект направлен на создание механизмов ион-молекулярных реакций для пламен углеводородов C_1-C_{10} , а также аммиак-водородных смесей. Данные модели обусловлены растущей потребностью в новых технологиях управления процессами горения с применением электрического поля, различных форм газового разряда, неравновесной плазмы.

Одним из направлений проекта было проведение высокоточных квантовохимических расчётов термодинамических параметров катионов, анионов и нейтральных соединений, присутствующих в пламенах углеводородов C_1-C_{10} , и аммиак-водородных смесей.

5.2. Современное состояние проблемы

Глубокое понимание процессов образования заряженных соединений и кинетики их взаимодействия с нейтральными частицами в условиях горения имеет как фундаментальное, так и прикладное значение [1–5]. При наличии внешнего электромагнитного поля заряженные частицы могут оказывать заметное влияние на процессы в пламени за счёт передачи импульса, полученного от внешнего поля, от ионов к нейтральным частицам [4,6]. Влияние ионов проявляется тем сильнее, чем выше напряжённость внешнего поля. В частности, данная идея лежит в основе технологии плазмостимулированного горения [7]. Стимулирование плазмой при горении позволит улучшить стабильность горения [8] и уменьшить образование сажи [9,10], а также ускорить процесс сгорания за счёт увеличения образования возбуждённых частиц, обладающих более высокой реакционной способностью [5,11,12].

Кроме того, мониторинг тока ионов, образующихся при горении, позволяет управлять процессами в двигателях внутреннего сгорания [13–15], газовых турбинах [16,17] и детонационных камерах [18,19], и контролировать подачу топлива за счёт зависимости тока от соотношения топлива к окислителю. Помимо этого, понимание кинетики взаимодействия заряженных частиц имеет большое значение для разработки новых методов диагностики пламён. За счёт того, что концентрация ионов в пламени невелика ($\sim 10^{10}$ см⁻³) [3,4,20], при отсутствии внешних электромагнитных полей они не влияют на химические процессы в пламени. Благодаря высокой скорости ион-молекулярных реакций, равновесие в них устанавливается быстро, поэтому концентрации некоторых нейтральных частиц теоретически могут быть получены из сигналов катионов, измеренных в пламени при условии наличия известных констант равновесия реакций протонирования данных нейтральных веществ, и измеренных концентраций воды и гидроксония [21].

В то же время, на данный момент надёжные детальные механизмы ион-молекулярных реакций, описывающие образование ионов и их взаимодействие с нейтральными частицами, существуют только для топлив лёгких углеводородов: метана [22–25], ацетилен [26], этилена [26,27], этана, пропана и бутана [28]. Они представляют собой набор реакций и соединений, включая значения термодинамических параметров включенных веществ (энтальпии и энтропии образования, а также теплоёмкости), а также транспортные данные, которые описывают диффузию.

Реакции заряженных частиц широко исследованы в астрохимии. Их кинетические параметры обобщаются в астрохимических базах данных, например, в UMIST Rate 12 [29], KIDA [30], NIST [31]. Транспортные и термодинамические данные также представлены в литературе, однако в недостаточном количестве для включения в механизм. В частности, в литературе представлены данные только для нормальных условий. Температурная зависимость термодинамических параметров соединений, присутствующих в химико-кинетических механизмах, как правило, описывается с помощью т.н. полиномов NASA [32]. Для определения коэффициентов данных полиномов, среди прочего, необходимы колебательные статсуммы, определяемые из квантовохимических расчетов.

Еще более важное значение количественные квантовохимические расчеты имеют для описания термодинамики катионов, отсутствующих в современных базах данных. Наибольшая точность при решении многоэлектронной задачи достигается с помощью квантовохимических методов, достаточно полно учитывающих электронную корреляцию (например, CCSD(T)) [33,34] с большим базисным набором, включающим как поляризационные, так и диффузионные функции [35,36]. Эти расчеты требуют значительных вычислительных затрат. Поэтому для получения аналогичной высокой точности, разработаны методы, основанные на серии расчетов и получивших в литературе название многоуровневых высокоточных квантовохимических процедур [37,38]. В рамках данных процедур оптимизация геометрии и расчёт колебательного спектра проводится простыми методами (в более ранних версиях HF, MP2, в современном варианте обычно DFT). В свою очередь, трудоёмкий расчёт электронной энергии сложным пост-хартрифовским методом с большим базисным набором заменяется серией аддитивных аппроксимаций. На данный момент разработано большое количество различных многоуровневых квантовохимических процедур, точность которых приближается к «химической» (~ 1 ккал/моль) [37,38]: G4 [39], ccCA [40], CBS [41,42], Weizmann-n (Wn, n=1,2,3,4) [43–45], CBH-ANL [46].

1. Calcote H.F. Ion production and recombination in flames: 1 // Symposium (International) on Combustion. 1961. Vol. 8, № 1. P. 184–199.

2. Schofield K. The enigmatic mechanism of the flame ionization detector: Its overlooked implications for fossil fuel combustion modeling // Progress in Energy and Combustion Science. 2008. Vol. 34, № 3. P. 330–350.

3. Fialkov A. B. Investigations on ions in flames // Progress in energy and combustion science. 1997. Vol. 23, №. 5-6. P. 399-528.

4. Lawton J. Weinberg F.J. Electrical aspects of combustion – Oxford: Clarendon, 1969. – 355 p.

5. Ma Y. et al. A comprehensive review of the influence of electric field on flame characteristics. – 2020.

6. Park J. et al. Electric fields in a counterflow nonpremixed flame: measurement and simulation // *Sci Rep. Nature Publishing Group*, 2023. Vol. 13, № 1. P. 7622.
7. Liu H., Cai W. Recent progress in electric-field assisted combustion: a brief review // *Front. Energy*. 2022. Vol. 16, № 6. P. 883–899.
8. Di Renzo M. et al. The effects of incident electric fields on counterflow diffusion flames // *Combustion and Flame*. 2018. Vol. 193. P. 177–191.
9. Park D.G. et al. Soot Reduction Under DC Electric Fields in Counterflow Non-Premixed Laminar Ethylene Flames // *Combustion Science and Technology*. Taylor & Francis, 2014. Vol. 186, № 4–5. P. 644–656.
10. Liu A. et al. Effects of the electric field on soot formation in combustion: A coupled charged particle PBE-CFD framework // *Combustion and Flame*. 2022. Vol. 239. P. 111796.
11. Kuhl J. et al. On the effect of ionic wind on structure and temperature of laminar premixed flames influenced by electric fields // *Combustion and Flame*. 2017. Vol. 176. P. 391–399.
12. Duan H. et al. Effects of electric field intensity and distribution on flame propagation speed of CH₄/O₂/N₂ flames // *Fuel*. 2015. Vol. 158. P. 807–815.
13. Henein N.A. et al. Ion Current, Combustion and Emission Characteristics in an Automotive Common Rail Diesel Engine // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. 2012. Vol. 134, № 4.
14. Wang X. et al. A Virtual Combustion Sensor Based on Ion Current for Lean-Burn Natural Gas Engine // *Sensors*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Vol. 22, № 13. P. 4660.
15. Budko A. Y. et al. Analysis of ion current integral characteristics for estimation of combustion process parameters in internal combustion engines // *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*, 2017. Vol. 6, № 3, P. 188–193.
16. Addabbo T. et al. Ion Current Sensor for Gas Turbine Condition Dynamical Monitoring: Modeling and Characterization // *Sensors*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Vol. 21, № 20. P. 6944.
17. Wollgarten J.C. et al. Experimental investigations of ion current in liquid-fuelled gas turbine combustors // *International Journal of Spray and Combustion Dynamics*. SAGE Publications Ltd STM, 2017. Vol. 9, № 3. P. 172–185.
18. Frolov S.M. et al. Ion Sensors for Pulsed and Continuous Detonation Combustors // *Chemosensors*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023. Vol. 11, № 1. P. 33.
19. Li F. et al. Ion current sensing-based lean blowout detection for a pulse combustor // *Combustion and Flame*. 2017. Vol. 176. P. 263–271.
20. Agafonov G.L. et al. Shock Tube and Modeling Study of Chemical Ionization in the Oxidation of Acetylene and Methane Mixtures // *Combustion Science and Technology*. Taylor & Francis, 2016. Vol. 188, № 11–12. P. 1815–1830.
21. Karakaya Y. et al. Influence of the sampling probe on flame temperature, species, residence times and on the interpretation of ion signals of methane/oxygen flames in molecular beam mass spectrometry measurements // *Combustion and Flame*. 2021. Vol. 229. P. 111388.
22. Prager J., Riedel U., Warnatz J. Modeling ion chemistry and charged species diffusion in lean methane–oxygen flames // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2007. Vol. 31, № 1. P. 1129–1137.
23. Pedersen T., Brown R.C. Simulation of electric field effects in premixed methane flames // *Combustion and Flame*. 1993. Vol. 94, № 4. P. 433–448.
24. Chen B. et al. Ion chemistry in premixed rich methane flames // *Combustion and Flame*. 2019. Vol. 202. P. 208–218.
25. Knyazkov D. A. et al. Cationic structure of premixed near-stoichiometric CH₄/O₂/Ar flames at atmospheric pressure: New insights from mass spectrometry, quantum chemistry, and kinetic modeling // *Combustion and Flame*. 2022. Vol. 241, P. 112106.

26. Cancian J. et al. Prediction of electron and ion concentrations in low-pressure premixed acetylene and ethylene flames // *Combustion Theory and Modelling*. Taylor & Francis, 2013. Vol. 17, № 2. P. 294–315.
27. Knyazkov D.A. et al. Experimental and kinetic modeling study of the positive ions in premixed ethylene flames over a range of equivalence ratios // *Proceedings of the Combustion Institute*. 2023. Vol. 39, № 2. P. 1753–1761.
28. Cherepanov A.V. et al. Toward improved ion chemistry in flames: revisiting C₃H₃⁺ reaction pathways and mechanism validation against mass spectrometric measurements in non-sooting premixed flames of small aliphatic hydrocarbons // *Combustion and Flame*. 2024. Vol. 262. P. 113344.
29. McElroy D. et al. The UMIST database for astrochemistry 2012 // *A&A*. EDP Sciences, 2013. Vol. 550. P. A36.
30. Wakelam V. et al. Kinetic database for astrochemistry // *European Astronomical Society Publications Series*, 2012. V. 58. P. 287-290.
31. Montgomery R. R. SRM NIST Standard Reference Materials Catalog, 2012. – 2011.
32. Wang R. et al. NASA Polynomial representation of molecular specific heats // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2023. Vol. 306. P. 108617.
33. Řezáč J., Hobza P. Describing Noncovalent Interactions beyond the Common Approximations: How Accurate Is the “Gold Standard,” CCSD(T) at the Complete Basis Set Limit? // *J. Chem. Theory Comput.* American Chemical Society, 2013. Vol. 9, № 5. P. 2151–2155.
34. Friedrich J., Walczak K. Incremental CCSD(T)(F12)|MP2-F12—A Method to Obtain Highly Accurate CCSD(T) Energies for Large Molecules // *J. Chem. Theory Comput.* American Chemical Society, 2013. Vol. 9, № 1. P. 408–417.
35. Tew D.P. et al. Quintuple- ζ quality coupled-cluster correlation energies with triple- ζ basis sets // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2007. Vol. 9, № 16. P. 1921–1930.
36. Nagy B., Jensen F. Basis Sets in Quantum Chemistry // *Reviews in Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2017. P. 93–149.
37. Jensen F. Introduction to computational chemistry. – John Wiley & Sons, 2017. – 620 p.
38. Karton A. A computational chemist’s guide to accurate thermochemistry for organic molecules // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2016. Vol. 6. №. 3. P. 292-310
39. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory // *The Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 126, № 8. P. 084108.
40. DeYonker N.J., Cundari T.R., Wilson A.K. The correlation consistent composite approach (ccCA): An alternative to the Gaussian-n methods // *Journal of Chemical Physics*. American Institute of Physics, 2006. Vol. 124, № 11.
41. Montgomery J.A. et al. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies // *The Journal of Chemical Physics*. 1999. Vol. 110, № 6. P. 2822–2827.
42. Montgomery J. et al. A Complete Basis Set Model Chemistry. VII. Use of the Minimum Population Localization Method // *The Journal of Chemical Physics*. 2000. Vol. 112. P. 6532–6542.
43. Martin J.M.L., de Oliveira G. Towards standard methods for benchmark quality ab initio thermochemistry - W1 and W2 theory // *The Journal of Chemical Physics*. 1999. Vol. 111, № 5. P. 1843–1856.
44. Boese A.D. et al. W3 theory: robust computational thermochemistry in the kJ/mol accuracy range // *The Journal of Chemical Physics*. 2004. Vol. 120, № 9. P. 4129–4141.
45. Karton A. et al. W4 theory for computational thermochemistry: in pursuit of confident sub-kJ/mol predictions // *The Journal of Chemical Physics*. 2006. Vol. 125, № 14. P. 144108.
46. Elliott S.N. et al. High-Accuracy Heats of Formation for Alkane Oxidation: From Small to Large via the Automated CBH-ANL Method // *J Phys Chem A*. 2023. Vol. 127, № 6. P. 1512–1531.

5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Основным методом, использованным в данной работе для расчёта термодинамики катионов, отсутствующих в первоначальном химико-кинетическом механизме, является W2-F12, который представляет собой явно коррелированную модификацию метода W2 [1].

Рассмотрим методику W2-F12 более подробно [1]:

1. Оптимизация геометрии, расчёт колебательных частот и энергии нулевых колебаний были проведены методом B3LYP/cc-pV(T+d)Z. Для расчетных значений колебательных частот был использован масштабирующий коэффициент 0,985 [91]. Для некоторых систем в данной работе также была проведена дополнительная оптимизация с использованием метода CCSD(T)-F12/VDZ-F12.
2. Расчет хартри-фоковской компоненты электронной энергии (E_{SCF}) в оптимизированной геометрии проводился методом HF/VQZ-F12 с учетом поправки на полноту вспомогательного базисного набора (CABS).
3. Экстраполированный к бесконечному базисному набору вклад в энергию корреляции от итерационных однократных и двукратных возбуждений в рамках метода CCSD учитывается как:

$$\begin{aligned} \Delta E_{CCSD-F12/CBS} &= E_{CCSD-F12/AVQZ-F12} \\ &+ (E_{CCSD-F12/AVQZ-F12} - E_{CCSD-F12/AVTZ-F12}) / \left(\left(\frac{4}{3} \right)^{5,94} - 1 \right) \end{aligned}$$

4. Неитерационный вклад трехкратных возбуждений (T) рассчитывается с использованием эмпирического масштабирующего коэффициента:

$$\Delta E_{(T^*)/VTZ-F12} = (E_{CCSD(T)/VTZ-F12} - E_{CCSD/VTZ-F12}) \cdot 0,987$$

5. Помимо рассмотренного выше вклада валентных электронов, в методе W2-F12 учитывается корреляция электронов внутренних оболочек. Для ее расчета используется метод CCSD(T), где вклад от CCSD-части рассчитывается с базисным набором A'PWCVTZ, а вклад трехкратных возбуждений (T) учитывается с помощью базисного набора PWCVTZ(no f).
6. Скалярные релятивистские поправки были вычислены из разности энергии расчётов CCSD(T)/A'VTZ с использованием релятивистского гамильтониана Дугласа-Кролла и стандартного нерелятивистского гамильтониана.
7. Спин-орбитальные поправки были взяты из экспериментальных данных. В рамках нашей работы диагональная поправка Борна-Оппенгеймера, предложенная в рамках оригинальной процедуры W2-F12, не учитывалась ввиду ее незначительного вклада в термодинамику малых (до 4 неводородных атомов) молекул.

Таким образом, полная электронная энергия ($E_{эл}$), рассчитанная по многоуровневой методике W2-F12, равна:

$$\begin{aligned} E_{эл} = E_{HF^*/VQZ-F12} &+ \Delta E_{CCSD-F12/CBS} + \Delta E_{(T^*)/VTZ-F12} + \Delta E_{CCSD/A'PWCVTZ} + \Delta E_{(T)/PWCVTZ(no f)} \\ &+ (E_{CCSD(T)/A'VTZ-DK} - E_{CCSD(T)/A'VTZ}) + \Delta E_{SO} + \Delta E_{DBOC} \end{aligned}$$

Помимо методов W1-F12, W2-F12, W1, W2, для сравнения точности были использованы и другие композитные процедуры: G4 [2], ccCA [3], CBS [4,5], CBH-ANL [6].

Теплоты образования ($\Delta H_{f,298}^{\circ}(M)$) изучаемых катионов, включенных в механизм и обнаруженных в масс-спектре, в газообразном состоянии при давлении $P=1$ атм и температуре $T=298$ К были вычислены следующим образом:

$$\Delta H_{f,298}^{\circ}(M) = E_{эл}(M) + ZPVE(M) + [H_{298}(M) - H_0(M)] - \sum_i^{atoms} \{E_{эл}(X_i) + [H_{298}(X_i) - H_0(X_i)]\} + \sum_i^{atoms} \Delta H_{f,298}^{\circ}(X_i) + \Delta_f H_0(H^+) + [H_{298}(H^+) - H_0(H^+)]$$

где $E_{эл}(M)$ – полная электронная энергия молекулы (включающая энергию взаимодействия ядер), рассчитанная с использованием многоуровневой методики; $E_{эл}(X_i)$ – электронная энергия атома i , рассчитанная с помощью той же многоуровневой методики; ZPVE – энергия нулевых колебаний молекулы ($\frac{1}{2} \sum h\nu_i$); $[H_{298}(M) - H_0(M)]$ – термическая поправка к энтальпии молекулы, рассчитанная по формуле $H = U + pV$; $\Delta H_{f,298}^{\circ}(X_i)$ – экспериментальное значение энтальпии образования атома i . Помимо этого необходимо было учесть термохимию протона. Значение энтальпии образования $\Delta_f H_0(H^+)$ и $[H_{298}(H^+) - H_0(H^+)]$ были включены в рамках “ионной конвенции”, предложенной в работах [7–9].

В качестве программного обеспечения в данной работе использовались квантовохимические пакеты Gaussian 16 [10] (DFT, G4, CBS, Wn), MOLPRO 2010 [11] (Wn-F12, ANL), ORCA 5.0 [12] (ccCA). На основе рассчитанных энтальпий и энтропии образования, а также теплоемкостей исследованных катионов (основной вклад в которые вносят колебательные статсуммы) были построены полиномы NASA, которые были включены в химико-кинетический механизм. Необходимые транспортные данные (параметры потенциалов Леннард-Джонса и т.п.) были предположены совпадающими с таковыми для нейтральных прекурсоров.

Для реакций ионов, взятых из астрохимических баз данных KIDA [13] и UMIST [14], были рассчитаны их энтальпии (ΔH_{react}^T):

$$\Delta H_{react}^T = \sum_i^{products} \Delta H_{f,T}(X_i) - \sum_j^{reactants} \Delta H_{f,T}(X_j)$$

Важно отметить, что бимолекулярные реакции катионов практически всегда являются безбарьерными, и поэтому входят в механизм с нулевой энергией активации и близким к столкновительному фактору предэкспонентом.

1. Karton A., Martin J.M.L. Explicitly correlated Wn theory: W1-F12 and W2-F12 // The Journal of Chemical Physics. 2012. Vol. 136, № 12. P. 124114.
2. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory // The Journal of Chemical Physics. 2007. Vol. 126, № 8. P. 084108.
3. DeYonker N.J., Cundari T.R., Wilson A.K. The correlation consistent composite approach (ccCA): An alternative to the Gaussian-n methods // Journal of Chemical Physics. American Institute of Physics, 2006. Vol. 124, № 11.
4. Montgomery J.A. et al. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies // The Journal of Chemical Physics. 1999. Vol. 110, № 6. P. 2822–2827.
5. Montgomery J. et al. A Complete Basis Set Model Chemistry. VII. Use of the Minimum Population Localization Method // The Journal of Chemical Physics. 2000. Vol. 112. P. 6532–6542.
6. Elliott S.N. et al. High-Accuracy Heats of Formation for Alkane Oxidation: From Small to Large via the Automated CBH-ANL Method // J Phys Chem A. 2023. Vol. 127, № 6. P. 1512–1531.
7. Rosenstock H.M. et al. Energetics of gaseous ions. American Chemical Society Washington, DC, 1977. Vol. 6.
8. Lias S.G. et al. Gas-phase ion and neutral thermochemistry // J. phys. chem. ref. data. Melville, NY: American Institute of Physics, 1988. Vol. 17. P. 1–861.

9. Bartmess J. E. Thermodynamics of the electron and the proton //The Journal of Physical Chemistry. 1994. Vol. 98. №. 25. P. 6420-6424.
10. Frisch M.J. et al. Gaussian 16.
11. Werner H.-J. et al. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package // WIREs Comput Mol Sci. 2012. Vol. 2. P. 242–253.
12. Neese F. et al. The ORCA quantum chemistry program package // The Journal of Chemical Physics. 2020. Vol. 152, № 22. P. 224108.
13. Wakelam V. et al. Kinetic database for astrochemistry //European Astronomical Society Publications Series, 2012. V. 58. P. 287-290.
14. Montgomery R. R. SRM NIST Standard Reference Materials Catalog, 2012. – 2011.

5.4. Полученные результаты

Термохимические данные для новых катионов были получены с помощью многоуровневых высокоточных квантовохимических процедур. Для расчётов были использованы многоуровневые методы: G4, CBS-QB3, CBS-4M, CBS-APNO, ccCA-CBS-1, ccCA-CBS-2, W1U, W1RO, W1BD, W1-F12, W2-F12, CBH-ANL0. Сначала рассмотрим основной катион, типичный для всех горючих в широком диапазоне стехиометрических коэффициентов: гидроксоний H_3O^+ . Высокоточные термохимические данные для данного катиона чрезвычайно важны, поскольку данный катион участвует во всех основных реакциях передачи протона на остальные катионы, что существенно влияет на механизм в целом.

Таблица 1. Энтальпия образования катиона гидроксония H_3O^+ при нормальных условиях $\Delta H_{f,298,15}^{\circ}$ в газовой фазе ($T=298,15$ К, $P=1$ атм.), рассчитанная различными многоуровневыми процедурами.

Метод	G4	CBS-QB3	CBS-4M	CBS-APNO	ccCA-CBS-1	ccCA-CBS-2
$\Delta H_{f,298,15}^{\circ}$	143.07	143.50	144.29	142.77	144.19	142.95
Метод	W1U	W1RO	W1BD	W1-F12	W2-F12	CBH-ANL0
$\Delta H_{f,298,15}^{\circ}$	142.39	142.42	142.42	144.07	143.83	142.53
Метод	Эксперимент					
$\Delta H_{f,298,15}^{\circ}$	143.0					

В таблице 6 приведены энтальпии образования H_3O^+ при нормальных условиях $\Delta H_{f,298,15}^{\circ}$ ($T = 298.15$ К, $P = 1$ атм.), рассчитанные различными многоуровневыми квантовохимическими процедурами. Как видно из таблицы 6, все методы дают приблизительно одинаковое значение $\Delta H_{f,298,15}^{\circ}$, с погрешностью ± 1 ккал/моль. Для сравнения в таблице 6 приведено наиболее надежное литературное значение $\Delta H_{f,298,15}^{\circ}$ для H_3O^+ из астрохимической базы данных KIDA [78]. Для дальнейшей верификации расчетных методов, каждый набор энтальпий образования H_3O^+ , рассчитанных различными процедурами, был использован в механизме ион-молекулярных реакций для топлив лёгких углеводородов C_xH_y [28]. Были рассчитаны пространственные профили концентрации H_3O^+ для стехиометрических пламен ДМЭ и этанола (рис. 14).

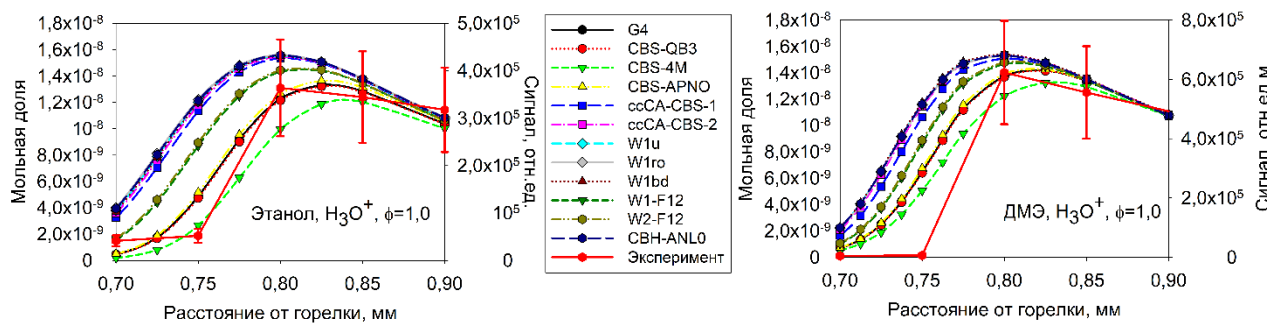


Рисунок 1. Сравнение пространственных профилей H_3O^+ в стехиометрическом пламени ДМЭ и этанола, с различной термохимией гидроксония (таблица 6) в химико-кинетическом механизме [28].

Как можно видеть из рис. 14, для пламён ДМЭ и этанола при использовании различных термохимических данных значение максимума мольной доли H_3O^+ меняется в пределах 10%, кроме того, положение максимума профиля сдвигается на 0,02 мм. Все эти величины лежат в пределах погрешности экспериментальных измерений.

Таблица 1. Значения энтальпии образования при нормальных условиях $\Delta H_{f,298,15}^0$ ($T=298,15$ К, $P=1$ атм.) для C_3H_3^+ , рассчитанные различными многоуровневыми процедурами.

Метод	G4	CBS-QB3	CBS-4M	CBS-APNO	ccCA-CBS-1	ccCA-CBS-2
$\Delta H_{f,298,15}^0$	256.39	258.80	255.71	257.14	258.74	256.41
Метод	W1U	W1RO	W1BD	W1-F12	W2-F12	CBH-ANL0
$\Delta H_{f,298,15}^0$	255.91	255.97	255.96	256.97	256.84	255.35
Метод	Эксперимент					
$\Delta H_{f,298,15}^0$	256 ± 2					

С увеличением количества атомов в катионах расхождение термохимических данных, полученных разными методами, будет увеличиваться. В таблице 7 приведены энтальпии образования катиона C_3H_3^+ присутствующего в богатых пламенах в высоких концентрациях, рассчитанные различными многоуровневыми процедурами. Несмотря на слегка более высокий разброс расчетных параметров, практически все они также лежат в пределах экспериментальной погрешности. Таким образом, в случае лёгких катионов (H_3O^+ , C_3H_3^+) выбор квантовохимического метода практически не влияет на термохимию основных интермедиатов кинетического механизма.

Использованный ранее для расчёта термохимии простых катионов углеводородов метод W2-F12 применим с достаточно высокой точностью и в случае кислородсодержащих катионов CH_3O^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$, $[\text{CH}_3\text{OCH}_3]\text{H}^+$, не включенных в литературные механизмы с участием ионов. Поскольку данные катионы присутствуют в высокой концентрации как в пламени этанола, так и ДМЭ, их высокоточная термохимия критически важна, поскольку определяет значение константы равновесия в реакциях переноса протона с H_3O^+ и HCO^+ . Для более сложных систем ошибки в определении термохимии могут вести к неверному описанию концентрационных профилей катионов, поскольку разница между их сродствами к протону не превышает 13 ккал/моль.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Высокоточные квантовохимические расчёты требуют значительных компьютерных ресурсов, поэтому использование многопроцессорных суперкомпьютеров ИВЦ НГУ с этой точки зрения является обязательным условием. Помимо этого, в работе применялось программное обеспечение, требующее официальной платной лицензии, такие как Gaussian и MOLPRO. Осуществление квантовохимических расчетов, результаты которых представлены выше, на персональных компьютерах фактически является невозможным.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Cherepanov A. V. et al. Toward improved ion chemistry in flames: revisiting $C_3H_3^+$ reaction pathways and mechanism validation against mass spectrometric measurements in non-sooting premixed flames of small aliphatic hydrocarbons //Combustion and Flame. – 2024. – Т. 262. – С. 113344. (Импакт-фактор: 4.4).